

KARIŞTIRMALI DEĞİRMENLER İLE İNCE ÖĞÜTMENİN REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNE UYGULANABİLİRLİĞİNİN İNCELENMESİ

Assessment of Applicability of Fine Grinding by Stirred Mills on Refractory Gold Ores

Geliş (received) 18 Mart (March) 2008; Kabul (accepted) 23 Haziran (June) 2008

Oktay CELEP (*)
İbrahim ALP (**)

ÖZET

Karıştırmalı ortam değirmenleri minerallerin ve diğer materyallerin birkaç mikron tane boyutuna öğütmeleri için yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu değirmenler hız, geometri ve ortam karıştırma ya da karıştırıcı şekillerine göre tanımlanan farklı türlerde sınıflandırılmaktadırlar. Refrakter altın cevherleri geleneksel öğütme ve siyanür liçiyile zenginleştirildiğinde altın kazanımlarının düşük olduğu cevherler olarak sınıflandırılırlar. Refrakter cevherlerde altın, arsenopirit ve pirit gibi sülfürlü minerallerin içerisinde kapanım halinde bulunmaktadır. Kapanım halindeki altın 1–20µm boyutlarında ise aşırı ince öğütme ile serbestleşmesi sağlanabilmektedir. Bunun yanında aşırı ince öğütme ile oluşan mekanik aktivasyon sonucunda minerallerin yeni yüzey alanları artar ve kristal yapılarında düzensizlikler oluşur. Böylece minerallerin çözünabilirliğinin artması refrakter altın cevherlerinden değerli metal kazanımını da artırmaktadır. Bu çalışmada aşırı ince öğütme ve kullanılan ekipmanlar tanıtilerak refrakter altın cevherlerinin zenginleştirilmesinde alternatif bir metot olarak kullanımı sunulmuştur.

Anahtar Sözcükler: Karıştırmalı Değirmenler, Aşırı İnce Öğütme, Refrakter Altın, Mekanik Aktivasyon

ABSTRACT

Stirred media mills are used widely for ultra fine grinding of minerals and other materials to particles size below a few micrometers. These mills can be classified into a number of different subcategories predominantly defined by the speed, geometry, and orientation of the media agitator or stirrer. Two basic types of UFG mill are available, the vertical stirred mill and the horizontal stirred mill. The refractory gold ores can be classified as those which yield low recoveries of gold when treated by the conventional grinding and cyanidation. The common cause of refractoriness is capsulation of fine gold within the matrix of sulphide minerals such as arsenopyrite and pyrite. If the encapsulated gold is in size from 1 to 20µm, then liberation can be achieved by ultra fine grinding (UFG). Furthermore, the mechanical activation occurred by UFG cause to formation of crystalline disorder and new surface area in minerals. Thus, the precious metals recovery from refractory gold ores is enhanced by increasing of solubility of minerals. In this article, ultra fine grinding as a alternative method for precious metals recovery from refractory gold ores are presented by description ultra fine grinding and used equipments.

Keywords: Stirred Mills, Ultra Fine Grinding, Refractory Gold, Mechanical Activation

(*) Araş. Gör., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, TRABZON, ocelep@ktu.edu.tr

(**) Yrd. Doç. Dr., Karadeniz Teknik Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, TRABZON

1. GİRİŞ

Altın cevher ve konsantrelerinin öğütülmesi altın ve altın içeren minerallerin serbestleşmesi için gerekli olan bir işlemdir. Gerekli öğütme inceliği altının serbestleşme derecesine, altınla birlikte bulunan minerallerin yapısına ve uygulanacak zenginleştirme yöntemine bağlıdır (Marsden ve House, 2006; Adams, 2005). Altın cevher içerisinde çok ince boyutlarda ve çok farklı şekillerde bulunabilmektedir. Altın cevheri için "Refrakter" terimi aşağıdaki durumlar için kullanılmaktadır (Sinadinovic vd., 1999; Roshan, 1990; Gupta. ve Mukherjee, 2000):

- Altın; sülfidler, oksitler ve silikatların içerisinde fiziksel kapanım halinde bulunabilmektedir. Bu durumda mineral matriksi içinde kapanım halinde bulunan altına liç reaktifi ulaşmamakta ve Au kazanımı düşük olmaktadır.
- Cevher içerisinde bulunan reaktif mineraller yan reaksiyonlarla liç reaktifini tüketmekte ve ortamda altını çözecek yeterince reaktif ve/veya oksijen bulunmamasına neden olabilmektedir.
- Cevher bileşenleri/mineralleri liç sıvısındaki altın-siyanür komplekslerini çöktürerek ya da adsorblayarak altın kayıplarına neden olabilmektedir.
- Elektrum, altın tellüritler, $AuSb_2$ (aurositibnit), Au_2Bi gibi zor çözünen alaşımlar halinde bulunan altının kazanım verimi düşük olmaktadır.
- Sülfid kafes yapısı içerisinde yerdeğiştirme ile giren altının (örğ. arsenopirit içerisindeki katı altın solüsyonu) kazanım verimi düşük olur.
- Farklı kimyasal bileşenlerle tane yüzeyinde film tabakası oluşumu ile altın yüzeyinin pasifleşmesi Au veriminin düşük olmasına neden olabilmektedir.

Refrakter altın cevherleri altın kazanımının düşük olması nedeniyle kazanım işlemlerinde bir ön işlemin uygulanmasını gerektirmektedir. Bu tür cevherlere siyanür ve oksijenin altın tanelerine temasını sağlayacak şekilde sülfid matriksini bozundurmaya amacıyla kavurma, basınç oksidasyonu ve bakteriyel oksidasyon gibi ön işlemler uygulanmaktadır (La Brooy vd., 1994; Gunyanga vd., 1999; Costa, 1997; Iglesias ve Carranza, 1994; Dunn ve Chamberlain, 1997).

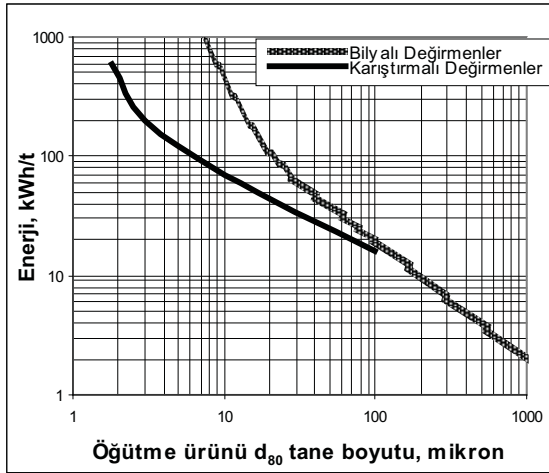
Refrakter altın cevherlerinin siyanür liçiyle değerlendirilmesinde aşırı ince öğütmenin ($<10\mu m$) kullanımı diğer ön oksidasyon

işlemlerine alternatif olabilmektedir. Özellikle sülfür mineral matriksinde kapanım halde bulunan altının açığa çıkarılmasında kullanılan kavurma işlemine gerek kalmadan çevresel ve ekonomik kazanç sağlayacağı düşünülmektedir (Corrans ve Angove, 1991; Ellis, 2008). Aşırı ince öğütmenin amacı kapanım halinde bulunan çok küçük altın tanelerine liç reaktifinin temasını sağlamaktır. Bu amaçla değişik tipte karıştırmalı değirmenler bu alanda kullanılmaktadır.

Gelişen teknoloji ile beraber plastik, seramik, boya, gıda ve kozmetik gibi farklı endüstri kollarında ince ($<100\mu m$), çok ince ($<10\mu m$) veya süper ince ($<1\mu m$) olarak adlandırılan boyutlardaki malzemeye olan ihtiyaç giderek artmaktadır. Madencilik sektöründe ise, yüksek tenörlü cevherin tükenmesiyle birlikte tane boyutu çok ince olan düşük tenörlü cevherler ve tesis atıklarının ekonomik olarak değerlendirilmesi önem kazanmaya başlamıştır. Her iki durum da malzemelerin çok ince boyutlara kadar öğütülmesi ihtiyacını doğurmaktadır (Dikmen ve Ergün, 2004).

Cevher hazırlama işlemlerinde kullanılan mevcut değirmenler ile malzemeleri çok ince boyutlara öğütmek, ekonomik ve fiziksel olarak mümkün olmamaktadır. Bu amaçla karıştırmalı ve titreşimli bilyalı değirmenler kullanılmaktadır. Bu ekipmanların her biri kendine özgü avantaj ve dezavantajlara sahip olmakla beraber, son yıllarda madencilik sektöründe karıştırmalı bilyalı değirmenler üzerinde önemle durulmaktadır. Karıştırmalı bilyalı değirmen içerisinde birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarının çok yüksek olması nedeniyle bu tip ekipmanlarda özgül enerji tüketimi, tamburlu ve titreşimli bilyalı değirmenlerle karşılaştırıldığında oldukça düşük seviyede kalmaktadır (Wang ve Forsberg, 2007). Bununla birlikte artan enerji tüketimiyle birlikte bilyalı değirmenlerde elde edilen tane boyutu $>10\mu m$ iken karıştırmalı değirmenler $<10\mu m$ ürün boyutuna ulaşabilmektedir (Şekil 1).

Cevher hazırlama işlemlerinde geleneksel çubuklu ve bilyalı değirmenlerde harcanan enerjinin (toplam maliyetin %70'i) bir kısmı öğütmede harcanırken büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşerek harcanmaktadır (Gao ve Holmes, 2008). Ayrıca $75\mu m$ 'nin altındaki öğütmelerde tambur değirmenlerin verimi çok azalmakta ve öğütme ekonomik olmamaktadır.



Şekil 1. Karıştırmalı ve bilyalı değirmenlerde tane boyu ile enerji tüketimi değişimi (Jankovic, 2003).

İnce öğütme için bilyalı değirmenlerde temel problem değirmenin kritik hızın üzerindeki hızlarda santrifüjün oluşması nedeniyle ince öğütmenin gerçekleşmemesidir. Ayrıca bilyalı değirmenlerde 200 mm'den daha büyük bilya kullanıldığı için 20 μ m'den daha ince öğütme gerçekleşmemektedir. Ancak karıştırmalı değirmenlerde birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarının çok yüksek olması nedeniyle 10 μ m nin altında bile ekonomik öğütmeler yapmak mümkündür (Dikmen ve Ergün, 2004).

1.1. Karıştırmalı Değirmen Çeşitleri

Temel tasarımları 1920'li yıllara uzanan karıştırmalı değirmenler ilk kez 1960'lı yıllarda kaolinin öğütülmesi için kullanılmıştır. Karıştırmalı değirmen temelde sabit bir silindir ve ekseninde dönen bir rotordan oluşmaktadır.

Zamanla çeşitli ekipmanları değiştirerek farklı tiplerde değirmen tasarımları yapılmıştır. Bunlar Tower mill, VertiMill, Isa mill, Svedala detritör, Sala agitated mill ve ANI-Metsoprotech SVM değirmenlerdir. Maxmill olarak adlandırılan değirmen tipinde ise gövde dönmekte ve gövde içinde bulunan bir plaka yardımıyla içerisindeki ortam karıştırılmaktadır (Hacıfazlıoğlu vd., 2007; Wang ve Forssberg, 2008).

Karıştırmalı değirmenler, karıştırıcı (stirrer) tipine göre sınıflandırılmaktadırlar. Karıştırıcılar; diskli, pinli ve halkalı olmak üzere üç şekilde adlandırılır. Bu değirmenler yatay veya dikey olarak ve yaş veya kuru olarak uygulanmaktadırlar (Kwade, 1999; Jankovic vd.; 2008). Karıştırmalı değirmenlerin performansı pek çok faktöre bağlıdır. Bunlar değirmen boyutu, ortam yoğunluğu, şekil, bileşim, değirmen aşınması, karıştırma hızı, bilya yoğunluğu, bilya çapı ve şarj oranı, pulp yoğunluğu veya viskozitedir (Jankovic, 2001; Zheng vd., 1996 ve 2007; Yue vd., 2006). Üretilen ilk ekipmanlar, düşük hızlarda çalışmakta (<6 m/sn) ve aşındırıcı (attritor) olarak adlandırılmaktadırlar. Bu ekipmanlar çoğunlukla, flotasyon öncesinde mineral yüzeylerinin temizlenmesi amacıyla kullanılmaktaydılar. İlerleyen yıllarda değirmen gövdesinin boy/çap oranının artmasına paralel olarak yüksek karıştırma hızına sahip değirmenler de geliştirilmiştir (Tüzün vd., 1995) (Çizelge 1). Dünyada cevher hazırlama alanında kullanılan birçok karıştırmalı değirmen mevcuttur. Bunlar düşük ve yüksek hızlı değirmenler olarak iki kısma ayrılmaktadır. Düşük hızlı değirmenler normalde 3m/s hızda yaklaşık 15 mikron (d_{80}), yüksek hızlı değirmenler ise 15m/s hızda yaklaşık 5 mikron (d_{80}) öğütme ürün inceliğinde çalışmaktadırlar (Çizelge 2).

Çizelge 1. Bazı Karıştırmalı Değirmen Üreticileri ve Modelleri (Parry vd., 2006; Gao vd., 2006)

Üretici Şirketler	Açıklama
1. Metso Mineral Corporation	
a. Vertimill	
b. Agitated Mill (SAM)	Metso üç farklı düşük hızlı karıştırmalı değirmen üretmektedir.
c. Stirred Media Detritors	
2. Kubota	Japonya'da Kubota Tower mili üretmiştir. İlk düşük hızlı karıştırmalı değirmendir. Dünyada baz metal madencilğinde yeniden öğütme olarak pek çok uygulaması vardır (d_{80} <15mikron).
3. ANI Metprotech	ANI Metprotech mill diğer bir düşük hızlı değirmendir. Değirmende en büyük problem karıştırıcıda oluşan aşınmadır.
4. Union process	ABD de üretilen ilk düşük hızlı karıştırmalı değirmendir. Daha çok boya, kozmetik ve çimento endüstrilerinde kullanılmaktadır.
5. Mount Isa Mines ve Netzsch	Netzsch GmbH Almanya'da Isamill i geliştirmiştir.

Çizelge 2. Karıştırmalı Ortam Değirmenlerinin Karşılaştırılması (Lichter ve Davey, 2006)

Parametre	Düşey Değirmenler		Yatay Değirmen
	Tower/Verti Mill	Pin Stirrer Mill	Isa Mill
Güç, kW/m ³	20–40	50-100	300-1000
Ürün boyutu, P ₈₀ , µm	15–30	10-20	2-15
Katı akışı, t/h	≅ 100	az	az
Ortam boyutu, mm	9-20, ortalama 12, max 30	3-9	0,6-5
Su soğutma	yok	var	var
Sınıflandırma	Gerekli, hidrosiklon	Tercihen	Gerekli değil
Şaft dönme hızı, m/sn	3-düşük	11-orta	20-yüksek
Besleme tane boyutu	< 3mm	<50 µm	30-300µm

2. ÖĞÜTME VE MEKANİK AKTİVASYON

Cevherler üzerine uygulandığında aşırı ince öğütmenin üç farklı mekanizmasından bahsetmek mümkündür. Bunlar;

- Serbestleşme etkisi (Yeterince yüzey alanı oluşturmak ve kapanım haldeki altını açığa çıkarmak)
- Taneler üzerinde oluşacak olan pasifleştirici film tabakasını uzaklaştırılması
- Mekanik aktivasyon etkisidir

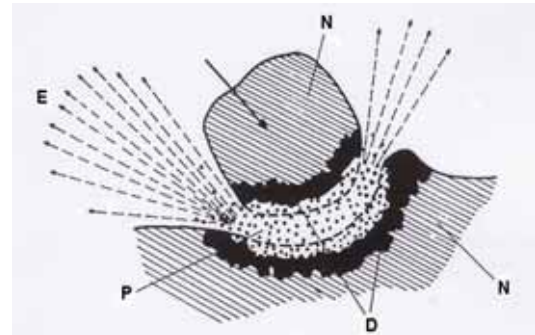
Katı maddelerin mekanik aktivasyonu mekanokimya biliminin bir dalıdır. Mekanokimya geniş bir alanda pratik uygulamalarının bulunduğu sağlam bir teorik temele sahip bir bilim olarak ifade edilmektedir. Mekanik aktivasyon cevher hazırlama ve ekstraktif metalurjide büyük öneme sahiptir (Balaz, 2003).

Mekanik aktivasyon terimi, değişmeden kalan bir katının reaksiyona girme yeteneğinde bir artış sağlayan proses olarak ifade edilmektedir. Mekanokimya terimi ilk defa Wilhelm Oswald tarafından kullanılmıştır. Oswald'ın tanımlaması göre, Mekanokimya malzemelerin şekil, yüzey ve hacimlerdeki değişikliklere neden olan enerjilerin etkilediği kimyasal dönüşümlerin incelenmesidir. Mekanik aktivasyon terimi ise ilk olarak Smekal tarafından, mekanik enerji ile etkilenmiş ve kimyasal bileşimi değişmeksizin sistemin kimyasal reaktivitesinde bir artış sağlanmış prosesleri tanımlamak için kullanılmıştır. Mekanokimyasal liç ise öğütme ile liç işlemlerinin bir arada yapılmasıdır (Balaz, 2000).

Thiessen 1960 larda mekanokimyanın ilk modeli olan magma-plazma modelini tanımlamıştır. Bu

modele göre büyük bir miktar enerji çarpışan tanelerin temas noktalarında serbest kalır. Bu enerji, çok kısa bir zamanda katı maddenin uyarılmış parçalarının emisyonuyla tanımlanan özel bir plazmatik safhanın oluşmasına neden olur. Böylece tanelerinin temas yüzeyi oldukça fazla düzensiz olur ve bölgesel sıcaklıklar 10000°C ye ulaşabilirler. Mekanik olarak aktifleştirilmiş tanelerin faz dönüşümünden dolayı temas yüzeylerinde lokal olarak yüksek sıcaklık ve basıncın yanında hacimsel kusurlar oluşur (Şekil 2).

Mekanik aktivasyonun etkisi altında iki grup proses oluşur. Katı tanelerin iç ve yüzey enerjisinin artışı, yüzey alanının artışı, katıların bağ enerjilerinde azalma gibi birinci grup prosesler minerallerin reaktivitesini artırır. Agregasyon, adsorpsiyon ve yeniden kristalleşme gibi ikinci grup prosesler aktif bir sistemde eşzamanlı olarak ve öğütmeden sonra ya da öğütme esnasında oluşurlar (Balaz, 2003).



Şekil 2. Darbe etkisiyle oluşan magma – plazma modeli, E - emisyon, N - normal yapı, P – plazma, D-düzensiz yapı (Balaz, 2003).

Butjagin, mekanik enerjinin etkisine maruz kalan katıların davranışını yapısal düzensizlik, yapısal gevşeme ve yapısal hareket olmak üzere üç temel açıdan değerlendirmiştir. Gerçek şartlar altında bu üç faktör eşzamanlı olarak katıların reaktivitesinde rol oynarlar. Bununla birlikte mekaniksel yolla artan çözünmenin başlıca sebepleri olarak; yapısal düzensizlik, mineral tanelerinin amorflaşması, seçimli çözünmeye uygun kristal alanlarının ortaya çıkması ve aşırı öğütme esnasında minerallerin yüzey oksidasyonu olarak gösterilmiştir (Balaz, 2003).

Mekanik olarak aktifleşmiş tanelerinin nitel analizleri için en çok uygulanan analiz metotları yüzey alanı, tane boyut analizi ve tane morfolojisidir. Adsorpsiyon yüzey alanı ve granülometrik yüzey alanı gibi birkaç farklı spesifik yüzey analizi ölçüm yöntemi vardır. Mekanik aktivasyonun sonucu olarak minerallerde oluşan düzensizlikleri ortaya koymak için XRD incelemeleri sıklıkla kullanılır. Mekanik olarak aktifleştirilmiş minerallerin difraksiyon hatlarından kristallik (x), amorfizasyon (A), birincil tanelerin boyutu (D) ve kristal kafes deformasyonu (ϵ) gibi farklı parametreler hesaplanabilir (Balaz, 2000).

Mekanik aktivasyonun etkisi aktifleştirmemiş minerale kıyasla X-ışınları kırınımına göre amorflaşmadaki artışla değerlendirilir.

$$X = \frac{U_o I_x}{I_o U_x} \times 100 [\%] \quad (1)$$

Burada

U_o : referans örnek için zemin düzeltmesi

U_x : aktifleştirilmiş örnek için zemin düzeltmesi

I_o : referans örnek için difraksiyon hatlarının şiddeti

I_x : aktifleştirilmiş örnek için difraksiyon hatlarının şiddeti

Minerallerin düzensizliklerini değerlendirmek için amorfizasyonun ölçüsü ise (A):

$$A = 100 - X [\%] \quad (2)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Buradan bozunma derecesi ise:

$$D = \left(1 - \frac{Me_x}{Me_o} \right) 100 [\%] \quad (3)$$

eşitliğinden hesaplanır.

Burada;

Me_x = başlangıçtaki metal içeriği

Me_o = aktivasyondan sonraki metal içeriği

Mekanik aktivasyon liç kinetiği üzerinde pozitif bir etkiye sahiptir. Minerallerin kristal kafesindeki bağların kopması aktivasyon enerjisinde (ΔE^*) azalma ve liç hızında artışa sebep olur.

$$\Delta E^* = E - E^* \quad (4)$$

$$k^* = k \exp(\Delta E^* / RT) \quad (5)$$

Burada;

E : orijinal mineralin aktivasyon enerjisi,

E^* : Aktifleşmiş mineralin aktivasyon enerjisi

k, R, T : liç sabitleri

k^* : aktifleşmiş mineralin liç sabiti

Burada eğer $E > E^*$ ve $\exp(\Delta E^* / RT) > 1$ ise $k^* > k$ olur, dolayısıyla aktifleştirilmiş mineralin liç hızı orijinal mineralden daha büyük olur (Balaz, 2000).

3. REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNDE MEKANİK AKTİVASYON

İnce öğütülmüş minerallerin çözünmesi üzerine mekanik aktivasyonun etkisi birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Son yıllarda geliştirilen karıştırmalı değirmeler ile cevher ya da konsantrelerin mekanik aktivasyon çalışmaları yapılmaktadır. Düşük reaksiyon sıcaklıkları, çözünme hızındaki artışlar, suda çözünebilir bileşiklerin oluşması, daha basit ve ucuz reaktör gereksinimi ve reaksiyon sürelerinin kısalması mekanik aktivasyonun temel avantajlarıdır.

Mineraller aşırı öğütmeye maruz bırakıldıklarında spesifik yüzey alanının artışının yanında oluşan mekanik aktivasyondan dolayı sonraki liç prosesini etkileyecek olan kimyasal ya da fizikokimyasal dönüşümlere maruz kalırlar. Örneğin piritin öğütülmesi sonucunda demir sülfatın oluşması ile demirin çözülebilirliği artmaktadır. Bu durum sonucunda refrakter tip cevherlerde kapanım haldeki altının kazanımı mümkün olabilmektedir. Kavurma gibi proseslerdeki SO_2 gaz problemi mekanik aktivasyon işleminde yaşanmamaktadır (Balaz, 2003).

Welham (2001) yaptığı çalışmada, saf pirit, arsenopirit ve altın içeren pirit-arsenopirit konsantresi (128ppm Au) mekanik olarak inert ve oksitleyici bir ortamda laboratuvar tipi bilyalı değirmende öğütülmüştür. Pirit oksijen ortamında 100 saat öğütme sonunda $FeSO_4$ 'e, arsenopirit ise As_2O_3 ve $FeSO_4$ e oksitlenmiştir. Bunun sonucunda kapanım haldeki altının siyanür liçiyile kazanımı mümkün olabilmiştir (Welham, 2001). Ficeriova ve arkadaşları (2002) karıştırmalı bilyalı değirmende mekanik olarak aktive edilmiş CuPbZn konsantresinden (353 ppm Au ve 170 ppm Ag) tiyosülfat liçi (0,5 M $(NH_4)_2S_2O_3$ +10 gr/l $CuSO_4$) ile altın kazanımını araştırmışlardır. Mekanik aktivasyon sonucu ($d_{50}=4,5\mu m$) konsantredeki fizikokimyasal dönüşümlerden dolayı altın kazanımında (% 99 Au verimi) ve liç hızında artış olmuştur (Ficeriova vd., 2002).

Ficeriova ve arkadaşları (2005) diğer bir araştırmalarında, gümüş içeren kompleks sülfid konsantresinin karıştırmalı değirmen içerisinde mekano-kimyasal alkalın liç (80gr/l Na_2S , 50gr/l NaOH) ön işlemi ile sonrasında amonyum tiyosülfat liçiyile (74 gr/l $(NH_4)_2S_2O_3$), 50 gr/l $CuSO_4$) Ag kazanımı araştırmışlardır. Konsantredeki tetrahedritin ($Cu_{12}Sb_4S_{13}$) bozundurulduğu ön işlem uygulanmadan verim % 6 Ag iken ön işlem + tiyosülfat liçi sonucunda 3 dk içinde verim % 99 olarak gerçekleşmiştir (Ficeriova vd., 2005a ve 2005b).

Balaz ve arkadaşları (2003) gümüş içeren kompleks sülfid konsantresinin karıştırmalı değirmen içerisinde mekano-kimyasal alkalın liç (80gr/l Na_2S , 50gr/l NaOH) ön işlemi sonrasında tiyoüre liçiyile (10 gr/l $CS(NH_2)_2$, 5gr/l $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, 10 gr/l H_2SO_4) gümüş kazanımı araştırmışlardır. Ön işlem uygulanmadan verim % 5 Ag iken ön işlem + tiyoüre liçi sonucunda 10 dk içinde verim % 90 olmuştur (Balaz vd., 2003).

4. REFRAKTER ALTIN CEVHERİ İÇİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR

Mekanik aktivasyon metodu bir çok cevher için uygun teknolojik prosesler geliştirmek için test edilmiştir. Fe, Cu, Pb, Zn, Ni, Mo, As, Au ve Re içeren sülfid konsantrelerinin değerlendirilmesi için mekanik aktivasyon prosesi araştırılmıştır (Godocikova vd., 2002a,b; Mulak vd., 2002; Welham, 2001a,b,c,d). Altın cevherlerinin

zenginleştirilmesinde mekanik aktivasyon uygulamasının olduğu proseslerden bazıları aşağıda sırasıyla anlatılmıştır (Balaz, 2000).

4.1. IRIGETMET Prosesi

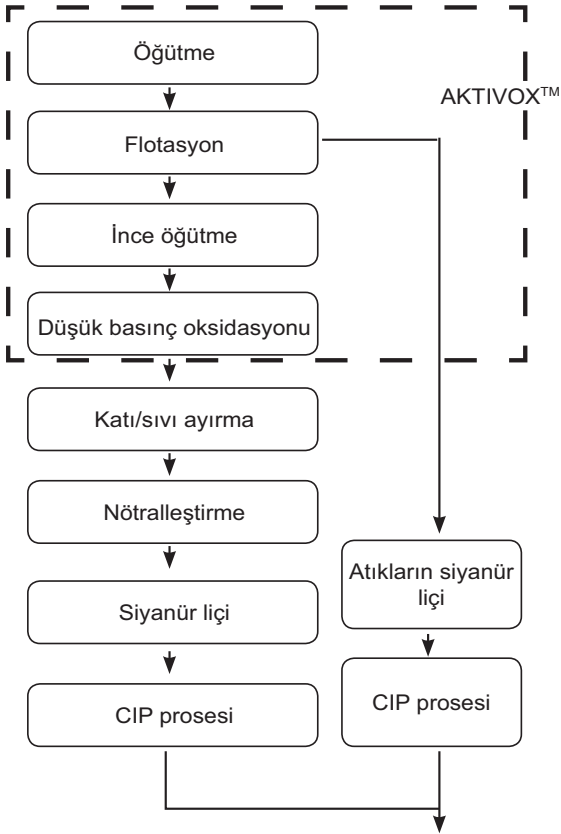
Mekanik aktivasyon ile altın içeren sülfür konsantrelerin siyanürle çözündürme verimine etkisi eski Sovyetler Birliği'ndeki Irigetmet'de geniş olarak incelenmiştir. Optimum mekanik aktivasyon sonrası siyanür liç süresinin azaldığı ve sülfürlü minerallerin mekano-kimyasal bozunmadan dolayı reaktivitelerinin artmasıyla siyanür tüketiminin arttığı bulunmuştur. Malzemenin tane boyutunun % 95 inin 20–40 mikron olduğu öğütme sistemi optimum şart olarak tespit edilmiştir. Sürekli çalışan dikey bir değirmende yapılan değirmenlerde siyanürle çözündürme süresi 3 kat azalırken, altın kazanma verimi % 11 artmıştır.

4.2. AKTIVOX Prosesi

AKTIVOX prosesi, kavurma ve bakteri liçi ile sülfürlü konsantrelerin ön oksidasyon işlemine alternatif olarak Avustralya'da geliştirilmiştir. Proses, flotasyon konsantrelerinin ve kavurma ürünlerinin karıştırmalı değirmende aşırı ince öğütme (d_{80} 5-15 μm) ile mekanik aktivasyonunu takiben otoklav içerisinde basınç altında (100kPa, 98-100°C) çözündürülme işleminden oluşmaktadır. Proses pentlandit konsantresinden nikel, kalkopirit konsantrelerinden bakır ve refrakter altın cevher konsantrelerinden altın kazanımı için uygulanmaktadır. Daha düşük basınç ve sıcaklığın yeterli olması nedeniyle geleneksel basınç oksidasyonuna göre daha basit ve daha ucuz bir prosesdir (Şekil 3).

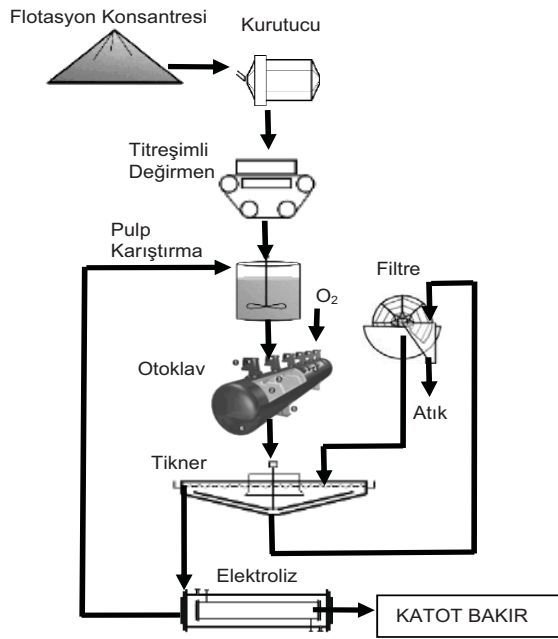
4.3. LURGI-MITTERBERG Prosesi

Genelde refrakter özellikteki kalkopiritten yüksek basınç ve sıcaklık altında bile yaklaşık % 20 bakır kazanımı gerçekleşir. Endüstriyel olarak uygulanan bu proseste titreşimli değirmende mekanik aktivasyon ile kalkopiritin çözülebilirliği artırılmakta ve 300kWh⁻¹ enerji tüketimiyle bakır kazanım verimi % 96 olmaktadır. Öğütme sonunda elde edilen ürün geri dönüşüm elektroliti ile birleştirilmektedir. Elektroliz 1-2MPa basınçta ve 2 saat kalma zamanıyla gerçekleştirilir. Kısmen çözünen demir otoklavda arsenik, antimon, bizmut ve diğer kirlenmelerle birlikte çökelmekte ve katı atıkta kalmaktadır. Basınç liçinden



Şekil 3. AKTIVOX prosesinin akım şeması.

elde edilen çözelti katı sıvı ayırmasını takiben elektroliz edilecek şekilde saflaştırılmaktadır (Balaz, 2003)(Şekil 4).



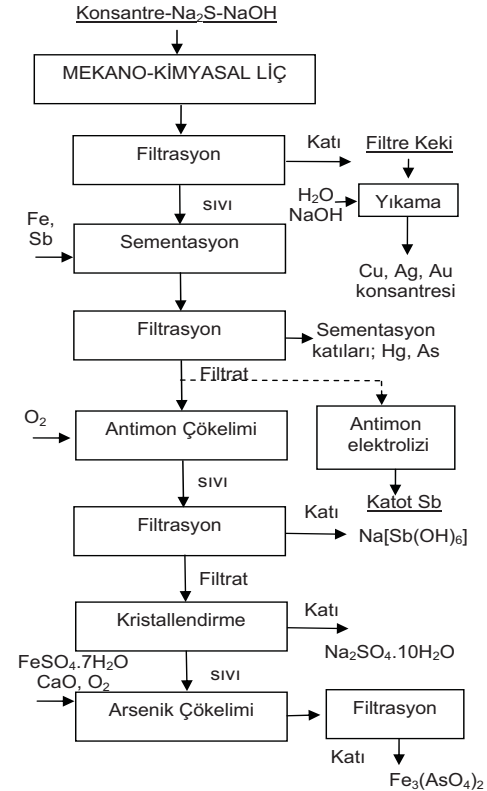
Şekil 4. LURGI-MITTERBERG akım şeması.

4.4. METPROTECH Prosesi

METPROTECH firması tarafından yapılan çalışmalarda altın içeren cevher ya da konsantrelerinin aşırı ince öğütmesi ile birlikte siyanür liçi araştırmıştır. İlk olarak 1988 yılında altın içeren kalsinelerin öğütülmesi (d_{50} 3 μ m) için uygulanmıştır. Daha sonraki on yıl içerisinde Afrika'da uygulanmış ve Avustralya ve Yeni Zelanda'da 400kW gücünde iç hacmi 6000 litreye çıkabilen değirmenler kurulmuştur.

4.5. MELT prosesi

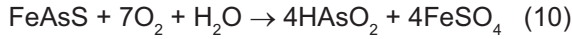
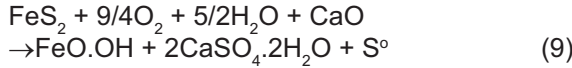
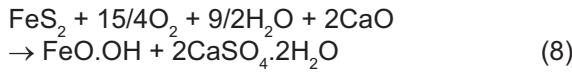
Tetrahedrite ($Cu, Ag_{12}Sb_4S_{13}$) mineralinin liçinde düşük Cu ve Ag kazanımları elde edilmektedir. Melt prosesi tetrahedrit mineralinin ($Cu, Ag_{12}Sb_4S_{13}$) karıştırmalı değirmenlerde mekanokimyasal çözündürmesi işlemidir. Proseste hem öğütme hem de çözündürme işlemleri birlikte gerçekleşmektedir. Proses; laboratuvar ve yarı endüstriyel karıştırmalı değirmenlerde denenip geliştirilmiş ve daha sonra Slovakya'da pilot ölçekli bir tesiste uygulanmıştır. Proses; mekanokimyasal liçi takiben katı sıvı ayırımından sonra Sb ve As çöktürme işlemlerini içermektedir (Balaz, 2003).



Şekil 5. Melt Prosesi akım şeması.

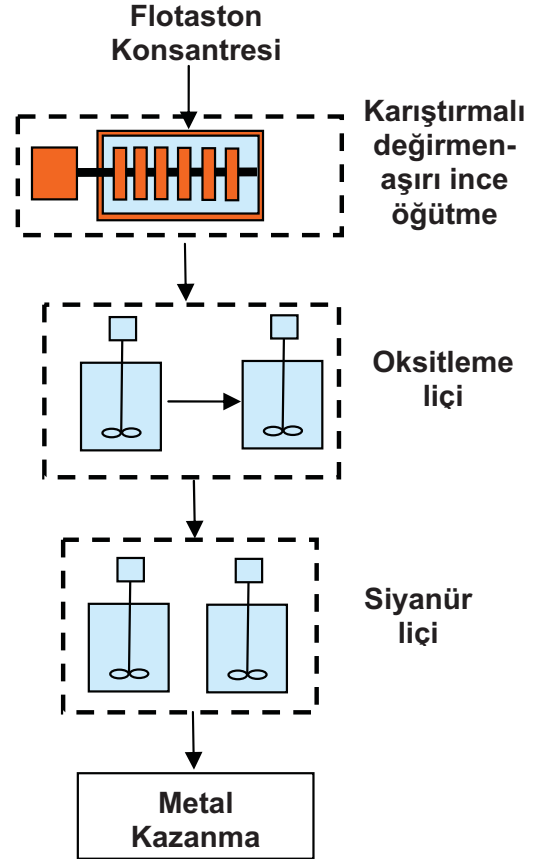
4.6. ALBION Prosesi

Refrakter altın cevherlerinin ön oksidasyon proseslerine alternatif olarak 1993 yılında geliştirilmiş ve şimdilerde Xstrata ve Highlands Pasific/OMRD konsorsiyumunun sahipliğinde dünyanın pek çok yerinde uygulanmaktadır. Proses IsaMill karıştırılmalı değirmen ile sülfür flotasyon konsantranesinin aşırı ince öğütülmesi ve atmosferik basınç altında oksidasyonu aşamalarını içermektedir (Şekil 6). Oksidasyon aşaması sülfürün elementel sülfüre oksitlendiği karıştırılmalı tanklarda atmosferik basınçta sisteme oksijen verilerek yapılmaktadır. Altın içeren piritik cevher alkalın şartlarda, arsenikli cevher ya da konsantre ise asidik şartlarda oksidasyonu işlemine maruz bırakılmaktadır.



ALBION prosesi; düşük işletme ve yatırım maliyetleri, çevreye dost duraylı atık eldesi, daha düşük siyanür tüketimi ve basit proses kontrolü gibi avantajlarından dolayı bakteri ve basınç oksidasyonuna göre daha avantajlı olmaktadır. Core Resources ve Aker Kvaerner Australia şirketlerinin ortaklığıyla Hydrometallurgy Research Laboratuvarlarında North Queensland projesi kapsamında, 22 gr/t Au, 28 gr/t Ag, %22

S ve % 5 As içeren konsantre üzerinde Albion prosenin bakteri ve basınç oksidasyonu gibi alternatif proseslerle karşılaştırmalı araştırılmıştır (Hourn, vd., 2008). Yapılan çalışmalarda Albion prosesinde % 92 Au ve % 75 Ag kazanımları basınç ve bakteri oksidasyonu göre daha düşük yatırım maliyetleri ve benzer işletme maliyetleriyle birlikte gerçekleştirilmiştir (Çizelge 4).



Şekil 6. Albion Prosesi Akım Şeması (Hourn vd., 2008).

Çizelge 4. Albion ve Diğer Alternatif Proseslerin Karşılaştırılması (Hourn vd., 2008)

Metal Verimi	Albion Prosesi	Basınç oksidasyonu	Bakteri oksidasyonu
Liç verimi, Au, %	92	94	78
Liç verimi, Ag, %	75	4	25
Liç oksidasyonu, sülfür, %	70	96	65
Proses Maliyetleri (M\$/yıl)			
Kırma ve öğütme	15,4	15,4	15,4
Flotasyon ve Konsantre Tiknerleme	4	4	4
Oksidasyon	10,5	25,3	29,8
Dekantasyon ve Nötralizasyon	-	2,5	3
CIL, Altın kazanımı ve siyanür bozunması	1,7	1	1,1
Ek gider, % 10	3,2	4,8	5,3
Toplam	34,8	53	58,6

4.7. SUNSHINE Prosesi

1984 yılında Sunshine Mining şirketi antimon, bakır ve gümüş içeren kompleks sülfür konsantrelerinin hidrometalurjik kazanımında yeni bir proses olan Sunshine prosesini geliştirmiştir. Öğütme işlemi tüp değirmende malzemenin % 80'inin $>10\mu\text{m}$ olacak şekilde gerçekleştirilmektedir. Proses sülfür konsantresinin nitrik asit uygulamasından sonra sülfürik asitle birlikte oksijen basıncı altında liç işlemlerini içermektedir. Böylece tetrahedritten alkalın içi sonrasında metallerin kazanılabilmesi sağlanmaktadır (Balaz, 2003).

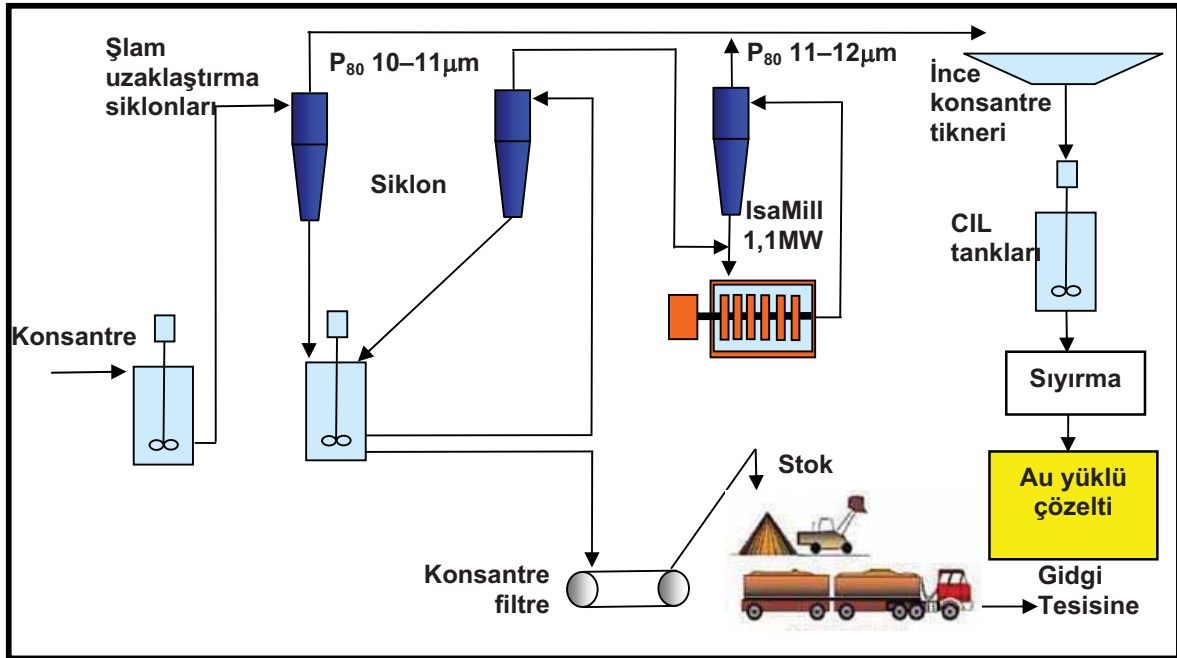
4.8. KALGOORLIE Uygulaması

Avustralya'nın en büyük altın üreticisi olan Kalgoorlie Consolidated altın madeni (KCGM) ($\cong 750,000$ ons/yıl) toplam kapasitesi 20t/h olan iki aşırı ince öğütme devresinde refrakter altın cevheri flotasyon konsantresini kavurmaya alternatif olarak değerlendirmektedir. KCGM'de her bir aşırı ince öğütme devresi için 4,5 milyon ilk yatırım üzere toplam 6milyon \$ harcanmıştır (Deschenes, 2005). Yatay karıştırılmalı IsaMill değirmende aşırı ince öğütme için 6mm boyutunda silika kum öğütücü ortam olarak kullanılmaktadır.

Liç devresine uygun tane boyu beslemesi yapmak için ($d_{80}=10\mu\text{m}$) değirmen siklon (66mm) ile birlikte kapalı devre çalıştırılmaktadır (Şekil 4). Öğütme tane boyutu 11-12 mikron olmakta ve altın kazanma verimi % 75 den % 90'a çıkarılabilmektedir (Çizelge 3) (Ellis, 2008). 12-15kg/t olan siyanür tüketimi yeni durumda azalarak 3,5-4kg/t olmuştur.

Çizelge 3. KCGM Tesis Parametreleri

Parametre	Değer
Konsantre tane boyu, F_{80} , μm	120
UFG besleme boyu, P_{80} , μm	50
Konsantre altın tenörü, ppm	40-50
Altının bulunuşu	Serbest/tellürid
Konsantrenin mineralojisi	% 59,7 pirit, % 0,3 kalkopirit, % 38,2 gang
UFG besleme katı oranı, ağırlıkça %	45-55
UFG ürün boyutu, P_{80} , μm	10
Ortam boyutu ve tipi, mm	6
Ortam malzemesi	silika kum
Altın verimi, %	92
Siyanür tüketimi kg/t	3,5-4



Şekil 7. Kalgoorlie Consolidated Altın Madenin'in (KCGM) Tesis Akış Şeması (Deschenes, 2005).

5. SONUÇLAR

Aşırı ince öğütme geleneksel öğütme ekipmanlarının daha iri öğütücü ortam kullanımından dolayı gerçekleştirilemeyen son yıllarda geliştirilen karıştırmalı değirmenlerde birim zaman ve hacimde açığa çıkan enerji miktarının çok yüksek olması nedeniyle 10 µm nin altında bile ekonomik öğütmeler yapmak mümkün hale gelmiştir. Endüstride çok ince boyutundaki malzemeye olan ihtiyacın gelecekte daha da artacağı düşünülürse, karıştırmalı değirmenlerin geleneksel değirmenlerle karşılaştırıldığında daha düşük enerji tüketimi olması nedeni ile kullanımlarının daha da artacağı görülmektedir.

Bununla beraber, kullanılan karıştırmalı değirmenlerin büyük ölçekte yapılması, ortam aşınmasının fazla olması ve işlem sırasında bilyaların çıkış ızgarasını tıkaması gibi problemlerin çözümü veya öğütme yardımcılarının etkisi de gelecekte araştırma konularını oluşturacaktır.

Aşırı ince öğütmenin refrakter altın cevherlerinin değerlendirilmesinde kullanımı ile mineral matriksi içerisinde kapanım halinde bulunan altının açığa çıkarılması mümkün olabilmektedir. Uygulanan yöntem kavurma işlemine göre daha çevreci ve ekonomik bir proses olarak önem kazanmaktadır. Altının serbestleşmesinin yanında minerallerinin kimyasal ve fizikokimyasal dönüşümlerine neden olan mekanik aktivasyon gibi farklı mekanizmaların oluşumuyla da prosesin etkinliği artmaktadır.

Altın madenciliğinin hızla arttığı ülkemizde, refrakter tip cevherlerin değerlendirilmesi konusu gündeme gelmektedir. Bu alanda ön işlem olarak başarılı bir şekilde kullanılan ve diğer yöntemlere göre önemli avantajlar sağlayan aşırı ince öğütmenin önümüzdeki yıllarda önem kazanacağı öngörülmektedir.

KAYNAKLAR

Adams, M.D., 2005; "Advances in Gold Ore Processing", Developments in Mineral Processing 15, Elsevier.

Balaz, P., 2000; "Extractive Metallurgy of Activated Minerals", Elsevier.

Balaz, P., 2003; "Mechanical Activation in Hydrometallurgy", International Journal of Mineral Processing, **72**, 341-354.

Balaz, P., Ficeriova, J. ve Leon, C.V., 2003; "Silver Leaching from a Mechanochemically Pretreated Complex Sulfide Concentrate", Hydrometallurgy **70**, 113-119.

Corrans, I.J. ve Angove, J.E., 1991; "Ultra Fine Milling for The Recovery of Refractory Gold", Minerals Engineering, **4(11)**, pp.763-776.

Costa, M.C., 1997; "Hydrometallurgy of Gold: New Perspectives and Treatment of Refractory Sulphide Ores", Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, **63**, 63-72.

Deschenes, G., McMullen, J., Ellis, S., Fulton, M. ve Atkin, A., 2005; "Investigation on the Cyanide Leaching Optimization for The Treatment of KCGM Gold Flotation Concentrate-Phase1", Minerals Engineering, **18**, 832-838.

Dikmen, S. ve Ergün, Ş.L., 2004; "Karıştırmalı Bilyalı Değirmenler", Madencilik Dergisi, **(43)4**, 3-15.

Dunn, J.G. ve Chamberlain, A.C., 1997, "The Recovery of Gold from Refractory Arsenopyrite Concentrates by Pyrolysis-oxidation", Minerals Engineering, **10(9)**, 919-928.

Ellis, S., 2008; "Ultra Fine Grinding- A Practical Alternative to Oxidative Treatment of Refractory Gold Ores", <http://www.isamill.com>.

Ficeriova, J., Balaz, P. ve Boldizarova, E., 2005a; "Combined Mechanochemical and Thiosulphate Leaching of Silver from a Complex Sulphide Concentrate", International Journal of Mineral Processing, **76**, 260-265.

Ficeriova, J., Balaz, P. ve Villachica, C.V., 2005b; "Thiosulphate Leaching of Silver, Gold and Bismuth from Complex Sulfide Concentrate", Hydrometallurgy **77**, 35-39.

Ficeriova, J., Balaz, P., Boldizarova, E. ve Stanislav, J., 2002; "Thiosulphate Leaching of Gold from a Mechanically Activated CuPbZn Concentrate", Hydrometallurgy, **67**, 37-43.

Gao, M. ve Holmes, R., 2008; "Developments in Fine and Ultrafine Grinding Technologies for The Minerals Industry", http://www.iom3.org/divisions/mining_technology/fine.pdf

- Gao, M., Holmes, R. ve Pease, J., 2006; "The Latest Developments in Fine and Ultrafine Grinding Technologies", XXIII International Mineral Processing Congress, İstanbul, 30-37.
- Gao, M.W. ve Forsberg, E., 1993; "A Study on The of Effect of Parameters in Stirred Ball Milling", International Journal of Mineral Processing, **37**, 45-59.
- Godocıkova, E., Balaz, P. ve Boldizarova, E., 2002a; "Structural and Temperature Sensitivity of The Chloride Leaching of Copper, Lead and Zinc from a Mechanically Activated Complex Sulphide", Hydrometallurgy, **65**, 83–93.
- Godocıkova, E., Balaz, P., Bastl, Z. ve Brabec, L., 2002b; "Spectroscopic Study of The Surface Oxidation of Mechanically Activated Sulphides", Applied Surface Science, **200**, 36– 47.
- Gunyanga, F.P., Mahlangu, T., Roman, R.J., Mungoshi, J. ve Mbeve, K., 1999; "An Acidic Pressure Oxidation Pre-treatment of Refractory Gold Concentrates from The Kwekwe Roasting Plant-Zimbabwe", Minerals Engineering, **12(8)**, 863-875.
- Gupta, C.K. ve Mukherjee, T.K., 2000; "Hydrometallurgy in Extraction Processes", Volume I, Boston.
- Hacıfazlıoğlu, H, Pilevneli, C.C. ve Torođlu, İ., 2007; "Dikey Pinli Karıştırmalı Değirmende Armutçuk Kömürünün Kuru Öđütölmesi ve Bilya Boyutunun Ürün İnceliğine Etkisi", Madencilik Dergisi, **(46)1**, 33-41.
- Hourn, M., Rohner, P., Bartsch, P ve Ngoviky, K., 2008; "Benefits of Using The Albion Process for a North Queensland Project", www.albionprocess.com.
- Iglesias, N. ve Carranza, F., 1994; "Refractory Gold-bearing Ore: A Review of Treatment Methods and Recent Advances in Biotechnological Techniques", Hydrometallurgy, **(34)**, pp.383-395.
- Jankovic, A., 2001; "Media Stress Intensity Analysis for Vertical Stirred Mills", Minerals Engineering, **(14)10**, 337-345.
- Jankovic, A., 2003; "Variables Affecting The Fine Grinding of Minerals Using Stirred Mills", Minerals Engineering, **(16)**, 337-345.
- Jankovic, A., 2008; "A Review of Re grinding and Fine Grinding Technology-The Facts and Myths", <http://www.metsominerals.com>.
- Jankovic, A., Valey, W. ve La Sora, D., 2008; "Fine Grinding in the Australian Mining Industry", <http://www.metsominerals.com>.
- Kwade, A., 1999; "Wet Comminution in Stirred Media Mills – Research and Its Practical Application", Powder Technology, **105**, 14-20.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994; "Review of Gold Extraction from Ores", Minerals Engineering, **7(10)**, 1213-1241.
- Lichter, J. ve Davey, G., 2006; "Selection and Sizing of Ultrafine and Stirred Grinding Mills", Advances in Comminution, Kawatra S. (ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.
- Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006; "The Chemistry of Gold Extraction", Society for Mining Metallurgy and Exploration.
- Mulak, W., Balaz, P. ve Chojnacka, M., 2002;. "Chemical and Morphological Changes of Millerite by Mechanical Activation", International Journal of Mineral Processing, **66**, 233– 240.
- Parry, J., Klein, B. ve Lin, D., 2006; "Comparison of Ultrafine Grinding Technologies", XXIII International Mineral Processing Congress, İstanbul, 177-183.
- Roshan, B.B., 1990; "Hydrometallurgical Processing of Precious Metal Ores", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, **(6)**, 67-80.
- Sinadinovic, D., Kamberovic, Z. ve Vakanjac, B., 1999; "Refractory Gold Ores, Characteristics and Methods of Their Proccession", VIII. Balkan Mineral Processing Conference, Bildiriler Kitabı, 411-418.
- Tüzün, M.A., Loveday, B.K. ve Hindle, A.L., 1995; "Effect of Pin Tip Velocity, Ball Density and Ball Size on Grinding Kinetics in a Stirred Ball

Mill”, *Int.J. of Miner Proc.* **43**, 179–191.

Wang, Y. ve Forssberg, E., 2007; “Enhancement of Energy Efficiency for Mechanical Production of Fine and Ultra-fine Particles in Comminution”, *China Particuology*, **5**, 193-201.

Wang, Y. ve Forssberg, E., 2008; “International Overview and Outlook on Comminution technology”, <http://pure.ltu.se>.

Welham, N.J., 2001a; “Effect of Extended Grinding on The Dissolution of a Ta/Nb Concentrate”, *Canadian Metallurgical Quarterly*, **40**, 143– 154.

Welham, N.J., 2001b; “Mechanochemical Processing of Enargite (Cu_3AsS_4)”, *Hydrometallurgy*, **62**, 163–173.

Welham, N.J., 2001c; “Mechanochemical Processing of Gold-Bearing Sulphides”, *Minerals Engineering*, **14(3)**, 341– 347.

Welham, N.J., 2001d; “Enhanced Dissolution of Tantalite and Columbite Following Milling”, *International Journal of Mineral Processing*, **61**, 145– 154.

Yue, J. ve Klein, B., 2006; “Effects of Bead Size on Ultrafine Grinding in a Stirred Bead Mill”, *Advances in Comminution*, Kawatra S. (ed.), Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc.

Zheng, J., Haris, C.C. ve Samasundaran, P., 1996; “A Study on Grinding and Energy Input in Stirred Media Mills”, *Powder Technology*, **86(2)**, 171-178.

Zheng, J., Haris, C.C. ve Samasundaran, P., 2007; “The Effect of Additives of Stirred Media Milling of Limestone”, *Powder Technology*, **91**, 173-179.