



Orijinal Araştırma / Original Research

## Bakır içeriği yüksek piritik bir altın konsantresinin basınç oksidasyonu

### *Pressure oxidation of a copper-rich pyritic gold concentrate*

Saleban Mohamed Muse<sup>a,\*</sup>, Ersin Yener Yazıcı<sup>a,\*\*</sup>, Oktay Celep<sup>a,\*\*\*</sup>, Hacı Deveci<sup>a,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup>Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher-Kömür Hazırlama ve Değerlendirme Anabilim Dalı, 61080, Trabzon, TÜRKİYE

Geliş-Received: 6 Mayıs – May 2021 Kabul • Accepted: 2 Ağustos – August 2021

Ö Z

Bu çalışmada, refrakter özellikte bakır içeriği yüksek (%0,3 Cu) bir piritik altın konsantresinin (62 g/t Au, 110 g/t Ag, %19,3 piritik S<sup>2-</sup>) siyanür liçi öncesi ön asit yıkama ve basınç oksidasyonu araştırılmıştır. Sıcaklık (180-220 °C), oksijen basıncı (pO<sub>2</sub>=5-10 bar), süre (0,5-2 saat) ve asit konsantrasyonu (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) parametrelerinin bakırın uzaklaştırılması, piritin oksidasyonu ve takip eden siyanür liçinde altın kazanımına etkileri incelenmiştir. Bu parametrelerin seviyeleri arttıkça altın kazanımları yükselmiştir. Siyanür liçinde en yüksek altın kazanımına (%97,4) ön asit yıkama (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sonrası 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 220 °C, 10 bar ve 1 saat koşullarında gerçekleştirilen basınç oksidasyonu işlemi ile ulaşılmıştır. Elde edilen sonuçlar, refrakter altın konsantresinin basınç oksidasyonu sonrasında siyanür liçinde yüksek altın kazanımlarına ulaşılabileceğini göstermiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Altın, Bakır, Pirit, Basınç oksidasyonu, Siyanür liçi

### A B S T R A C T

In this study, the acid pretreatment and pressure oxidation of a refractory copper-rich (0.3% Cu) pyritic gold concentrate (62 g/t Au, 110 g/t Ag, 19.3% pyritic S<sup>2-</sup>) prior to cyanide leaching was investigated. The effect of parameters i.e., temperature (180-220 °C), oxygen pressure (pO<sub>2</sub>=5-10 bar), retention time (0.5-2 h) and acid concentration (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) was examined on the removal of copper, pyritic sulphur oxidation and extraction of gold in the subsequent cyanide leaching. The increased levels of the parameters improved the gold extraction. The highest gold extraction (97.4%) in cyanide leaching was achieved by the pre-treatment of the concentrate i.e., acid washing (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) followed by pressure oxidation under the conditions of 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 220 °C, 10 bar and 1 h. The findings demonstrated that high gold recoveries in cyanide leaching can be achieved after pressure oxidation of the concentrate.

**Keywords:** Gold, Copper, Pyrite, Pressure oxidation, Cyanide leaching

### Giriş

Siyanür liçinde altının çözünmesi ilk kez 1783 yılında Scheele (İsviçre) tarafından tanımlanmış olup 1840-1850'lerde Elkington, Bagration, Elsner ve Faraday tarafından araştırmalar devam ettirilmiştir. Dünya'da cevherlerden altın kazanımında en yaygın

kullanılan yöntem siyanür liçidir (Celep, 2011; Habashi, 1999; Marsden ve House, 2006). Siyanür liçi, atmosferik koşullarda seyreltik sodyum ya da potasyum siyanür (≈1 gr/L) ile cevherlerdeki altının (ve gümüşün) hava/oksijen varlığında alkali koşullarda (pH 10,5-11) çözündürülmesi esasına dayanmaktadır. Siyanür liçinde oksijen (O<sub>2</sub>) varlığında altın Au<sup>+</sup> haline oksitlenmekte ve

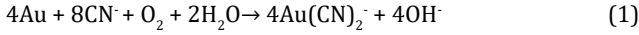
\* Sorumlu yazar / Corresponding author: oday\_200@hotmail.com • <https://orcid.org/0000-0002-1453-1932>

\*\* eyazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>

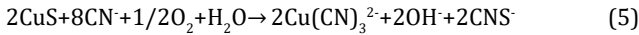
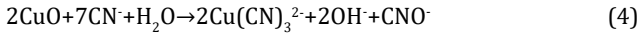
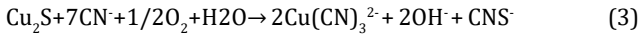
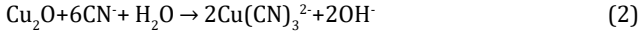
\*\*\* ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

\*\*\*\* hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

siyanür iyonları ile  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  anyonik kompleksleri oluşturarak Elsner denklemine (Eşitlik 1) göre çözünmektedir (Marsden ve House, 2006).



Altın cevherleri, tipik siyanür liçi koşullarında (250-500 mg/L  $\text{CN}^-$ ,  $d_{90}=75 \mu\text{m}$ , 24 sa.) elde edilen altın çözünme verimi göz önüne alınarak metalürjik açıdan iki sınıfa ayrılmaktadır. Siyanür liçinde altın verimi yüksek (>%90) ise cevher "serbest altın cevheri"; düşük (<%80) ise "refrakter altın cevheri" olarak sınıflandırılmaktadır (Haque, 1987; La Brooy vd., 1994). Refrakterlik nedenleri arasında altının sülfürlü veya diğer mineraller içinde kapanım halinde bulunması, cevherin adsorptivite/absorptivite madde (organik/inorganik karbon gibi) içermesi ve yavaş çözünen (veya çözünmeyen) altın mineralleri/alaşımaları şeklinde bulunması sayılmaktadır (Afenya, 1991; Celep ve Alp, 2008; Celep vd., 2010; Nyafor ve Egiebor, 1992). Refrakterliğin sebeplerinden biri de cevherde aşırı siyanür tüketimine neden olan minerallerin bulunmasıdır. Çoğu oksitli ve sülfürlü bakır minerallerinin siyanür çözeltilerindeki çözünürlüğü yüksektir (Eşitlik 2-5). Bu minerallerin çözünmesi sonucunda oluşan bakır siyanür bileşiklerini siyanür tüketimini artırarak işletme maliyetini ve aynı zamanda da altın liç verimlerini olumsuz yönde etkilemektedir (Fleming, 2011; Sceresini ve Breuer, 2016).

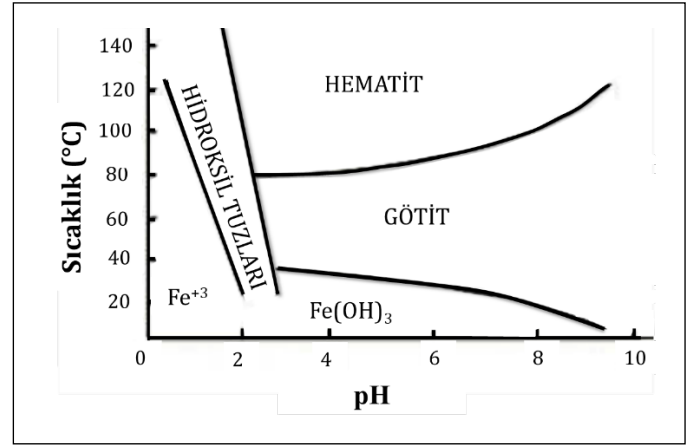


Siyanür liçinde tipik reaktif tüketimi 0,25-2 kg/t NaCN olmasına rağmen, bakır mineralleri içeren cevherlerde 30-51,5 kg/t'a kadar yükselebilmektedir (Muir, 2011; Sceresini ve Breuer, 2016). Genel olarak, bakır içeriği %0,5'in üzerinde olan altın cevherlerinin ekonomik olarak değerlendirilmesinin uygun olmadığı kabul edilmektedir (Msumange vd., 2020; Muir, 2011). Bu tür cevherlerin siyanür liçinde yüksek altın kazanımlarına ulaşabilmek için ön işlem olarak flotasyon, ön asit/alkali liçi veya alternatif reaktif sistemlerinin (tiyosülfat liçi, amonyaklı siyanür liçi gibi) kullanılması önerilmektedir (Ahlatcı (a) vd., 2017; Ahlatcı (b) vd., 2018; Bas (a) vd., 2012; Bas (b) vd., 2015; Yazıcı vd., 2015). Ayrıca, günümüzde endüstriyel ölçekte yüksek siyanür konsantrasyonunda ( $\text{CN}^-:\text{Cu}>4$ ) liç sonrası siyanürün geri kazanımı (ve bakırın yan ürün olarak elde edilmesi) amacıyla SART prosesi de uygulanmaktadır (Estay, 2018; Ford vd., 2008).

Refrakterliğin temel nedenleri arasında altın tanelerinin gang mineralleri (pirit/arsenopirit, kuvars vd.) içinde çok ince ve kapanım halinde bulunması ve bunun sonucunda altının siyanür çözeltili ile temas etmemesi yer almaktadır. (Celep ve Alp, 2008; Celep vd., 2015). Pirit ve arsenopirit içeren altın cevherlerinin/konsantrelerinin dünya altın rezervlerindeki yüksek payı (%30) göz önüne alındığında bu mineraller ile ilişkili olan refrakter altın cevherlerinin değerlendirilmesinin önemi ortaya çıkmaktadır (Bogorodsky vd., 2010). Bu tür refrakter cevherlerin siyanür liçinde yüksek altın kazanımlarına ulaşabilmek için liç işleminden önce uygun bir ön işlem uygulanması gerekmektedir. Ön işlem olarak fiziksel (ince öğütme), kimyasal (elektrokimyasal, Redox/Nitrox prosesleri, Artech/Cashman Prosesi, Activox Prosesi), ısıl işlem (kavurma, piroliz), basınç oksidasyonu ve biyooksidasyon önerilmektedir. Bu yöntemler arasında endüstriyel ölçekte uygulananlar ince öğütme, kavurma, basınç oksidasyonu ve biyooksidasyondur (La Brooy vd., 1994; Hadi vd., 2015). Bu yöntemler içerisinde en yaygın (%50) uygulanan yöntem basınç oksidasyonudur (Marsden ve House, 2006). Basınç oksidasyonu yüksek ilk yatırım/işletme maliyetlerine rağmen yüksek etkinliği nedeniyle tercih edilmektedir (Habashi, 1999; Thomas, 2005).

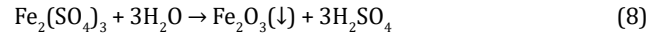
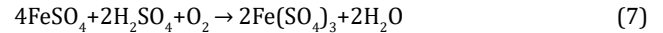
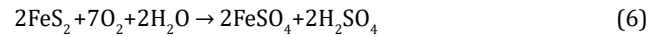
Basınç oksidasyonunda oksitleyici olarak genellikle saf oksijen kullanılmaktadır. Basınç oksidasyonunda tepkime hızı, oksijenin mineral yüzeyine taşınması ile kontrol edilmektedir. Oksidasyon hızını etkileyen başlıca parametreler arasında sıcaklık ve asit konsantrasyonu gelmektedir. Basınç oksidasyonu alkali veya asidik ortamda gerçekleştirilmektedir (Thomas, 2005). Alkali basınç oksidasyonu asit tüketen karbonatlı refrakter cevherler için tercih edilmektedir (Akçıl ve Çiftçi, 2009). Asidik basınç oksidasyonu tipik olarak 180-225 °C sıcaklık aralığında ve 0,5-3 saat oksidasyon süresinde 4-5 bölmeli otoklavlarda gerçekleştirilmektedir (Berezowsky ve Weir, 1989; La Brooy vd. 1994; Long, 2000).

Otoklavda pirit ve arsenopirit, başlangıçta ferrik demir, arsenat ve sülfat iyonlarına oksitlenmekte ve sonrasında ortam koşullarına göre hematit, jarosit ve diğer demir bileşiklerinde çökelebilmektedir (Berezowsky, 1986; La Brooy vd., 1994). pH ve sıcaklığa bağlı olarak oluşan demir(III) bileşikleri ve kararlılık alanları Şekil 1'de sunulmuştur.

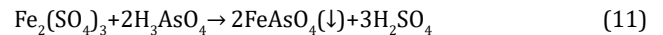
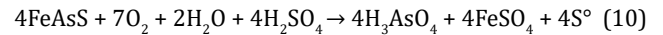
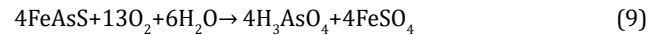


Şekil 1. pH ve sıcaklığa bağlı olarak oluşan ferrik demir bileşiklerinin kararlılık alanları (Babcan, 1971)

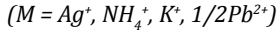
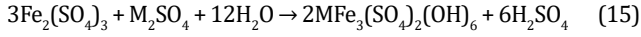
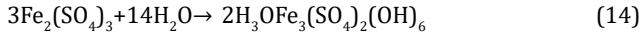
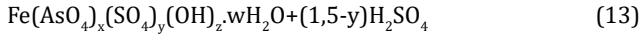
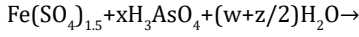
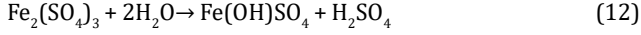
Asidik ortamda oksijen varlığında pirit için meydana gelen başlıca tepkimeler Eşitlik 6-8'de gösterilmektedir (Rusanen vd., 2013):



Arsenopiritin oksitlenmesi ve demir(III)-arsenat oluşumu Eşitlik 9-11 ile ifade edilmektedir (Rusanen vd., 2013; Nan, vd., 2013):



Basınç oksidasyonunda demirin hematit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ve ferrik arsenat ( $\text{FeAsO}_4$ ) olarak çökmesi tercih edilmektedir. Bu bileşiklerin kararlılığı yüksek olduğu için çevresel açıdan daha az risk oluşturmaktadır. Ayrıca, gözenekli yapıları nedeniyle oksidasyonu takiben siyanür liçinde altın kazanımını olumsuz etkilememekte ve kolay çökelmeleri nedeniyle de tükürme/filtrasyon süreçlerini kolaylaştırmaktadır (Fleming, 2010; Thomas, 2005). Ancak, çalışma koşullarına bağlı olarak bazik demir sülfat (Eşitlik 12), bazik demir arsenat sülfat (Eşitlik 13) veya farklı jarosit türleri (Eşitlik 14-15) oluşabilmektedir. Bazik demir sülfat, siyanür liçinde kireç tüketimini arttırmaktadır (Fleming, 2010; Strauss vd., 2017).



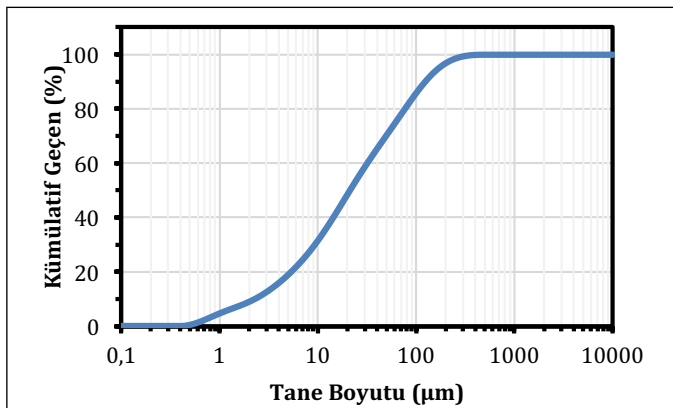
Literatürde altın/gümüş cevherlerinin veya konsantrelerinin siyanür liçi öncesi basınç oksidasyonuna yönelik farklı çalışmalar bulunmaktadır (Gudyanga vd., 1999; Guzman vd., 2018; Rusanen vd., 2013; Strauss, 2015). Bununla beraber, hem bakır içeriğinin hem piritik kükürt içeriğinin yüksek olmasına bağlı olarak "çift yönlü refrakter" özellikte olan bakırlı altın/gümüş cevherlerinin/konsantrelerinin basınç oksidasyonunu araştıran çalışma sayısı nispeten sınırlıdır.

Bu çalışmada, bakır içeriği yüksek bir piritik altın konsantresinin (62 g/t Au, 110 g/t Ag, %0,30 Cu) asidik basınç oksidasyonu ve takip eden siyanür liçinde altın/gümüş kazanımına etkisi araştırılmıştır. Basınç oksidasyonu (BO) testlerinde asit konsantrasyonu (20-50 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), sıcaklık (180-220 °C), süre (0,5-2 saat) ve kısmi oksijen basıncının ( $p_{\text{O}_2}$ =5-10 bar) bakır uzaklaştırılması ve piritik kükürt oksidasyonuna etkileri incelenmiştir. BO atıkları siyanür liçine tabi tutularak altın (ve gümüş) kazanımları takip edilmiştir.

## 1. Malzeme ve Yöntem

Testlerde kullanılan flotasyon konsantresi, numune azaltma yöntemleri ile miktarı 1 kg'a indirilen malzeme otomatik döner numune bölücü (Fritsch; Rotary Sample Divider Laborette 27) yardımıyla ~100 g miktarına azaltılmıştır. Tane boyut dağılımı Malvern Mastersizer Hydro 2000MU cihazında gerçekleştirilmiştir (Şekil 2). Konsantrenin %80'inin geçtiği tane boyutu ( $d_{80}$ ) 79 µm olarak belirlenmiştir.

Konsantrenin ( $d_{80}$ =79 µm) direkt siyanür liçinde (2 g/L NaCN, katı oranı: %25 ağırlık/hacim, hava akış debisi: 1,5 L/dk, 20±3 °C, pH 10,5-11), 24 saat sonunda altının %74,4'ü ve gümüşün %76,3'ü kazanılmıştır. Aynı sürede bakırın %47,1'i çözülmüştür (Muse, 2019). Elde edilen nispeten düşük (<%80) altın verimi konsantrenin refrakter özellikte olduğunu göstermektedir.

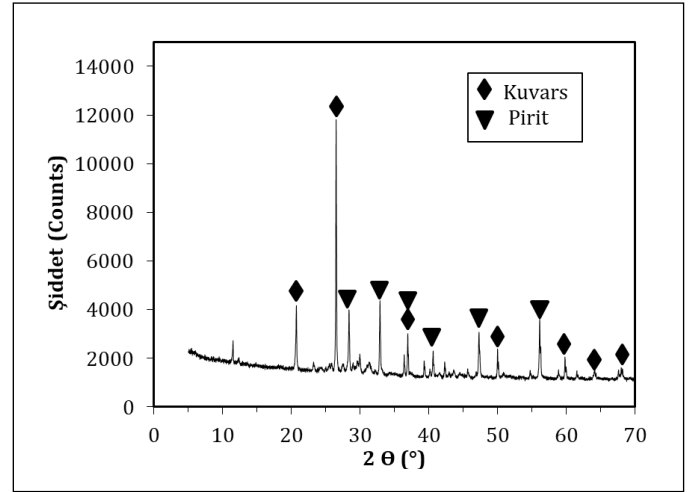


Şekil 2. Konsantrenin tane boyut dağılımı

Testlerde kullanılan malzemenin kimyasal analizi uluslararası akredite bir analiz laboratuvarında (Acme Analytical Laboratories Ltd.) yapılmıştır (Çizelge 1). XRD analizleri, Cu-K $_{\alpha 1}$  radyasyonu ( $\lambda$ =1,54059 Å) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, 2-θ için 5-70° tarama aralığında ve 6°/dk. tarama hızında (0,005 aralık) gerçekleştirilmiştir. Konsantrede kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) ve pirit ( $\text{FeS}_2$ ) pikleri tespit edilmiştir (Şekil 3).

Çizelge 1. Konsantrenin kimyasal analizi

Bileşik	İçerik (%)	Element	Tenör (g/t)
$\text{SiO}_2$	32,64	Au	62
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2,57	Ag	110
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	26,55	Ba	89
CaO	3,49	Cu	3037
MgO	0,46	Zn	68935
$\text{Na}_2\text{O}$	0,03	Pb	2670
$\text{K}_2\text{O}$	0,67	Hg	1,2
$\text{TiO}_2$	0,13	Sr	42,9
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,05	Sb	62,7
MnO	7,0	Ni	159
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0,007	V	26
Piritik kükürt ( $\text{S}^{2-}$ )	19,3	Zr	25,2
Toplam C	0,9	Cd	110,5
LOI	19,7	Ga	12,9
Toplam	94,72	Co	48,9



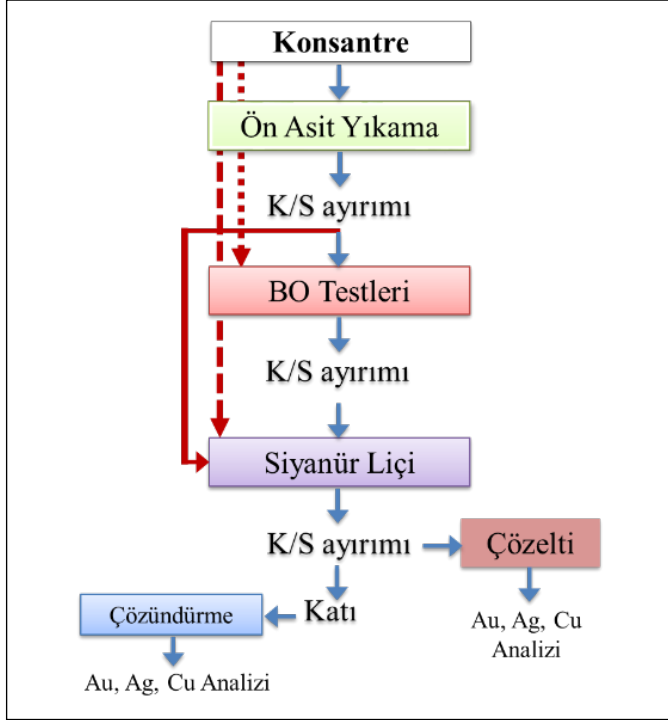
Şekil 3. Malzemenin XRD analizi

### 1.1. Basınç oksidasyonu (BO) testleri

Deneylerde uygulanan prosedür Şekil 4'te sunulmuştur. Herhangi bir ön işlem olmadan BO testleri yapılmıştır. BO öncesi asit yıkamanın (50 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 2 saat, %25 ağırlık/hacim) yapıldığı testlerde işlem tamamlandıktan sonra atık kısım kurutulmuş ve otoklava beslenmiştir. Bu testler siyanür liçi testlerinin uygulandığı mekanik karıştırma sistemde gerçekleştirilmiştir.

BO testleri titanyum alaşım 1 L hacimli otoklavda (AMAR) gerçekleştirilmiştir. Testlerde katı oranı (%15 ağırlık/hacim: 120 g katı + 680 mL çözelti) ve karıştırma hızı (600 dev./dk.) sabit tutulmuştur. Reaktör içindeki sıcaklık istenilen seviyeye geldikten sonra oksijen tankından gaz transferiyle birlikte karıştırma işlemi ve test süresi başlatılmıştır. Gerçekleştirilen testlerin koşulları Çizelge 2'de sunulmuştur. BO sonrası reaktörü soğutmak için ceket sisteminden musluk suyu verilerek reaktör içindeki sıcaklığın oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir. Daha sonra basınçlı filtre yardı-

myla katı/sıvı ayrımı gerçekleştirilmiştir. Filtrasyon sonrası elde edilen berrak liç çözeltisinden atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS; Perkin Elmer AAnalyst 400) ile metal (Cu, Fe) tayinleri gerçekleştirilmiştir. Katı kısım etüde (105 °C, 1 saat) kurutulmuş ve 5 g temsili numune alınarak ısıtıcı üzerinde (250 °C) kral suyu (1 HNO<sub>3</sub>:3 HCl) ile çözündürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında AAS cihazı kullanılarak metal içeriği (Au, Ag ve Cu) analiz edilmiştir. Ayrıca, katı kısımdan alınan numunelerin piritin oksitlenme oranını belirlemek amacıyla piritik kükürt analizi akredite bir laboratuvarında (ARGETEST, Ankara) yaptırılmıştır. Numune alma işlemlerinden sonra kalan BO ürünü olan katı kısım siyanür liçine tabi tutulmuştur.



Şekil 4. Çalışmada uygulanan işlem akışı

Çizelge 2. Basınç oksidasyonu testleri ve koşulları (Katı oranı: %15 ağırlık/hacim, 600 dev./dk.)

Test No	Ön Yıkama Asit Kons. (g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	BO Koşulları				
		Asit kons. (g/L H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Katı oranı (%)	Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)	Oksijen basıncı (bar)
1	-	20	15	200	1	10
2	-	50	15	200	1	10
3	50	50	15	200	1	10
4	50	50	15	200	2	10
5	50	50	15	200	1	5
6	50	50	15	200	0,5	10
7	50	50	15	200	1	10
8	50	50	15	180	1	10
9	50	50	15	220	1	10

## 1.2. Siyanür Liçi Testleri

Basınç oksidasyonu sonrası elde edilen katı kısım, altın kazanımı için siyanür liçine tabi tutulmuştur. Deneyler girdap önleyiciye sahip 1 L hacimli borosilikat cam beherlerde yapılmıştır. Karıştırma işlemi, dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı ve paslanmaz çelikten imal edilmiş PTFE (Politetrafloroetilen) kaplı, 45° eğiminde ve 4 kanatlı pervaneler kullanılmıştır. Karıştırma saat yönünde olup, pervanelerin kanatları pulpü aşağıya doğru pompalamaktadır. Deneylerde karıştırma hızı (600 dev./dk.) sabit tutulmuştur. Siyanür liçi testlerinde uygulanan koşullar Çizelge 3'te sunulmuştur.

Çizelge 3. Siyanür liçi koşulları

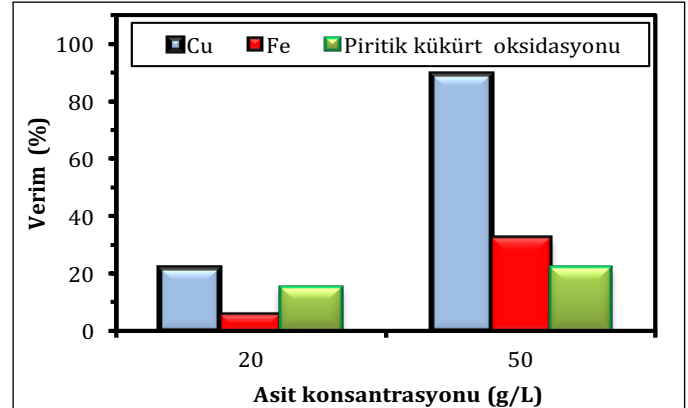
Parametre	Birim	Değer
Katı oranı	% (ağ./hacim)	25
NaCN	g/L	2
pH	-	10,5-11
Hava akış debisi	L/dk	1,5
Liç süresi	Saat	24
Karıştırma hızı	dev./dk.	600
Sıcaklık	°C	20±3

Liç işlemi boyunca belirli sürelerde (0,5-1-2-4-8-24 saat) alınan örnekler 4000 dev./dk. hızda 6 dk. santrifüj edildikten (NÜVE NF400) sonra berrak kısımdan AAS ile metal analizleri (Au, Ag, Cu) yapılmıştır. Gümüş nitrat (AgNO<sub>3</sub>) titrasyonu (*p*-dimetilaminobenzal-rodanin indikatörlü) ile serbest siyanür tayini yapılarak siyanür tüketimi hesaplanmış ve tükenen miktar kadar serbest siyanür ilave edilmiştir. Deneyler sırasında pH değişimleri pH-metre (Thermo Orion 5 Star) ile kontrol edilmiş ve gereken durumlarda kireç ilavesiyle pH 10,5-11'de kontrol edilmiştir.

## 2. Bulgular ve Tartışma

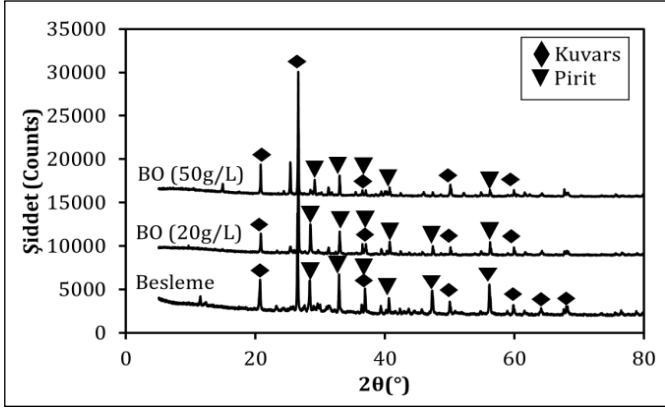
### 2.1. Asit Konsantrasyonunun Etkisi

Basınç oksidasyonu işleminde ön asit yıkama işlemi (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) uygulanmadan veya uygulandıktan sonra farklı asit konsantrasyonunda (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) BO testleri yapılmıştır. Ön asit işlemi uygulanmadan yapılan BO testlerinde düşük asit konsantrasyonunda (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sınırlı bir piritik kükürt oksidasyonu (%15) elde edilmiştir (Şekil 5). Yüksek asit konsantrasyonunda (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ise piritik kükürt oksidasyonu %7 artarak %22'e yükselmiştir (Şekil 5). Asit konsantrasyonundaki artış ile beraber XRD analizinde gözlenen pirit piklerinin şiddetindeki azalma kükürt oksidasyonundaki artışı doğrulamaktadır (Şekil 6).



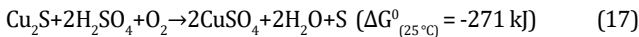
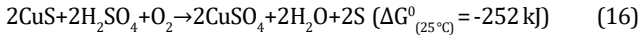
Şekil 5. BO işleminde asit konsantrasyonunun piritik kükürt oksidasyonuna ve bakır çözünmesine etkisi (pO<sub>2</sub>: 10 bar, katı oranı: %15, 1 saat)



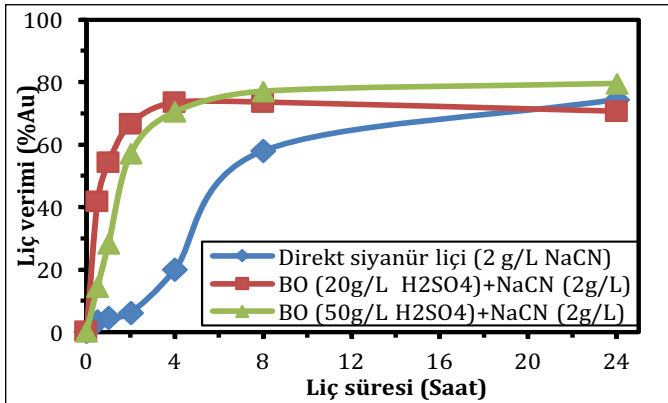


**Şekil 6.** Farklı asit konsantrasyonlarında (20-50 g/L  $H_2SO_4$ ) basınç oksidasyonu sonrası atıkların XRD analizi

Düşük asit konsantrasyonunda (20 g/L  $H_2SO_4$ ), bakırın ve demirin sırasıyla %21,8 ve %5,89'u çözülmüştür. Asit konsantrasyonundaki artış ile bakır çözünmesi önemli seviyede artarak %89,2'ye ve demir çözünmesi %32,4'e yükselmiştir (Şekil 5). Kal-kopirit ve ikincil bakır mineralleri ( $Cu_2S$ ,  $CuS$  gibi) oksitleyici varlığında Eşitlik 16-18'e göre çözülmektedir (HSC Chemistry, 2011).

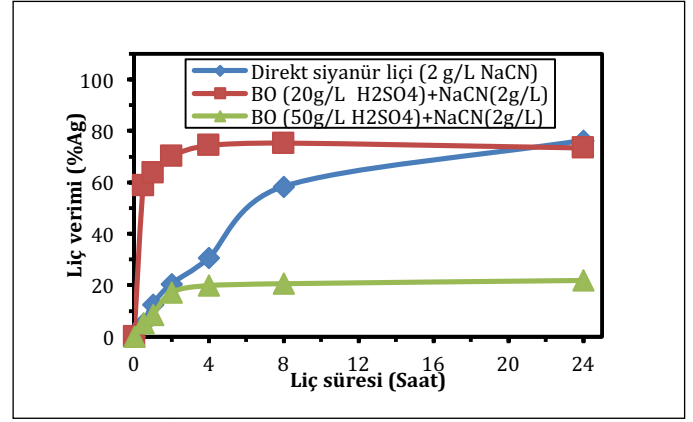


Farklı asit konsantrasyonlarında (20-50 g/L  $H_2SO_4$ ) yapılan BO testleri sonrası katı atıklar siyanür liçine tabi tutulmuştur. BO sonrası siyanür liç testlerinde direkt siyanür liçine göre daha yüksek altın çözünme kinetikleri izlenmiştir (Şekil 7). Direkt siyanür liçinde ilk 0,5 saat içinde altının %3,53'ü çözünmesine karşın 20 g/L  $H_2SO_4$  koşulunda BO sonrası siyanür liçinde aynı sürede altın verimi %41,8'lere ulaşmıştır. Benzer artış gümüş ve bakır çözümleri için de gözlenmiştir. Diğer taraftan, BO işleminde asit konsantrasyonu 20 g/L'den 50 g/L  $H_2SO_4$ 'e yükseltildiğinde, takip eden siyanür liçinde gümüş kazanımında önemli bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 8). Direkt siyanür liçinde 24 saat sonunda gümüş verimi %76,3 iken 50 g/L  $H_2SO_4$  BO sonrası liçte %22,0 Ag verimi elde edilmiştir (Şekil 8).



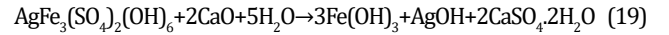
**Şekil 7.** BO sonrası siyanür liçinde altın çözünme kinetiği (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk.,  $20 \pm 3^\circ C$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11)

Gümüş çözünmesindeki bu düşüş, otoklavda yüksek asidik koşullarda gümüşün, ferrik sülfatın hidrolizi ile arjentojarosit formunda ( $AgFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) demir ile birlikte çökmesine bağlanabilir (Eşitlik 15) (Şekil 1). BO sırasında gümüşün arjentojarosit halinde çöktüğü farklı araştırmacılar tarafından bildirilmiştir (Berezowsky ve Weir, 1984; Cardenas vd., 2018; Fleming, 2010; Gudyanga vd., 1999; Parkinson vd., 2014; Thompson vd., 1994).

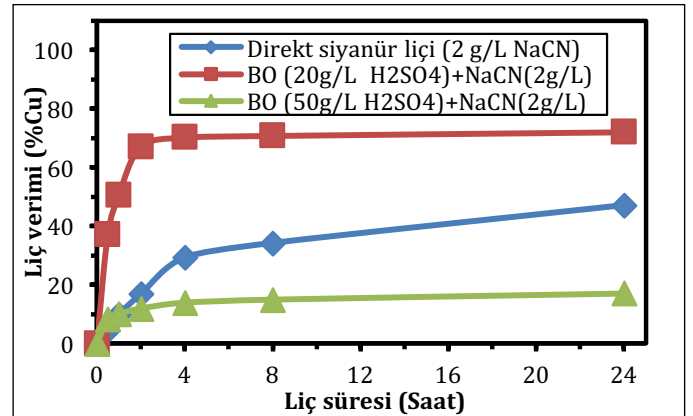


**Şekil 8.** BO sonrası siyanür liçinde gümüş çözünme kinetiği (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk.,  $20 \pm 3^\circ C$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11)

Arjentojarositin yüksek kararlılığı nedeniyle siyanür liçinde düşük gümüş verimleri (<%5) elde edilmektedir (Chan vd., 2015; Fleming, 2010; Gudyanga vd., 1999; Thompson vd., 1994). Arjentojarosit oluşumunu engellemek amacıyla BO işlemi iyodür varlığında yapılarak gümüşün  $AgI$  haline dönüştürülebilme ve böylece siyanür liçinde yüksek gümüş kazanımlarına ulaşılabilir (Van Weert ve Tuinman, 1993). Alternatif olarak, siyanür liçi öncesinde sıcak-kireç (lime-boil) ön işlemi ( $85-90^\circ C$ ) yardımıyla jarositler bozundurulmuş gümüş kazanımı artırılabilir (Eşitlik 19) (Chan vd., 2015; Thomas, 2005).

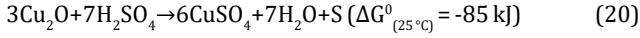


Gümüş çözünmesinde elde edilen durumun (Şekil 8) benzeri bakır için de gözlenmiştir (Şekil 9). Direkt liçte 24 saat sonunda %47,1 Cu çözünmesine karşın 20 g/L  $H_2SO_4$  koşulundaki BO sonrası bu seviye %72,1'e yükselmiştir. Bu durum, BO sonrası kısmen oksitlenen sülfürlü bakır minerallerinin siyanür liçinde daha kolay çözümlerine bağlanabilir. 50 g/L  $H_2SO_4$  koşulundaki BO sonrası siyanür liçinde bakır çözünmesi %17,1 ile sınırlı kalmıştır (Şekil 9). Bu durum, bakırın büyük oranda (%89,2) BO işlemi sırasında çözünerek uzaklaştırılmış olmasına (Şekil 5) bağlanabilir. Ayrıca, yüksek asit konsantrasyonlarında gerçekleşen BO'da jarosit oluşumu artma eğilimindedir. Çözeltideki bakırın bir kısmı jarosit ile birlikte çökebilir. Jarositin siyanür çözeltilerindeki çözünürlüğü düşük olduğu için siyanür liçinde bakır çözünmesinin düşük olması buna bağlanabilir. Birçok araştırmacı (Dutrizac ve Dinardo, 1983; Javed, 2017; Yazici vd., 2014), metal iyonlarının ( $Pb^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  vb.) jarosit yapısına girerek demir ile birlikte çöktüğünü bildirmiştir. BO sonrası siyanür tüketimlerinde direkt siyanür liçine göre düşüş (56 kg/t'dan 33-47 kg/t'a) gözlenmiştir (Çizelge 4).

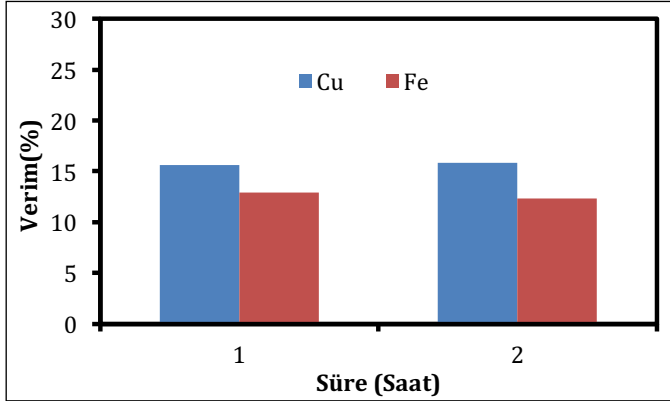


**Şekil 9.** BO sonrası siyanür liçinde bakır çözünme kinetiği (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk.,  $20 \pm 3^\circ C$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11)

BO işleminde asit konsantrasyonunun etkisi atmosferik koşullarda ön asit yıkama işlemi (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) uygulandıktan sonra da test edilmiştir. Ön asit yıkamanın temel hedeflerinden birisi de BO işlemini olumsuz yönde etkileyen CO<sub>2</sub> oluşumunu engellemek için BO öncesinde karbonatları uzaklaştırmaktır. Bu işlem esnasında kolay çözünen oksitli/karbonatlı bakır mineralleri de (Cu<sub>2</sub>O, CuO gibi) çözünebilmektedir (Eşitlik 20-21).

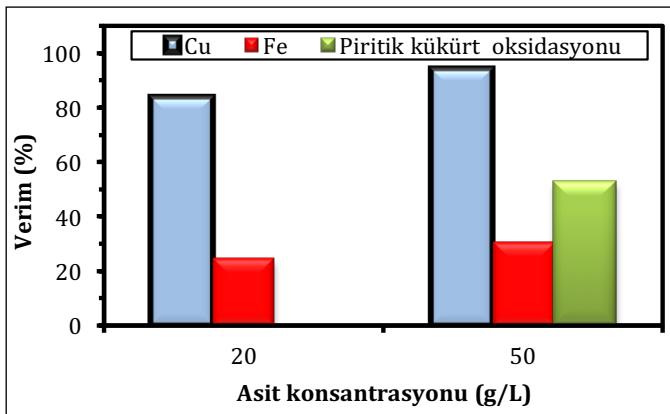


Ön yıkama işleminde (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 1 saatte bakırın %15,6'sı ve demirin %12,9'u çözülmüştür (Şekil 10). Sürenin 2 saate çıkarılması bir artış sağlamamıştır (Şekil 10).



Şekil 10. Ön asit yıkama işleminde bakır ve demirin çözünme verimleri (Katı oranı: %15, karıştırma hızı: 600 dev./dk., 25 °C)

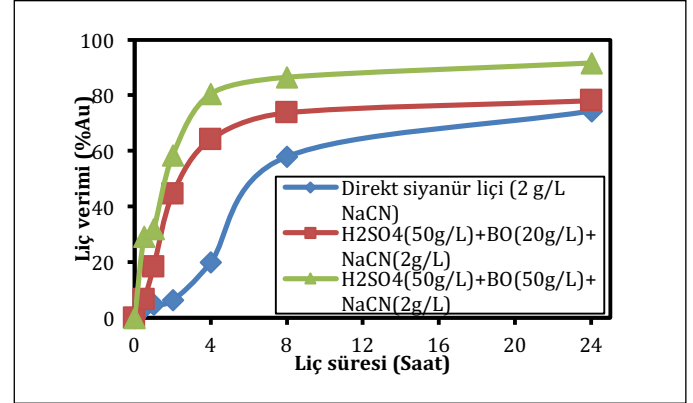
Ön asit yıkama sonrası BO işleminde (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) asit konsantrasyonu artırıldığında bakır ve demir çözünme verimi de artmıştır. Düşük asit konsantrasyonundaki (20 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) BO testinde bakırın %83,8'si ve demirin %24,7'si çözülmüştür (Şekil 11). Asit konsantrasyonu 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'e artırıldığında bakır çözünmesi %93,5'e ulaşmıştır (Şekil 11). Aynı testte demirin %30,7'si çözülmüştür. Kümülatif olarak, ön asit yıkama (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve BO (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sonrası bakırın büyük kısmı (%86,3-94,5) siyanür liçi öncesi uzaklaştırılmıştır.



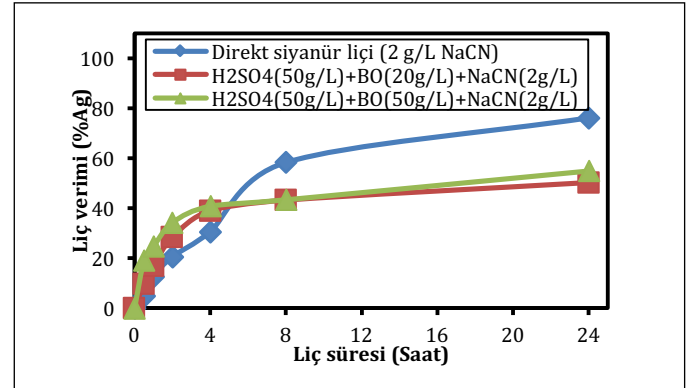
Şekil 11. Ön asit yıkama sonrası BO işleminde asit konsantrasyonunun (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) bakır/demir çözünme verimine etkisi; (Süre: 1 saat, pO<sub>2</sub>: 10 bar, katı oranı: %15, karıştırma hızı: 600 dev./dk., 200 °C) (Sadece 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> BO atığında kükürt oksidasyonu analiz edilmiştir)

Ön asit yıkama ve BO sonrası direkt siyanür liçine göre daha hızlı liç kinetikleri ve yüksek liç verimleri elde edilmiştir (Şekil 12). Ayrıca, ön asit yıkama işlemi uygulandığında daha yüksek altın kazanımları elde edilmiştir. Örneğin, ön yıkama işlemi olmadan BO (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + CN liçi sonunda %82,9 Au verimi elde edilirken (Şekil 7) ön yıkama işlemi uygulandığında Au kazanımı %91,5'e

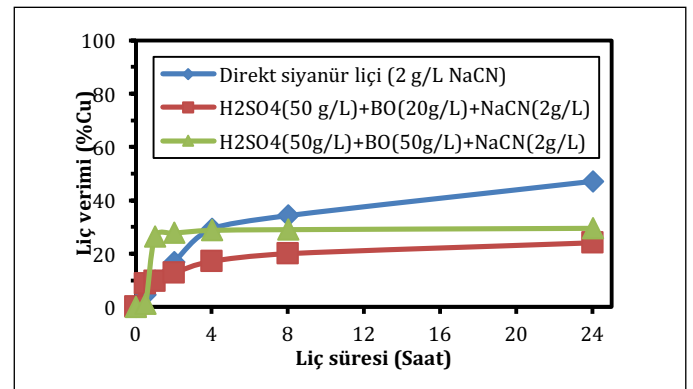
yükselmiştir (Şekil 12). Bu durum, otoklavda kükürt oksidasyonundaki artışa bağlanmaktadır. Ön işlem olmadığında BO (50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) işleminde piritik kükürt oksidasyonu %22 iken (Şekil 5) ön işlem varlığında bu, 2,4 kat artarak %53'e ulaşmıştır (Şekil 11). Bu nedenle, diğer BO testleri öncesinde de ön asit yıkama işlemi gerçekleştirilmiştir. Gümüş çözünmesinde direkt siyanür liçine göre ön yıkama ve BO sonrası liç verimlerinde düşüş gözlenmiştir (Şekil 13). Benzer bir durum bakır için de gözlenmiştir (Şekil 14). Ancak, bakırın büyük kısmı zaten ön asit yıkama ve BO işleminde (%86,3-94,5) çözülmüştür. Siyanür liçinde çözünmeyen bakırın kalkopirit minerali halinde bulunduğu öngörülmektedir.



Şekil 12. BO'da asit konsantrasyonunun takip eden siyanür liçinde altının çözünme kinetiğine etkisi (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., 20±3 °C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)



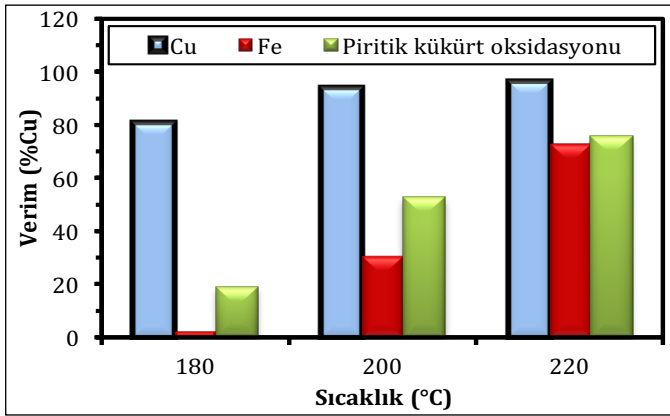
Şekil 13. BO'da asit konsantrasyonunun takip eden siyanür liçinde gümüşün çözünme kinetiğine etkisi (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., 20±3 °C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)



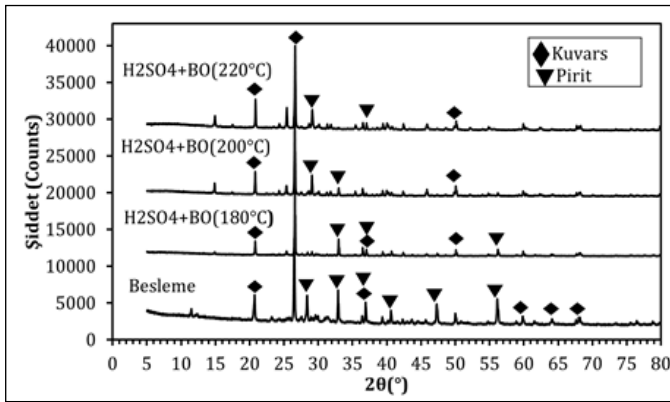
Şekil 14. BO'da asit konsantrasyonunun takip eden siyanür liçinde bakırın çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3 °C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)

## 2.2. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın (180-220 °C) artmasıyla birlikte piritik kükürt oksitlenmesi artmıştır (Şekil 15). Buna bağlı olarak, XRD analizlerinde de pirit piklerinin şiddetinin sıcaklığın artışı ile azaldığı gözlenmiştir (Şekil 16). Sıcaklığın sülfür oksidasyonu üzerinde önemli bir etkisi olduğu bilinmektedir. Sülfürlerin ( $S^{2-}$  ve  $S^0$ ) tam oksidasyonu için otoklavda sıcaklığın yüksek (>160-175 °C) olması gerekmektedir (Eşitlik 22). İdeal sıcaklık aralığı 180-225 °C olarak ifade edilmektedir (Long, 2000). Oksitlenmeyen elementel sülfür ( $S^0$ ) (Eşitlik 23-24) BO sırasında tanelerin yüzeyini kaplayarak piritin tam oksitlenmesini engellemekte ya da yavaşlatmaktadır (Gudyanga vd., 1999; Thomas, 2005). Bu çalışmada, düşük sıcaklıklarda piritik kükürt oksitlenmesinin azalması (Şekil 15) bu duruma bağlanabilir.



Şekil 15. Sıcaklığın bakır/ demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L  $H_2SO_4$ , Süre: 1 saat,  $pO_2$ : 10 bar, katı oranı: %15)

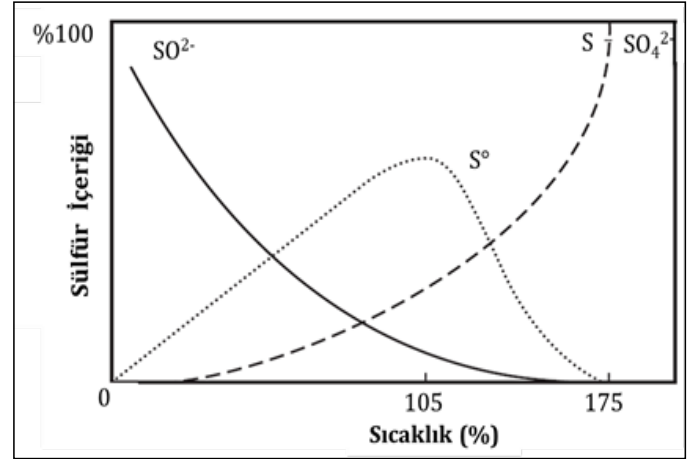


Şekil 16. Farklı sıcaklıklarda basınç oksidasyonu sonrası atıkların XRD analizi

Literatürde de benzer bulgular elde edilmiştir. Rusanen vd. (2013), refrakter bir piritik-arsenopiritik altın konsantrasyonunun (%19,5 S) basınç oksidasyonunda sıcaklığın (165-225 °C), artmasıyla birlikte sülfür oksidasyonunun yükseldiğini bildirmiştir. Strauss (2015), bir flotasyon konsantrasyonunun (6,63 g/t Au, %8,34  $S^2$ ) basınç oksidasyonunda sıcaklığın (170-230 °C) sülfür oksitlenmesini arttırdığını bildirmiştir. Bir başka çalışmada, Gudyanga vd. (1999), refrakter bir altın cevherinin (12,5 g/t Au, 80 g/t Ag, %25,5 Fe, %22,2 S) basınç oksidasyonu sonrası siyanür liçi ile altın/gümüş kazanımını incelemiştir. Araştırmacılar, oksidasyon sıcaklığındaki artışın sülfür oksidasyonu ve sonrasında altın kaza-

nımına önemli bir olumlu etkisinin olduğunu belirlemişlerdir.

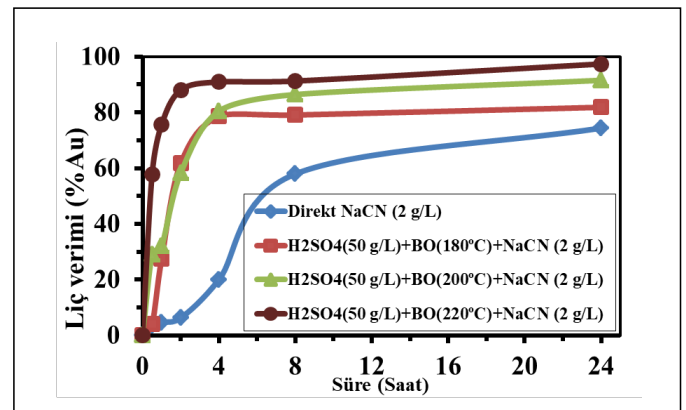
Bakırın %80,6'sı ve demirin %2,41'i 180 °C'de yapılan BO testinde çözülmüştür (Şekil 15). Sıcaklığın artırılmasıyla metal çözümlerinde artış gözlenmiştir. En yüksek sıcaklıkta (220 °C) bakırın %95,9'si ve demirin %72,6'si çözülmüştür (Şekil 15).



Şekil 17. Otoklavda sülfürlerin sıcaklığa bağlı oksidasyon derecesi (pH 3, sülfirik asit-sülfür-oksijen sistemi) (Thomas and Pearson, 2016)

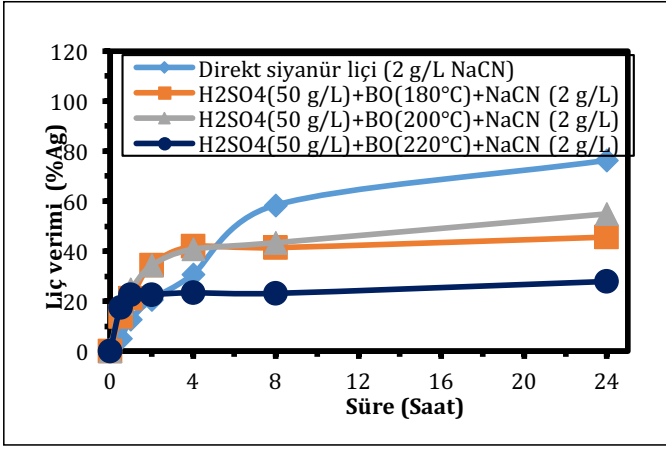
En düşük sıcaklıkta (180 °C) yapılan BO sonrası siyanür liçinde 24 saat sonunda %81,8 altın verimi elde edilmiştir (Şekil 18). Düşük piritik kükürt oksitlenme oranına (%19) bağlı olarak siyanür liçinde altın kazanımı %81,8 ile sınırlı kalmıştır. Oksitlenme oranındaki artışa (%19'dan %76'ya) bağlı olarak yüksek sıcaklıklarda altın verimi artarak 220 °C'de BO sonrası siyanür liçinde %97,4 Au kazanımına (24 sa.) ulaşmıştır (Şekil 18). BO'daki sıcaklık artışına bağlı olarak siyanür liçinde de daha düşük reaktif tüketimleri elde edilmiştir (180 °C'de BO sonrası 38 kg/t iken 220 °C'de BO sonrası 23 kg/t NaCN tüketimi) (Çizelge 4).

Elde edilen bu sonuçlar (Şekil 18), kükürtün otoklavda düşük sıcaklıklarda tam olarak oksitlenmemesine bağlı olarak siyanür liçinde altın tanelerinin yüzeyini kaplayarak pasifleştirme, oksijen tüketimini arttırması ve sülfür iyonlarının ( $S^{2-}$ ) siyanür ile reaksiyona girerek tiyosiyanat ( $SCN^-$ ) üretmesine bağlı olarak siyanür tüketimini arttırmasına bağlanabilir (Berezowsky ve Weir, 1984; Marsden ve House, 2006; Thomas, 2005; Long, 2000).



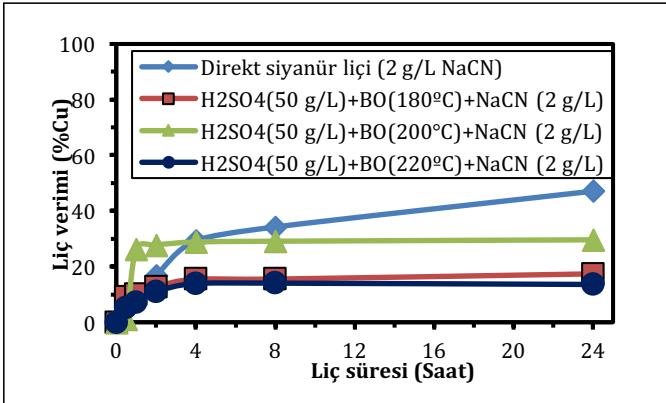
Şekil 18. BO'da sıcaklığın takip eden siyanür liçinde altının çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., NaCN konsantrasyonu: 2 g/L,  $20 \pm 3^\circ C$ , katı oranı: %25, pH 10,5-11)

BO sonrası elde edilen gümüş verimleri direkt liç sonuçları göre daha düşüktür. BO sıcaklığındaki artış da siyanür liçindeki gümüş çözünmesini olumsuz etkilemiştir (Şekil 19).



**Şekil 19.** BO'da sıcaklığın takip eden siyanür liçinde gümüşün çözünme kinetiğine etkisi (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, karıştırma hızı: 600 dev./dk, hava akış debisi: 1,5 L/dk, 20±3 °C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)

BO sıcaklığının 180 °C'den 220 °C'ye artırılması ile siyanür liçinde gümüş kazanımı düşmüştür. Bakırın büyük bir kısmı otoklavda (%80,6-93,6) çözüldüğü için geriye büyük oranda kararlı kalkopirit gibi bakır minerallerinin kalması veya bakırın siyanür liçinde çözünmeyen jarosit gibi fazlarda kalması nedeniyle siyanür liçinde düşük verimler (%13,6-29,6) elde edildiği değerlendirilmektedir (Şekil 20).

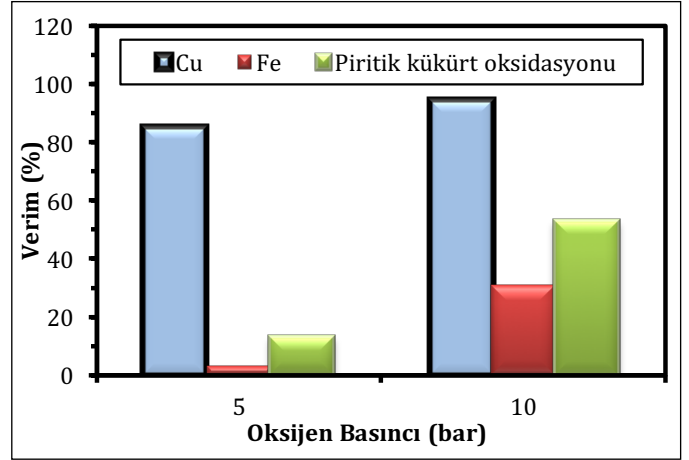


**Şekil 20.** BO'da sıcaklığın takip eden siyanür liçinde bakırın çözünme kinetiğine etkisi (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, karıştırma hızı: 600 dev./dk, hava akış debisi: 1,5 L/dk, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)

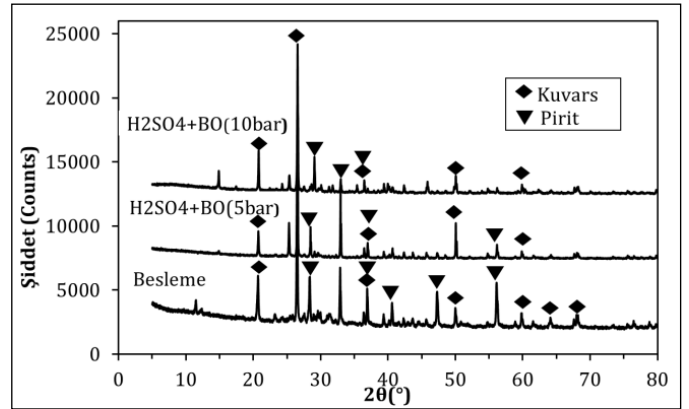
### 2.3. Oksijen Basıncının Etkisi

BO işleminde kısmi oksijen basıncının ( $p_{O_2}$ ) 5 bar'dan 10 bar'a artırılması ile piritik kükürt oksidasyonu %13'ten %53'e yükselmiştir (Şekil 21). Kükürt oksitlenme oranındaki artışa paralel olarak BO atıklarındaki pirit piklerinin şiddetinde azalma gözlenmiştir (Şekil 22).

Oksijen basıncı 10 bar'a artırıldığında çözünme oranları sırasıyla %93,6 Cu ve %31,7 Fe seviyelerine yükselmiştir (Şekil 21). Benzer şekilde, Rusanen vd. (2013), oksijen basıncındaki artışın (350-1050 kPa) refrakter bir piritik-arsenopiritik altın konsantrasyonunda sülfüre ( $S^{2-}$ ) oksidasyonunu artırdığını bulmuştur. Düşük oksijen basıncında (5 bar) bakır ve demir çözünme verimleri sırasıyla %84,9 ve %3,2 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 21). Yüksek oksijen basıncında artan kükürt oksitlenme oranı (Şekil 21), artan oksijen konsantrasyonuna ve Fe(III)/Fe(II) oranına bağlanmaktadır. Literatürdeki bulgular bunu desteklemektedir. Guzman vd. (2018), refrakter bir altın cevherinin basınç oksidasyonunda oksijen basıncındaki artışın (345-760 kPa) otoklav içerisinde ölçülen elektrot potansiyelini (mV) ve Fe(II)'nin oksitlenme hızını artırdığını bulmuşlardır.

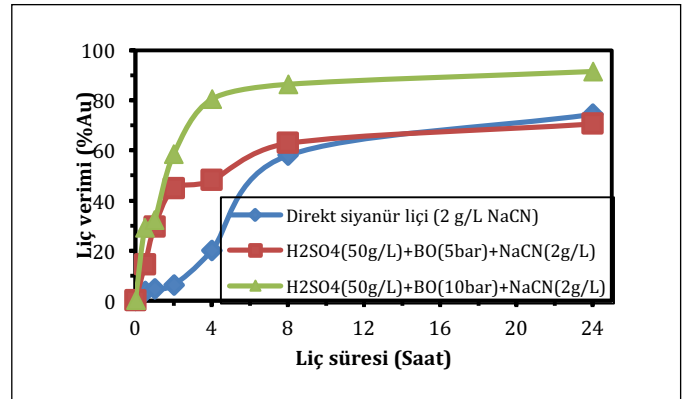


**Şekil 21.** BO'da kısmi oksijen basıncının bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit kons.: 50 g/L  $H_2SO_4$ , süre: 1 sa., 200 °C, katı oranı: %15)



**Şekil 22.** Farklı oksijen basınçlarında ( $p_{O_2}$ =5-10 bar) uygulanan basınç oksidasyonu sonrası atıkların XRD analizi

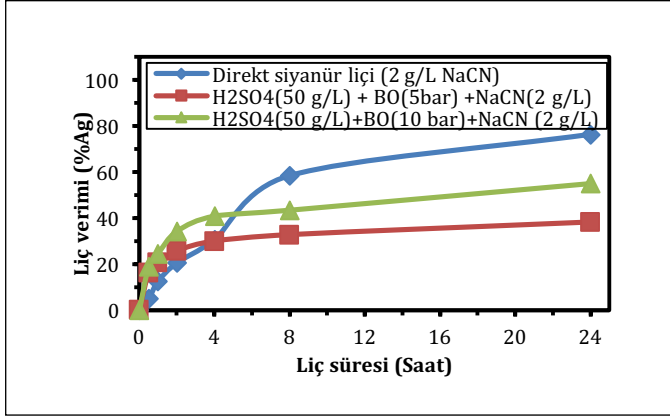
BO işleminde oksijen basıncının artması, takip eden siyanür liçinde daha yüksek altın kazanımlarına ulaşılmasını sağlamıştır (Şekil 23). Düşük oksijen basıncında (5 bar) yapılan BO sonrası siyanür liçinde altın kazanımında direkt liçe göre daha yüksek çözünme kinetiği gözlenmiştir. Direkt liçte 1 saat sürede %4,64 Au çözünmesine karşılık aynı sürede BO ( $p_{O_2}$ =5 bar) sonrası %29,4 Au verimi elde edilmiştir (Şekil 23). Diğer taraftan, liç süresi (24 sa.) sonundaki altın kazanımları birbirine yakın seviyelerde kalmıştır. Oksijen basıncının 10 bar'a artırılmasıyla birlikte, BO'yu takip eden siyanür liçinde işlemindeki altın kazanımı %91,5'e yükselmiştir (Şekil 23).



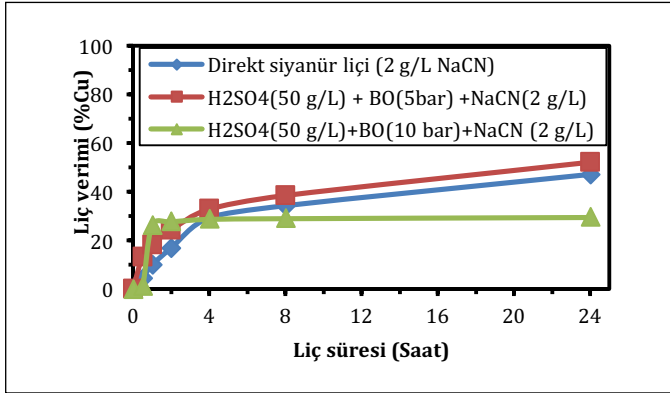
**Şekil 23.** BO'da kısmi oksijen basıncının takip eden siyanür liçinde altının çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk, hava akış debisi: 1,5 L/dk, NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)



BO'nun siyanür liçinde gümüşün çözünmesini olumsuz etkilediği gözlenmiştir (Şekil 24). Siyanür liçindeki bakır çözünmesi %29,6-55,1 arasında değişmiştir (Şekil 25). Bu çalışmada, oksijen basıncı ile altın/gümüş kazanımları arasında gözlenen ilişki, benzer şekilde Gudyanga vd. (1999) tarafından da bildirilmiştir.



Şekil 24. BO'da kısmi oksijen basıncının takip eden siyanür liçinde gümüşün çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)

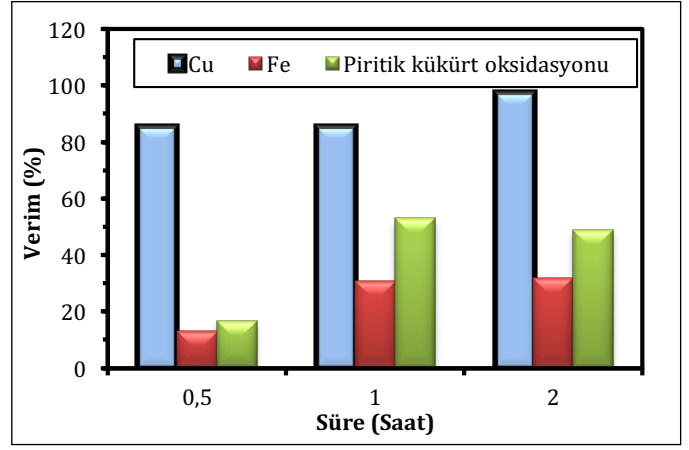


Şekil 25. BO'da kısmi oksijen basıncının takip eden siyanür liçinde bakırın çözünme kinetiğine etkisi (NaCN konsantrasyonu: 2 g/L, Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., 20±3°C, katı oranı: %25, pH 10,5-11)

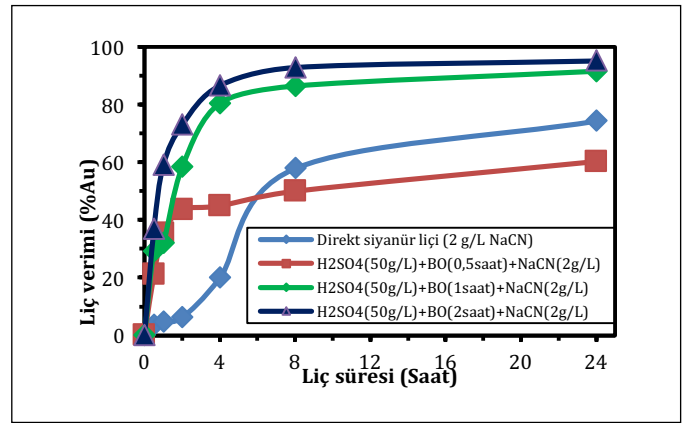
#### 2.4. Sürenin Etkisi

Otoklavda farklı alıkonma sürelerinde (0,5-1-2 saat) testler yapılarak takip eden siyanür liçinde altın/gümüş kazanımlarına etkisi araştırılmıştır. Alıkonma süresinin 0,5 saatten 1 saate artırılması ile piritik kükürt oksidasyonunda %36 artış (%17'den %53'e) gözlenmiştir. Alıkonma süresinin 2 saate yükseltilmesinin oksidasyona olumlu bir etkisi olmadığı görülmüştür (Şekil 26). Farklı bir çalışmada, bir flotasyon konsantresinin (6,63 g/t Au, %8,34 S<sup>2-</sup>) basınç oksidasyonunda alıkonma süresinin (60-12 dk.) etkisi farklı sıcaklıklarda (170-230 °C) test edilmiştir (Strauss, 2015). Söz konusu çalışmada, özellikle düşük sıcaklıklarda sülfür oksitlenme oranındaki artışın daha belirgin olduğu belirtilmiştir.

En kısa alıkonma süresi (0,5 sa.) uygulanan BO sonrası siyanür liçinde direkt siyanür liçine göre ilk sürelerde (≤4 saat) daha yüksek liç kinetiği gözlenmesine rağmen 24 saat sonunda %14,2 düşük altın kazanımı elde edilmiştir (Şekil 27). Bu durum, sürenin yetersiz ve dolayısıyla piritik kükürt oksidasyonunun düşük seviyede (%17) kalması nedeniyle (Çizelge 4) ortamdaki yarı-oksitlenme ürünü olan elementel kükürtün siyanür liçi aşamasında piritin yüzeyini pasifleştirmesi ve/veya tiyosiyanat (SCN<sup>-</sup>) oluşumuna neden olmasına bağlı olarak altın liçi verimlerini düşürmesine bağlanabilir (Marsden ve House, 2006).

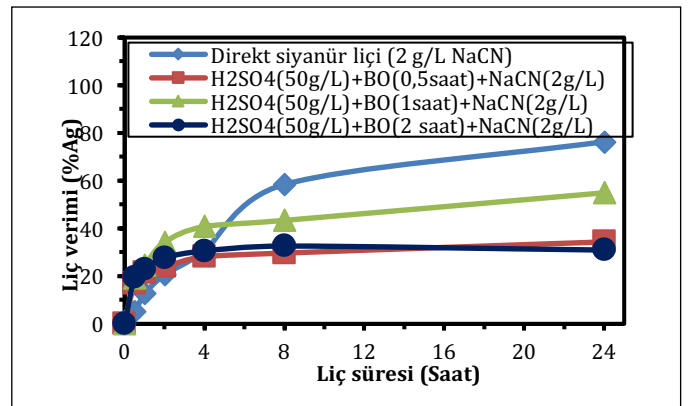


Şekil 26. BO süresinin bakır/demir çözünme verimine ve piritik kükürt oksidasyonuna (%) etkisi (Asit konsantrasyonu: 50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sıcaklık: 200 °C, pO<sub>2</sub>: 10 bar, Katı oranı 15)



Şekil 27. BO süresinin takip eden siyanür liçinde altının çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., 20±3°C, katı oranı: %25, pH: 10,5-11)

Otoklavda alıkonma süresinin 0,5 saatten 1 saate artırılması ile siyanür liçinde altın kazanımı (24 sa.) %60,2'den %91,5'e yükselmiştir. Alıkonma süresinin uzatılarak 2 saate çıkarılması ise siyanür liçinde altın çözünme kinetiği ve verimi için nispeten sınırlı bir artış sağlayarak %95,2 altın verimine (24 sa.) ulaştırmıştır (Şekil 27). Benzer şekilde, Gudyanga vd. (1999), BO süresinin (0,5-4 sa.) uzatılması ile daha yüksek pirit oksidasyonuna ulaştıklarını ve oksidasyon süresindeki artışın siyanür liçinde altın verimini yükselttiğini; ancak, gümüş çözünmesini olumsuz etkilediğini bulmuşlardır.



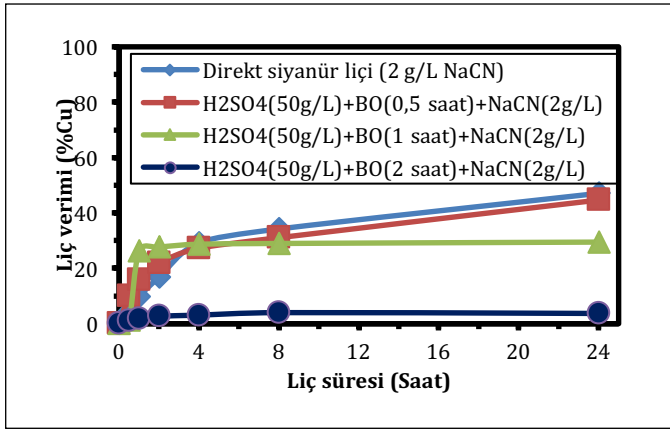
Şekil 28. BO süresinin takip eden siyanür liçinde gümüşün çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., 20±3 °C, katı oranı: %25, pH: 10,5-11)

Çizelge 4. Basınç oksidasyonu ve takip eden siyanür liçi testlerinin sonuçları

No	Ön Asit Yıkama (g/L)	Basınç Oksidasyonu				Siyanür Liçinde Metal Verimleri ve Reaktif Tüketimleri (24 sa.)					
		Asit kons. (g/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	pO <sub>2</sub> (bar)	Cu verimi (%)	Piritik kükürt oks. (%)	Au (%)	Ag (%)	Cu (%)	Siyanür Tüketimi (kg/ton NaCN)
-		Direkt siyanür liçi (2 g/L NaCN)						74,4	76,3	47,1	56
1	-	20	200	1	10	22,0	15	70,6	73,5	72,1	33
2	-	50	200	1	10	89,2	22	79,6	22,0	17,1	47
3	50	20	200	1	10	83,8	- <sup>a</sup>	82,9	50,2	24,0	53
4	50	50	200	1	10	93,6	53	91,5	55,0	29,6	49
5	50	50	200	2	10	97,3	49	95,2	31,0	3,7	14
6	50	50	200	1	5	84,9	13	70,7	38,2	55,1	27
7	50	50	200	0,5	10	84,9	17	60,2	34,4	44,7	25
8	50	50	180	1	10	80,6	19	81,8	17,4	45,8	38
9	50	50	220	1	10	95,9	76	97,4	27,8	13,6	23

<sup>a</sup> Kükürt oksidasyonu analizi yapılmamıştır.

Diğer testlerde de gözlemlendiği gibi BO sonrası gümüş verimleri, direkt liç ile kıyaslandığında göre daha düşüktür (Şekil 28). Bakır verimleri de otoklavdaki alıkonma süresi arttıkça azalmış ve en yüksek alıkonma süresi (2 sa.) uygulanan BO sonrası liç işleminde 24 saat sonunda çok sınırlı bir bakır çözünmesi (%3,67) gerçekleşmiştir (Şekil 29).



Şekil 29. BO süresinin takip eden siyanür liçinde bakırın çözünme kinetiğine etkisi (Karıştırma hızı: 600 dev./dk., hava akış debisi: 1,5 L/dk., 20±3 °C, katı oranı: %25, pH:10,5-11)

## Sonuçlar

Bu çalışmada, refrakter bir piritik altın konsantresinden altın kazanımını arttırmak amacıyla siyanür liçi öncesi basınç oksidasyonunun etkisi araştırılmıştır. Basınç oksidasyonu öncesi ön asit yıkama işleminin de etkisi ayrıca araştırılmıştır. Basınç oksidasyonunda sıcaklık (180-220 °C), oksijen basıncı (pO<sub>2</sub>=5-10 bar), süre (0,5-2 saat) ve asit konsantrasyonundaki (20-50 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) artış ile piritik kükürt oksidasyonu yükselmiş ve oksidasyon sonrası siyanür liçinde (2 g/L NaCN, 24 sa.) daha yüksek altın kazanımlarına ulaşılmıştır. Gümüş verimleri ise genellikle direkt siyanür liçine göre daha düşüktür. Ön asit yıkama ve basınç oksidasyonu sonrası bakırın da önemli kısmı, siyanür liçi öncesi uzaklaştırılmıştır. Uygun koşullarda gerçekleştirilen basınç oksidasyonu sonrası

siyanür liçinde yüksek altın kazanımlarına (≥%95,2) ulaşılmıştır. Basınç oksidasyonu atıklarına yapılan XRD analizleri agresif koşullarda yapılan oksidasyon sonrası pirit piklerinin şiddetinin azaldığını göstermiştir. Elde edilen sonuçlar, çalışmada kullanılan refrakter altın konsantresinden altın kazanımının basınç oksidasyonu ön işlemleri ile önemli ölçüde iyileştirilebileceğini göstermiştir.

## Teşekkür

Yazarlar, çalışmada kullanılan flotasyon konsantresini temin ettiği için TÜPRAG firmasına teşekkür eder.

## Kaynaklar

- Afeyna, P.M. 1991. Treatment of carbonaceous refractory gold ores. Minerals Engineering, 4, 1043-1055. doi:10.1016/0892-6875(91)90082-7.
- Ahlatcı, F., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Devenci, H. 2018. Thiosulphate leaching of gold/silver from a copper-bearing pyritic gold concentrate. XXIX. International Mineral Processing Congress (IMPC), September, Moscow, 185, 17-21.
- Ahlatcı, F., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Devenci, H. 2017. Tiyosülfat ile altın ve gümüş liçinin temelleri - Bölüm I. Bilimsel Madencilik, 56, 117-130.
- Akçıl, A., Çiftçi. 2009. Refrakter altın cevherlerine uygulanan ön işlemler. Madencilik, 48, 1, 17-30.
- Babcan, J. 1971. Synthesis of jarosite-KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>. Geol. Zb., 22, 299-304.
- Bas, A. D., Koç, E., Yazıcı, E. Y., Devenci, H. 2015. Treatment of copper-rich gold ore by cyanide leaching, ammonia pretreatment, and ammoniacal cyanide leaching. Trans Nonferrous Met. Soc. China, 25 (2), 597-607.
- Bas, A. D., Yazıcı, E. Y., Devenci, H. 2012. Treatment of copper rich gold ores by ammonia assisted cyanide leaching. Proceedings of the XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC), New Delhi, India, 356-365.
- Berezowsky, R.M.G.S., Weir, D.R. 1984. Pressure oxidation pretreatment of refractory gold. Mining, Metall. Explor. 1, 1-4. doi:10.1007/BF03402544
- Berezowsky, R.M.G.S., Weir, D. R. 1989. refractory gold: The role of pressure oxidation. Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 29650,SME.
- Bogorodsky, A., Emelianov, Y., Balikov, S., Kopylova, N. 2010. Pressure oxidation of sulfide gold-bearing concentrates with double refractoriness.

- XXV. International Mineral Processing Congress (IMPC 2010), Brisbane, QLD, Australia.
- Cardenas, R., Miranda, H., Krutzmann, H. 2018. Technical report on the Pueblo Viejo Mine, Sanchez Ramirez Province, Dominican Republic. NI 43-101.
- Celep, O. 2011. Refrakter cevherlerden siyanür liçi ile altın ve gümüş kazanımında alkali on işlemlerin uygulaması. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 182 s.
- Celep, O., Alp, İ. 2008. Karıştırılmalı değirmenler ile ince öğütmenin refrakter altın cevherlerine uygulanabilirliğinin incelenmesi. *Madencilik*, 47(3), 15-26.
- Celep, O., Bas, A.D., Yazıcı, E.Y., Alp, I., Deveci, H. 2015. Improvement of silver extraction by ultrafine grinding prior to cyanide leaching of the plant tailings of a refractory silver ore. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 36. doi:10.1080/08827508.2014.928621
- Celep, O., Yazıcı, E.Y., Bölük, D., Deveci, H., Alp, İ. 2010. Evaluation of preg-robbing potential of refractory gold ores. in: XII. International Mineral Processing Symposium (IMPS). 6-8 October, Kapadokya, 673-679.
- Chan, T., Collins, M., Dennett, J., Stikma, J., Ji, J., Kalanchey, R., Berezowsky, R. 2015. Pilot plant pressure oxidation of refractory gold-silver concentrate from Eldorado Gold Corporation's Certaj Project in Romania. *Can. Metall. Q.* 54, 252-260. doi:10.1179/1879139515Y.0000000018
- Dutrizac, J.E., Dinardo, O. 1983. The co-precipitation of copper and zinc with lead jarosite. *Hydrometallurgy* 11, 61-78. doi:10.1016/0304-386X(83)90016-6
- Estay, H. 2018. Designing the SART process - A review. *Hydrometallurgy*, 176, 147-165. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.01.011>
- Fleming, C.A. 2010. Basic iron sulfate - a potential killer in the processing of refractory gold concentrates by pressure oxidation. *Mining, Metall. Explor.* 27, 81-88. doi:10.1007/BF03402383
- Fleming, C.A. 2011. Dealing with cyanide-soluble copper in the gold mining industry. *Fray International Symposium on Metals and Materials Processing in a Clean Environment*, 27 Kasım-1 Aralık, Mexico, 173-190.
- Ford, K.J.R., Fleming, C.A., Henderson, R.D. 2008. Application of the SART process to heap leaching of gold-copper ores at Maricunga, Chile. 40th Annual Meeting of the Canadian Mineral Processors, 22-24 Ocak, Kanada.
- Gudyanga, F.P., Mahlangu, T., Roman, R.J., Mungoshi, J., Mbeve, K. 1999. An acidic pressure oxidation pre-treatment of refractory gold concentrates from the KweKwe roasting plant, Zimbabwe. *Miner. Eng.*, 12, 863-875. doi:10.1016/S0892-6875(99)00074-6
- Guzman, I., Thorpe, S.J., Papangelakis, V.G. 2018. Redox potential measurement during pressure oxidation (POX) of a refractory gold ore. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 57, 382-389. doi:10.1080/00084433.2017.1386363
- Habashi, F. 1999. *A Textbook of Hydrometallurgy*. Metalurgie Extractive Quebec Publications, Canada, 739.
- Hadi, A., Karimi, P., Amini, A., Akcil, A. 2015. Direct cyanidation and roasting combination of a semi-refractory massive sulfide ore. *Minerals and Metallurgical Processing*. 32. 161-169. doi:10.1007/BF03402284.
- Haque, K.E. 1987. Gold leaching from refractory ores—Literature survey. *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.*, 2, 235-253. doi:10.1080/08827508708952607
- HSC-Chemistry, 2011. Chemical reaction and equilibrium software. Outotec Research Oy, v. 7.01
- Javed, T. 2017. Iron precipitation and associated metal loss from simulated process solutions. Doktora tezi, The University of British Columbia, Kanada, 220 s.
- La Brooy, S., Linge, H.G., Walker, G.S. 1994. Review of gold extraction from ores. *Miner. Eng.* 7, 1213-1241. doi:10.1016/0892-6875(94)90114-7.
- Long, H. 2000. Fundamental study of the acidic pressure oxidation of orpiment and pyrite at high temperature. Doktora Tezi, British Columbia Üniversitesi, Kanada. 244 s.
- Marsden, J.O., House, C.L. 2006. *The chemistry of gold extraction*. SME, Colorado, 651 s.
- Msumange, D.A., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Deveci, H. 2020. Investigation of the amenability of a copper-rich refractory gold ore to cyanide leaching. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 225-234. doi:10.30797/Madencilik.843761.
- Muir, D.M. 2011. A review of the selective leaching of gold from oxidized copper-gold ores with ammonia-cyanide and new insights for plant control and operation. *Miner. Eng.* 24, 576-582.
- Muse, S. M. 2019. Refrakter altın cevherlerinin basınç oksidasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 119 s.
- Nan, X., Cai, X. ve Kong, J. 2013. Pretreatment process on refractory gold ores with As. *ISIJ International*. 54. 543-547. doi: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
- Parkinson, G., Ibrado, A., Dunn, G. Mora, N., Teo, Y.Y. 2014. Pressure oxidation of refractory gold ores: The Metates Gold Project Experience. in: *ALTA 2014 Gold-PM Proceedings*. 1-23.
- Rusanen, L., Aromaa J., Forsen, O. 2013. Pressure oxidation of pyrite-arsenopyrite refractory gold concentrate. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 49(1), 101-109. doi:10.5277/ppmp130110
- Sceresini, B., Breuer, P. 2016. Gold-copper ores. *Gold Ore Processing*, 2<sup>nd</sup> Edition, Chapter 43, Editor: Adams, M. D., Elsevier.
- Strauss, J. 2015. Low grade refractory gold ore - Is POX the solution. in: *ALTA 2015 Gold-Precious Metals Conference*. 188-209.
- Strauss, J.A., Yavorava, V., Gomez, M.A. 2017. Pressure oxidation in gold circuits: basic ferric arsenate sulphate and basic ferric sulphate behaviour in downstream processing. *COM 2017, The Conference of Metallurgists*. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 11.
- Thomas, K.G. 2005. Pressure oxidation overview. developments in mineral processing. Editor: Adams, M. D., Chapter 15, *Advances in Gold Ore Processing*, 346-369.
- Thomas, K.G., Pearson, M.S. 2016. Pressure oxidation overview. in: Adams, M.D. (Ed.), *Gold Ore Processing*. Elsevier, London, 341-358.
- Thompson, P., Diaz, M., Plenge, G. 1994. Pressure oxidation of silver-bearing sulfide flotation concentrates. *Mining Engineering*, 1195-1200.
- Van Weert, G., Tuinman, I.L. 1993. *Procs. of SME Annual Meeting*, Reno, Nevada, preprint number 93-59.
- Yazıcı, E.Y., Ahlatci, F., Koc, E., Celep, O., Deveci, H. 2015. Pre-treatment of a copper-rich gold ore for elimination of copper interference. 8th European Metallurgical Conference (EMC), Dusseldorf, Vol. 2, 601-613.
- Yazıcı, E.Y., Bas, A.D., Deveci, H. 2014. Jarosite precipitation of iron from leach solutions of waste printed circuit boards (WPCBs). in: *Proceedings of the XIV. International Mineral Processing Symposium And Exhibition (IMPS)*, 15-17 Oct. Kuşadası, Turkey, 483-488.

