

BİLİMSEL

MADENCİLİK

SCIENTIFIC MINING JOURNAL

DERGİSİ

ISSN 2564-7024

Cilt / Vol: 60

Sayı / No: 1

Mart / March

2021

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

Ş. Beste Aydın
Ceyda Nur Oğuz
Alim Gül

Orijinal Araştırma / Original Research

Düşük Kalite Kuvars Kumlarının Flotasyon ve Oksalik Asit Liçi ile Zenginleştirilmesi

Beneficiation of Low Quality Quartz Sand by Flotation and Oxalic Acid Leaching

Deus Albert Msumange
Ersin Yener Yazıcı
Oktay Celep
Hacı Deveci

Orijinal Araştırma / Original Research

The Effectiveness of Adsorbents For Selective Recovery of Gold From Copper-Bearing Cyanide Leach Solutions

Bakır İçeren Siyanür Liçi Çözeltilerinden Altının Seçimli Olarak Kazanımında Adsorbanların Etkinliği

Hikmet Sis
Tekin Karaağaç
Mustafa Birinci
Tufan Kiyak

Orijinal Araştırma / Original Research

Enrichment of Low-Grade Magnetite Ore by Magnetic and Gravity Separations: Effect of Particle Size

Düşük Tenörlü Manyetit Cevherinin Manyetik Ayırma ve Yerçekimi ile Zenginleştirilmesi: Tane Boyu Etkisi

İlker Acar

Orijinal Araştırma / Original Research

Olivinin Refrakter Hammaddesi Olarak Kullanımı İçin Demir İçeriğinin Manyetik Ayırma ile Azaltılması

Reduction of Iron Content by Magnetic Separation For Olivine Use as a Refractory Raw Material

Tülin Ulucan
Mustafa Özer
Hüseyin Baştürkcü
Fırat Burat

Orijinal Araştırma / Original Research

Kuyumculuk Kökenli Artıklardan Altın ve Gümüşün Geri Kazanımı

Recovery of Gold and Silver From Wastes Generated in Jewelry Production

Rafet Zeqiri

Orijinal Araştırma / Original Research

Applying Massive Blasting During Ore Exploitation in Underground Mines

Yeraltı Madenlerinde Maden Üretimi Sırasında Büyük Patlatma Uygulaması



TMMOB
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

Cilt / Vol: 60, Sayı / No: 1, Mart / March, 2021

TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın hakemli dergisidir.
A peer-reviewed quarterly journal of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

Baş Editor / Editor-in-Chief

Dr. Nejat Tamzok, Türkiye Kömür İşletmeleri / *Turkish Coal Enterprises*

Editörler / Editors

Dr. Bülent Toka, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü / *General Directorate of Mineral Research and Exploration*

Dr. İlkyay Bengü Can, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Ümit Özer, İstanbul Üniversitesi - Cerrahpaşa / *Istanbul University - Cerrahpaşa*

Dr. Mehtap Gülsün Kılıç, Nadir Toprak Elementleri Araştırma Enstitüsü / *Rare Earth Elements Research Institute*

Editör Yardımcıları / Editor Assistants

Dr. Emre Yılmazkaya, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Ece Kundak, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi / *Eskişehir Osmangazi University*

Ercan Polat, Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi / *Muğla Sıtkı Koçman University*

AMAÇ VE KAPSAM

Bilimsel Madencilik Dergisi TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın açık erişimli elektronik ortamda ve basılı olarak yayımlanan süreli bilimsel yayınıdır. Dergi 1960 yılından itibaren yayımlanmaktadır. Derginin ismi 2016 yılı Haziran sayısına kadar "Madencilik" şeklindeyken, benzer isimli popüler dergilerle karıştırılabilmesi nedeniyle 2016 yılı Eylül sayısından itibaren "Bilimsel Madencilik Dergisi" olarak değiştirilmiş ve o tarihe kadar 0024-9416 olan ISSN numarası da 2564-7024 olarak güncellenmiştir.

Yılda 4 kez (Mart-Haziran-Eylül-Aralık) yayımlanan Bilimsel Madencilik Dergisi (ISSN: 2564-7024), maden mühendisliği ve mineral endüstrisi alanında ulusal ve uluslararası düzeyde yapılan, bilimsel normlara ve yayın etiğine uygun, özgün bilimsel çalışmaları bilim insanlarına, maden mühendislerine ve kamuoyuna duyurmayı ve bu yolla bilimsel bilgiyi toplumla paylaşmayı amaçlamaktadır. Derginin yayın dili Türkçe ve İngilizce'dir.

Dergi, maden mühendisliği alanında özgün bir araştırmayı bulgu ve sonuçları ile yansıtan kuramsal, deneysel ve uygulamalı araştırma makalelerine; yeterli sayıda bilimsel makaleyi tarayıp konuyu bugünkü bilgi ve teknoloji düzeyinde özetleyen, değerlendirme yapan ve bu bulguları karşılaştırarak yorumlayan tarama makalelerine; özgün bir yöntem veya tekniği tarif eden kısa makale olarak tanımlanabilecek teknik notlara; ve gerçek ya da kuramsal bir mesleki uygulamayı temel alan, sistematik veri toplama ve veri analizi içeren vaka çalışmalarına yer vermektedir.

Dergide, yenilenemeyen maden kaynakların sürdürülebilir madencilik ilkeleri doğrultusunda insanlığın hizmetine sunulması için gereken mevcut bilginin geliştirilmesini sağlayacak konularda eserlere öncelik verilmektedir. Bu kapsamda; maden arama, maden yatağı modelleme, topoğrafya, maden ekonomisi, jeostatistik, kaya mekaniği ve jeoteknik, kazılabilirlik etüdü, yer altı ve açık maden işletme, maden tasarımı, madenlerde ve tünellerde tahkimat sistemleri, delme-patlatma tasarımı, madenlerde üretim planlaması ve optimizasyon, madenlerde iş sağlığı ve güvenliği yönetimi, maden havalandırma, yeraltı kömür madenlerinde metan gazı emisyonu ve metan drenajı, cevher hazırlama ve zenginleştirme, proses mineralojisi, analitik teknikler, öğütme, sınıflandırma ve ayırma, flotasyon/flokülasyon, katı/sıvı ayırımı, fiziksel zenginleştirme yöntemleri, hidro ve biyometalurji, üretim metalurjisi, modelleme ve simülasyon, enstrümantasyon ve proses kontrol, geri dönüşüm ve atıkların işlenmesi, maden hukuku, madenlerde çevre sağlığı ve yönetimi, madenlerde nakliyat, makina ve ekipman seçimi ve planlaması, kömür gazlaştırma, mermer teknolojisi, endüstriyel hammaddeler, uzay madenciliği, denizaltı madenciliği ve mekanizasyon ile ilgili konular dergi içeriğinde yer almaktadır.

Gönderilen yazılar editörler kurulu ve konusunda uzman hakemler tarafından bağımsız ve akademik yayıncılığa en iyi uygulamalarla uyumlu şekilde değerlendirilmekte olup, değerlendirme süreci sonunda yayınlanması uygun görülen yazıların yayın hakları yazarlar tarafından telif sözleşmesi ile TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na devredilir.

AIMS AND SCOPE

Scientific Mining Journal, which is published in open access electronic environment and in printed, is a periodical scientific journal of Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects Chamber of Mining Engineers. The name of the journal was "Mining" until June 2016 and it has been changed to "Scientific Mining Journal" since September 2016 because it can be confused with popular journals with similar names and the ISSN number has been updated from 0024-9416 to 2564-7024.

Scientific Mining Journal, published four times a year (March-June-September-December), aims to disseminate original scientific studies which are conducted according to the scientific norms and publication ethics at national and international scale, to scientists, mining engineers, the public; and thus to share scientific knowledge with society. The journal is in both Turkish and English.

The journal covers theoretical, experimental, and applied research articles, which reflects the findings and results of an original research in the field of mining engineering; review articles, which assess, evaluates, and interprets the findings of a comprehensive review of sufficient number of scientific articles and summarize them at present information and technology level; technical notes, which may be defined as a short article that describes a novel methodology or technique; a case studies, which are based on the theoretical or real professional practice and involves systematic data collection and analysis.

The journal gives priority to works that will enable the advancement of current available information necessary to serve humanity with nonrenewable mineral resources with the perspective of sustainable mining principles. In this context, mine exploration, mineral resource modeling, surveying, mine economics and feasibility, geostatistics, rock mechanics and geotechnics, diggability studies, underground and surface mining, mine design, support design in underground mines and tunnels, rock penetration and rock fragmentation, mine production planning and pit optimization, mine health and safety management, mine ventilation, methane emission and drainage in underground coal mines, mineral processing and beneficiation, process mineralogy, analytical techniques, mineral comminution, mineral classification and separation, flotation/flocculation, solid/liquid separation, physical enrichment methods, hydro and biometallurgy, production metallurgy, modeling and simulation, instrumentation and process control, recycling and waste processing, mining law, environmental health and management, transportation, machinery and equipment selection and planning, coal gasification, marble technology, industrial minerals, space mining, submarine mining and mechanization are included in the journal content.

Submitted manuscripts are evaluated by the editorial board and expert referees independently in accordance with the best practices in academic publishing. The publishing rights of the manuscripts, approved for publication at the end of the evaluation process, are transferred to the Chamber of Mining Engineers by the authors.

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ

Scientific Mining Journal

Bilimsel MADENCİLİK Dergisi makale dizin ve özlerinin yer aldığı veri tabanları:

Scientific MINING Journal is indexed or abstracted in:

SCOPUS

Google Scholar

ULAKBİM TR Dizin

GeoRef

OpenAIRE

Makale Yazım Kuralları, Yayın Danışma Kurulu, Hakem Değerlendirme Süreci ve Hakem Listelerine <http://www.madencilik.org.tr> adresinden erişilebilir.

Author Instructions, Editorial Advisory Board, the Peer Review Process and Reviewer Lists can be accessed from <http://www.mining.org.tr>

Etik Kurallar / Publication Ethics

Dergiye gönderilecek çalışmalarda, araştırma ve yayın etiğine uyulması tartışmasız bir ön koşul olarak kabul edilmektedir. Yayın Etik Kurallarına <http://www.madencilik.org.tr> adresinden erişilebilir.

Complying with the research and publication ethics is considered an indisputable precondition to be published. Publication Ethics can be accessed from <http://www.mining.org.tr>

BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ
Scientific Mining Journal

TMMOB Maden Mühendisleri Odası adına sahibi /
Owner on behalf of the Chamber of Mining Engineers of Turkey: Ayhan Yüksel

Sorumlu yazı işleri müdürü / *Responsible editing manager: Mehmet Erşat Akyazılı*

Yönetim yeri ve yazışma adresi / *Correspondence address:*
Selanik Cad. No: 19/4 06650 Kızılay-Çankaya / ANKARA TURKEY

Tel: +90 312 425 10 80 / +90 312 418 36 57 • Fax: +90 312 417 52 90

e-mail: bilgi@madencilik.org.tr / info@mining.org.tr
web: <http://www.madencilik.org.tr> / <http://www.mining.org.tr>

Yayın türü / *Publication type: Yerel süreli yayın, 3 ayda bir yayımlanır / Local periodical, quarterly*

Tasarım / *Design: Gülendem Gültekin*

Baskı yeri / *Printed at: Ziraat Gurup Matbaacılık Ambalaj San. ve Tic. A.Ş.*

Baskı tarihi ve saati / *Printing date: 01.03.2021 at 09:00*

Basım adedi / *Number of printed copy: 1500*

BİLİMSEL
MADENCİLİK
SCIENTIFIC MINING JOURNAL
DERGİSİ

TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını / The Publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey

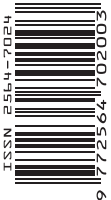
MART
MARCH
2021

CİLT
VOLUME
60

SAYI
NUMBER
1

İÇİNDEKİLER / CONTENTS

- Ş. Beste Aydın
Ceyda Nur Oğuz
Alim Gül
- 7
- Orijinal Araştırma / *Original Research*
Düşük Kalite Kuvars Kumlarının Flotasyon ve Oksalik Asit Liçi ile Zenginleştirilmesi
Beneficiation of Low Quality Quartz Sand by Flotation and Oxalic Acid Leaching
- Deus Albert Msumange
Ersin Yener Yazıcı
Oktay Celep
Hacı Devenci
- 21
- Orijinal Araştırma / *Original Research*
The Effectiveness of Adsorbents For Selective Recovery of Gold From Copper-Bearing Cyanide Leach Solutions
Bakır İçeren Siyanür Liçi Çözeltilerinden Altının Seçimli Olarak Kazanımında Adsorbanların Etkinliği
- Hikmet Sis
Tekin Karaağaç
Mustafa Birinci
Tufan Kıyak
- 31
- Orijinal Araştırma / *Original Research*
Enrichment of Low-Grade Magnetite Ore by Magnetic and Gravity Separations: Effect of Particle Size
Düşük Tenörlü Manyetik Cevherinin Manyetik Ayırma ve Yerçekimi ile Zenginleştirilmesi: Tane Boyu Etkisi
- İlker Acar
- 41
- Orijinal Araştırma / *Original Research*
Olivinin Refrakter Hammaddesi Olarak Kullanımı İçin Demir İçeriğinin Manyetik Ayırma ile Azaltılması
Reduction of Iron Content by Magnetic Separation For Olivine Use as a Refractory Raw Material
- Tülin Ulucan
Mustafa Özer
Hüseyin Baştürkcü
Fırat Burat
- 51
- Orijinal Araştırma / *Original Research*
Kuyumculuk Kökenli Artıklardan Altın ve Gümüşün Geri Kazanımı
Recovery of Gold and Silver From Wastes Generated in Jewelry Production
- Rafet Zeqiri
- 63
- Orijinal Araştırma / *Original Research*
Applying Massive Blasting During Ore Exploitation in Underground Mines
Yeraltı Madenlerinde Maden Üretimi Sırasında Büyük Patlatma Uygulaması





Orijinal Araştırma / Original Research

DÜŞÜK KALİTE KUVARS KUMLARININ FLOTASYON VE OKSALİK ASİT LİÇİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

BENEFICIATION OF LOW QUALITY QUARTZ SAND BY FLOTATION AND OXALIC ACID LEACHING

Ş. Beste Aydın^{a,*}, Ceyda Nur Oğuz^{a,**}, Alim Gül^{a,***}

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 1 Ekim / October 2020

Kabul Tarihi / Accepted : 8 Ocak / January 2021

Anahtar Sözcükler:

Silis kumu,
Manyetik ayırma,
Flotasyon,
Oksalik asit liçi.

ÖZ

Bu çalışmada, Cam-İş Madencilik A.Ş. (Bilecik)'den temin edilen %82,03 SiO₂, %3,13 Al₂O₃, %0,48 Fe₂O₃ ve %0,17 TiO₂ içeren silis kuamlarının fiziksel ve kimyasal yöntemlerle zenginleştirme olanakları araştırılmıştır. Manyetik ayırma ile zenginleştirme deneyleri sonucunda uygun kimyasal bileşimde ve kullanılabilir nitelikte bir silis konsantresi elde edilememiştir. Aşındırıcı-yıkama işleminin ardından pH 9'da gerçekleştirilen flotasyon işleminde ise bastırıcı olarak Na₂SiO₃ ve kollektör olarak Derna 7 kullanılarak %96,30 SiO₂ ve %0,30 Fe₂O₃ içeren silis konsantresi elde edilmiştir. Flotasyon ile safsızlıklar yeterli derecede uzaklaştırılmadığı için oksalik asit liçi uygulanmıştır. Flotasyon sonrası elde edilen silis konsantresi üzerinde yapılan oksalik asit liçi sonucunda silis kumunda %97,18 SiO₂ ve %0,054 Fe₂O₃ içeriklerine ulaşılmıştır.

Keywords:

Silica sand,
Magnetic separation,
Flotation,
Oxalic acid leaching.

ABSTRACT

In this study, the enrichment possibilities of silica sands containing 82.03% SiO₂, 3.13% Al₂O₃, 0.48% Fe₂O₃, and 0.17% TiO₂ obtained from Cam-İş Madencilik A.Ş. (Bilecik) were investigated by physical and chemical methods. As a result of the magnetic separation enrichment tests, a silica concentrate in suitable chemical composition and usable quality could not be obtained. After the dispersion and classification process, the silica concentrate containing SiO₂ of 96.30% and Fe₂O₃ of 0.30% was obtained by using Na₂SiO₃ as depressant and Derna 7 as collector in the flotation process carried out at pH 9. Since impurities could not be removed sufficiently by flotation, oxalic acid leaching was applied. As a result of oxalic acid leaching carried out on the silica concentrate obtained with flotation, 97.18% SiO₂ and 0.054% Fe₂O₃ contents were reached in silica sand.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: beste.aydin@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3873-6593>

** ceydaoguz95@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0003-3957-4805>

*** gulalim@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-1087-6589>

GİRİŞ

Kuvars kumu, kuvarsça zengin magmatik, metamorfik kayaların ayrışması sonucu oluşan silis (SiO_2), az miktarda kil, feldspat, demir oksitler ve karbonatlar içeren 2 mm'den küçük boyutlu ve beyaz renkli taneciklerdir. Demir içerikleri arttıkça renkleri pembeden kahverengiye kadar değişmektedir. Kuvars minerali ise saf halde %46,5 Si ve %53,3 O_2 içerir ve en çok mağmatik kayalarda bulunmaktadır. Kuvars kumlarının ana kullanım alanları cam ve döküm

sanayileri olup inşaat sanayinde, aşındırıcıların üretiminde, metalurji, deterjan, boya plastik, lastik, seramik sanayilerinde ve petrol üretiminde de kullanılmaktadır (DPT, 2001; Url-1). Kuvars kumu, kimyasal, fiziksel ve mineralojik özelliklerine göre farklı mineraller içermesinden dolayı kullanım alanları değişiklik göstermektedir. Endüstriyel kuvars kumunda aranan standartlar sektöre göre Çizelge 1'de özetlenmiştir.

Çizelge 1. Kuvars kumlarının kullanım alanlarına göre spesifikasyonları (DPT, 2001; Karagüzel, 2019)

Kullanım Alanları	Standart Özellikler
Cam Üretimi	Minimum %98 SiO_2 , maksimum %0,1 Fe_2O_3 içermesi ve tane boyut aralığının -0,5 +0,106 mm olması gerekmektedir.
Silika Tuğla	SiO_2 oranının %95-99, Fe_2O_3 oranının %0,3-1,3; Al_2O_3 içeriğinin %0,1-2,8; CaO içeriğinin %0,2-2,4; Na_2O ve K_2O içeriğinin ise %0,2- 1,5 olması gerekmektedir. Düşük kalitede silika tuğla üretimi ise %87-96 oranında SiO_2 içeren kuvars kumlarından yapılmaktadır.
Curuf yapıcı	SiO_2 oranı minimum %90, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oranı maksimum %1,5; MgO ve CaO içeriği ise maksimum %0,2 olmalıdır.
Döküm	Kuvars kumunun -0,7+0,1mm boyutunda olması, dengeli dağılması ve 1500°C 'de sinterleşmemesi gerekir. SiO_2 içeriği minimum %95, CaO ve alkali toplamı minimum %0,6 olmalıdır.
Silikonferrosilikon üretimi	SiO_2 oranı minimum %96-98, Al_2O_3 ve Fe_2O_3 oranı en yüksek %0,2 olmalıdır.
Gaz Beton	SiO_2 oranının en az %75,5, yapı kumunda en az %95, pres tuğla yapımında ise en az %80 olması gerekmektedir.
Seramik Çamuru	SiO_2 içeriği %90-92; Al_2O_3 içeriği %6-8; Fe_2O_3 içeriği %0,5; TiO_2 oranı %0,45 olmalıdır. Frit ve sır üretiminde kullanılacak kuvars kumunun SiO_2 içeriği en az %99,4, Al_2O_3 oranı %0,01, Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO, MgO ve Na_2O içeriği %0,03 ve K_2O oranı %0,06 olmalıdır. Bu amaçla kullanılacak kuvars kumlarının; +0,032 mm boyut grubunda %8,0-26,5 ve 0,032 mm boyutunda ise %73,5-92,0 oranında malzeme olmalıdır.

Kuvars içeriğini artırmak için, kuvars kumundaki Al, Fe, Ti, K ve Na gibi safsızlıkların giderilmesi kritik önem taşımaktadır (Xuesong vd., 2020). Kuvars kumunda demir bileşiklerinin varlığı, optik fiber, cam, seramik ve refrakter malzemelerin üretimini engellemektedir (Taxiarchou vd., 1997). Demir kirliliklerinin fiziksel (Palaniandy, 2007; Mowla vd., 2008), fizikokimyasal, kimyasal (Taxiarchou vd., 1997; Veglio vd., 1999; Zhou, 2005; Shen ve Peng, 2008) ve biyolojik yöntemlerle (Styriaková vd., 2003; Arvamangala ve Natarajan, 2011) giderilmesi için çalışmalar yapılmıştır. Bazı durumlarda hem kirliliklerin giderilmesi hem de silis kumunun içeriğini yükseltmek için bu yöntemlerin çeşitli kombinasyonlarının uygulanması önerilmektedir (Banza vd., 2006; Al-Maghrabi, 2004). Fiziksel ve fizikokimyasal

yöntemler fiziksel olarak bağlanmış safsızlıkları uzaklaştırmak için uygun yöntemler olup, safsızlıkların mineral kafesi içerisinde yer alması veya kimyasal bağlarla bağlanmaları durumunda kimyasal yöntemler uygulanmaktadır (Loritsch ve James, 1991; Akçıl vd., 2007) En uygun yöntem cevherin mineralojik yapısına ve demirin cevher içindeki dağılımına bağlı olarak belirlenmelidir (Du vd., 2011).

Silis içerisindeki safsızlıkların giderilebilmesi amacıyla kullanılan en bilinen fiziksel yöntemler aşındırıcı yıkama, gravite, manyetik ve elektrostatik ayırmadır. Bu yöntemler flotasyon ve kimyasal yöntemlere göre çevresel etkileri ve üretim maliyetleri açısından daha avantajlıdır. Ancak tane serbestleşmesinin çok ince olduğu

durumlarda demiroksit ve kil gibi safsızlıkların giderilmesinde fiziksel zenginleştirme yöntemleri etkili olmamaktadır.

Silis kumlarının zenginleştirilmesinde flotasyon yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle silis kumu içerisindeki Al, Fe ve Ti gibi safsızlıkların giderilmesinde tane serbestleşme boyutunun çok ince olmasından dolayı yıkama ve gravite ile zenginleştirme yöntemleri yetersiz kalmaktadır. Bu amaçla yapılan flotasyon işlemi ile kuvars kumunda daha az miktarda bulunan safsızlıklar yüzdürülerek ters flotasyon yapılmaktadır. Kuvars kumu içerisinde bulunan manyetit, hematit, götit, siderit ve limonit gibi demir oksit mineralleri yağ asitleri, sabunlar, sülfonatlar, ve hidroksamatlar gibi anyonik kollektörler ile yüzdürülmektedir (Pattanaik ve Venugopal, 2018).

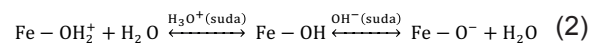
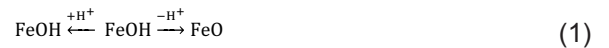
Yağ asitleri ve sabunlar karboksil grubuna ait anyonik oksihidril tipi kollektörlerdir. Karboksilatların apolar grubu hidrojen ile bağ yaptığından yağ asidi, alkali metallere bağ yaptığından ise sabun olarak adlandırılır. Oleik asit, sentetik yağ asitleri, tall yağları (%30 oleik asit, %45 linoleik asit ve %14 pinoleik asit karışımı) ve bazı oksitlenmiş petrol türevleri demir flotasyonunda kullanılan yağ asitlerini oluşturmaktadır. Sodyum oleat ve sodyum lorat ise sabunlara örnek olarak gösterilebilir. Yağ asitlerinin etkinliğini arttırmak için sodyum silikat gibi bir dağıtıcı kullanımı ve yüksek pülpte katı oranında kondüsyonlanma gerekebilmektedir (Bulatovic, 2007; Nakhaei ve Irannajad, 2018). Sodyum oleat, oleik asit ve lorik asitin hematit yüzeyinde kimyasal olarak adsorplandığı tespit edilmiştir (Peck vd., 1966; Han vd., 1973; Kulkarni ve Somasundaran, 1975; Buckland vd., 1980). Oleik asidin protonları mineral yüzeyinde bulunan hidroksil grupları ile kolaylıkla nötrale olabilmekte ve bu durum oleik asitin adsorpsiyonunu kolaylaştırmaktadır (Somasundaran ve Huang, 2000). Lorik asit ile hematit üzerinde yapılan flotasyon deneylerinde ise en yüksek verimin pH 6,7-8,5 arasında elde edilebileceği belirlenmiştir (Pattanaik ve Venugopal, 2018).

Sülfonatlar, petrol fraksiyonlarının sülfirik asit ile muamelesinin ardından sülfonat ekstraksiyonu ve saflaştırılması işlemleri sonucunda üretilmektedir (Bulatovic, 2007). Mowla vd. (2008) tarafından silis kumu cevherinden hematit mineralinin flote edilerek uzaklaştırılması için sülfonat tipi

kollektörlerin (Aero-800) etkisi incelenmiştir. Sülfonatlar kuvvetli bir asit ile kuvvetli bir bazın tuzu olmalarından dolayı suda tamamen çözünürler ve bu sebeple sabun flotasyonunun aksine sülfonatlar ile asidik ortamda flotasyon yapılabilmektedir (Atak, 2017).

Hidroksilin N-alkali türevi olan hidroksamatlar, şelat yapıcı reaktiflerdir. Metal kompleksleşmesine olan ilgilerinden ve diğer toplayıcılara kıyasla seçicilikleri daha yüksek olduğundan dolayı oksit minerallerinin flotasyonunda kollektör olarak yaygın kullanım alanına sahiptirler. Çözeltide yağ asitleri gibi davranan bu kollektörlerin karbonatlara karşı selektiflikleri çok yüksektir. İnce tanelere duyarlılıklarından dolayı kondüsyonlanmadan önce ortamdaki şlamın uzaklaştırılması gerekmektedir (Nakhaei ve Irannajad, 2018). Hidroksamatlar ile flotasyon için optimum pH değeri 9'dur. Doğal demir oksitin sıfır yük noktası pH 6,7 olduğu için bu kollektörler kimyasal olarak adsorplanmaktadır (Bulatovic, 2007).

Çözeltinin pH'ı değiştiği zaman demir oksitin yüzey yükü hidroksil grubunun protonasyon ve deprotonasyonuna bağlıdır. Bir çok çalışmada demir oksitlerin çoğu için, pH 7 sıfır yük noktası olarak bildirilmiştir. Eşitlik 1 ve 2'de görüldüğü gibi demir oksitlerin yüzey yükünün belirlenmesinde potansiyeli tayin eden iyonların (H⁺ ve OH⁻) adsorpsiyonu ve desorpsiyonu önemli rol oynamaktadır. Hematit mineralinin sıfır yük noktası bağlı olduğu silikat ve diğer gang tipi minerallere bağlı olarak 5,98 ile 7,01 arasında değişmektedir. Eğer hematit taneleri yeterince serbestleşmemiş ise sıfır yük noktası kuvarsa daha yakın olacaktır. pH<2 olduğu durumda silikatların yüzeyi pozitif, pH=2'de nötr ve pH>2'de ise negatif yüklüdür (Pattanaik ve Venugopal, 2018). Su içerisinde kuvarsin yüzeyindeki kırılmış bağlar su molekülleri ile reaksiyona girerek yüzeyde silisik asit tabakası oluşmaktadır. Silisik asitin iyonlaşması kuvarsin yüzey yükünde değişimlere sebep olmaktadır (Rao vd., 2011).

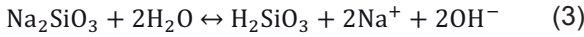


(Pozitif yüklü yüzey) (Yüzey yükü sıfır) (Negatif yüklü yüzey)

Kuvarsin ters flotasyonunda en önemli sorun, çözelti içerisinde bulunan toprak alkali metaller,

kurşun, çinko, bakır ve demir tuzlarının hidrolize olması ile ortaya çıkan metal-hidroksit kompleks iyonlarının kuvarsın canlandırılmasına sebep olmasıdır. Canlandırılmış kuvarsın bastırılmasında çözeltideki metal iyonlarını azaltıcı soda, sodyum silikat ve kalgon gibi maddeler kullanılmaktadır (Atak, 2017).

Ca⁺², Ba⁺², Mg⁺², Al⁺³ ve Fe⁺² gibi iyonlar kuvars üzerine adsorplanarak kuvarsın yüzey yükünü değiştirir ve anyonik kollektörler ile flote edilmesine neden olmaktadır. Fuerstenau vd. (1963) kuvarsın asidik pH'ta Fe⁺³ tarafından canlandırılarak kuvars üzerindeki kollektör adsorpsiyonunu ve dolayısıyla kuvars flotasyonunu arttırdığını bulmuşlardır. Srdjan (2007), yüzey yükü değişmiş kuvars mineralinin demir oksitler ile yüzmesini önlemek için kullanılan sodyum silikatın (Na₂SiO₃) eşitlik 3, 4 ve 5'de gösterildiği gibi suda OH⁻, HSiO₃⁻ ve SiO₃⁻² gibi anyonik türleri oluşturduğunu belirtmiştir. OH⁻ iyonlarının ortamın pH değerini arttırdığını, HSiO₃⁻ ve SiO₃⁻² iyonlarının ise silikat dağıtıcısı ve bastırıcısı olarak görev aldığını ileri sürmüştür.

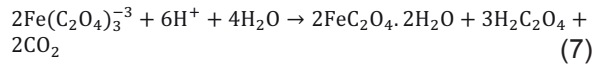
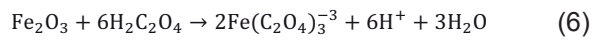


Liu ve Sun (2011) sodyum silikatın demir ile aktive olan kuvars için etkili bir bastırıcı olduğunu tespit etmiştir. Sodyum silikatın hidrolizi sonucunda negatif yüklü kolloidal silikat ve Si(OH)⁻³ oluştuğunu, oluşan bu yapıların kuvars üzerinde adsorbe olduğunu ve bu nedenle yüzey hidrofobikliğin azaldığını öne sürmüşlerdir. Bununla birlikte sodyum silikat pülp içerisinde ilave edildiğinde (Si_xO_y)^{-z} iyonları ile Ca⁺² ve Ba⁺² iyonları karmaşık iyonlar oluşturur ve böylece bu iyonların ince taneler üzerindeki topaklanma ve şlamla kaplama gibi olumsuz etkileri de engellenmiş olmaktadır (Çilek, 2006).

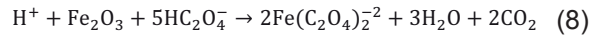
Kimyasal yöntemler, inorganik ve organik asitlerin kullanılarak demirin çözündürülmesi işlemini içermektedir. En yaygın olarak kullanılan inorganik asitler sülfürik (Veglio, 1997) ve hidroklorik (Patermarakis ve Paspaliaris, 1989; Lanyon vd., 1999) asitlerdir. Ancak bu asitler genellikle maliyetli olduklarından ve kullanımları sonrasında ortaya çıkan çevreye zarar veren kimyasal kirleticilerden dolayı tercih edilmemektedir. Bu nedenle daha etkili ve çevre

dostu olabilecek alternatif yöntemlerin arayışına girilmiş ve oksalik, askorbik ve sitrik asit gibi organik asitlerle çözündürme prosesi üzerinde çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda, oksalik asidin diğer organik asitlere kıyasla asit gücü, iyi kompleks oluşturma özelliği ve yüksek indirgeme gücü nedeniyle iyi sonuçların alındığı belirtilmiştir (Ambikadevi ve Lalithambika, 2000).

Eşitlik 6 ve 7'de verilen tepkimelere göre pH 2-3'de oksalik asit ile Fe (III) iyonları kompleks oluşturabilir ya da pH<1,5'da oksalik asit demir oksidi indirgeyebilmektedir (Veglio, 1997; Akçıl vd., 2007).



Lee vd. (2007), Eşitlik 8'de de gösterildiği gibi oksalik asitin pH 2,5-3 aralığında HC₂O₄⁻ formunda bulunduğundan HC₂O₄⁻ oksitlenirken Fe₂O₃'ün indirgenerek Fe(II) oksalat oluştuğunu ileri sürmüşlerdir.



Ortam Eh-pH koşullarına, demir ve oksalik asit konsantrasyonlarına bağlı olarak mineral yüzeyinde mineralin pasifleşmesine ve düşük demir çözünme verimlerine sebep olan FeC₂O₄ oluşumu gözlemlenebilir. Bu bakımdan FeC₂O₄ oluşumunu engellemek için liç sırasında Eh-pH koşullarının kontrol edilmesi gerekmektedir (Lee vd., 2007; Akçıl vd., 2007).

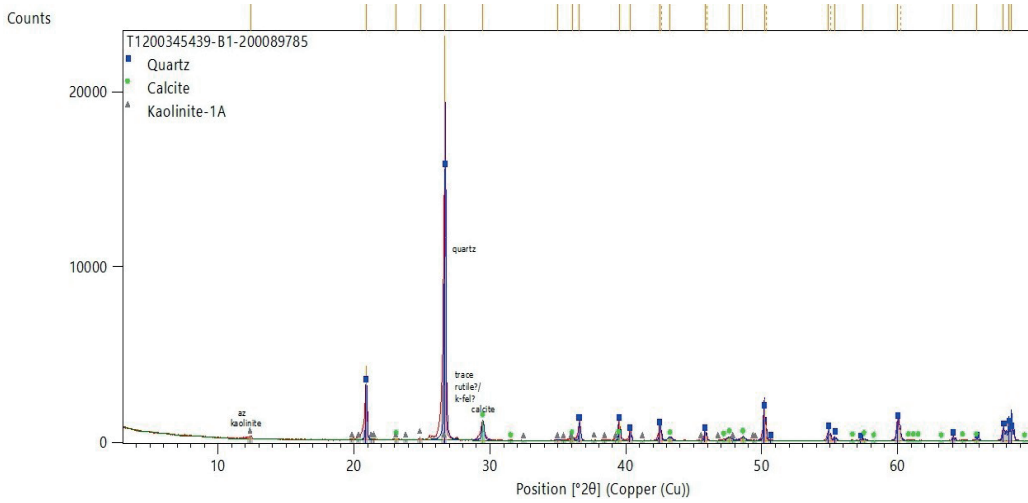
Veglio vd. (1999) kuvars kumundan demir giderimi için 80°C sıcaklıkta 160 µm tane boyutunda, %10 pülp katı oranında, 3 saat liç süresinde ve 3 g/L oksalik asit ile çözündürme işlemi yaparak %45-50 oranında demir giderimi sağlamışlardır. Du vd. (2011) 95°C sıcaklıkta, 500 rpm karıştırma hızında, 150 W ultrason gücünde ve 4 g/L oksalik asit ilavesi ile gerçekleştirdikleri demir liçinde, liç verimleri %75,4'e ulaşmıştır. Tuncuk ve Akçıl (2016) kuvars kumundan demir giderimi için %20 pülp katı oranında, 0,5 M H₂SO₄ ve 10 g/L oksalik asit ilavesi ile 90°C sıcaklıkta ve 120 dk liç süresinde kimyasal çözündürme uygulayarak %98,9 Fe₂O₃ giderimi sağlamışlardır. Özer vd. (2018) cam kumu zenginleştirme tesislerinden elde edilen -100 µm boyutundaki yan üründen kil uzaklaştırma işlemi ile ön konsantre elde

etmişlerdir. Bu ön konsantre üzerinde 0,4 M oksalik asit konsantrasyonu, 1/4 katı-sıvı oranı, 80°C sıcaklık ve 2 saat liç süresi şartlarında gerçekleştirilen oksalik asit ile çözündürme deneyleri sonucunda; %99,16 SiO₂; %0,04 Fe₂O₃; %0,53 Al₂O₃ kimyasal içeriğine sahip bir silis konsantresi üretmişlerdir. Kuvars numunesindeki Fe₂O₃ miktarı 37,8 ppm'e düşürülerek %88,72 Fe₂O₃ giderim verimi, TiO₂ miktarı ise 374,6 ppm'e düşürülerek %32,54 TiO₂ giderim verimi elde edilmiştir.

Bu çalışmada düşük SiO₂ içeriğine sahip kuvars kumunun safsızlıklarından uzaklaştırılarak sektörel bazda kullanımı için uygun yöntemlerin belirlenmesi amaçlanmıştır. Bu bakımdan fiziksel, ve kimyasal yöntemlerin uygulanabilirliği araştırılmıştır.

1. MALZEME ve YÖNTEM

Çalışma kapsamında Camişi Madencilik A.Ş' den temin edilen Bilecik bölgesine ait kuvars kumu numunesi kullanılmıştır. -0,5+0,074 mm boyut aralığında gönderilen numuneye öncelikle minerolojik ve kimyasal analizler yapılmıştır. Numunenin minerolojik analizi XRD (X-ışını Kırınım Yöntemi- Panalytical, X Pert pro), kimyasal analizi ise XRF (X-ışını floresans spektrometresi) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de gösterilen XRD sonuçlarına göre malzemenin büyük çoğunluğunu kuvars oluştururken az miktarda kalsit ve kaolinit minerallerinin de bulunduğu tespit edilmiştir. Çizelge 2'de gösterilen kimyasal analiz sonuçlarına göre ise, malzemenin %82,03 SiO₂ ve %0,48 Fe₂O₃ içeriğine sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 1. Kuvars numunesinin XRD analiz sonuçları

Çizelge 2. Numunenin kimyasal analiz sonuçları

Bileşim	İçerik, %
SiO ₂	82,03
Al ₂ O ₃	3,13
Fe ₂ O ₃	0,48
TiO ₂	0,17
CaO	6,84
MgO	0,09
Na ₂ O	0,02
K ₂ O	0,60
Kızdırma Kaybı	6,64

Kuvars kumunun sektörde hammadde olarak kullanılabilmesi için maksimum SiO₂ içeriğine ulaşmak ve demir içeriğini de mümkün olduğu kadar düşürebilmek için zenginleştirme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yaklaşık 30 kg olarak temin edilen malzeme numune bölücü ve kareyaj yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Zenginleştirme çalışmalarında fiziksel işlem olarak manyetik ayırma, fizikokimyasal işlem olarak flotasyon ve kimyasal işlem olarak da liç yöntemi uygulanmıştır. Manyetik ayırma deneyleri için yüksek alan şiddetli PERMROLL marka Rems tipi manyetik ayırıcı kullanılmıştır.

Flotasyon deneylerinde ters flotasyon yöntemi uygulanarak demir minerallerinin yüzdürülmesi

amaçlanmıştır. Deneyler, Denver marka D12 model laboratuvar tipi flotasyon makinasında 500 g malzeme ile 1,7 L'lik flotasyon hücrelerinde 1300 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Deneylerde bastırıcı olarak %10'luk derişimde Na_2SiO_3 , kollektör olarak %1'lik derişimde R801+R825, PA3+RS100 ve Derna7 kullanılmıştır. Silikat bastırıcısı olarak kullanılan sodyum silikat (Na_2SiO_3) ilk kademe ilave edildikten sonra pülp 5 dk kondüsyonlanmıştır. Her kademe için pülpün kollektörler ile kondüsyonlanma süresi ve flotasyon süresi 2'şer dk'dır. Scrubber kullanılarak yapılan aşındırma yıkama işlemi 900 dev/dk'da, %60 pülpde katı oranında ve 30 dk süre ile gerçekleştirilmiştir. İşleminin ardından çok ince boyutlu kil ve demir oksitleri ayırmak için pülp halindeki malzeme 0,106 mm elekten elenerek sınıflandırma yapılmıştır.

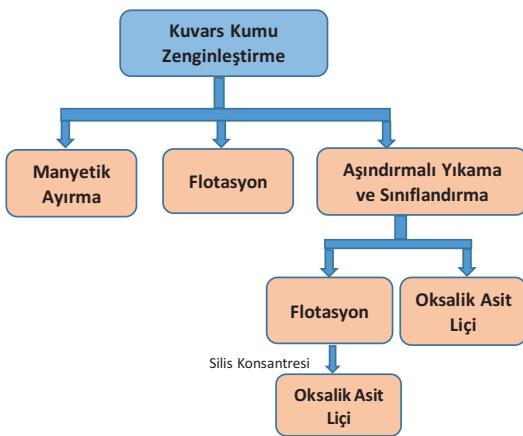
Liç işlemi ise IKA RCT Basic marka anlık sıcaklık göstergeli manyetik karıştırıcı ile 0,5 L silindirik cam reaksiyon hücrelerinde, 600 dev/dk karıştırma hızında, 2 saatlik liç süresinde, 1/4 katı-sıvı oranında, 0,5 M oksalik asit ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) konsantrasyonunda ve 20-80°C arası sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Liç işleminden sonra vakumlu filtre yardımıyla katı-sıvı ayırımı yapılarak elde edilen liç kekinin kimyasal analizi yapılmıştır. Demir çözündürme verimleri, liç kekinin kimyasal analiz sonuçları ve kuvars kumunun başlangıç içerikleri dikkate alınarak Eşitlik 9'da gösterildiği gibi hesaplanmıştır.

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ Çözündürme Verimi, \%} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (9)$$

A=Beslenen malzemedeki % Fe_2O_3

B= Liç Kekindeki % Fe_2O_3

Çalışma kapsamında gerçekleştirilen deneylerin genel akım şeması Şekil 2' de gösterilmiştir.



Şekil 2. Deneylerin akım şeması

2. BULGULAR VETARTIŞMALAR

2.1. Manyetik Ayırma ile Zenginleştirme

Manyetik ayırmaya beslenecek olan -0,5 +0,074 mm boyut aralığındaki malzeme, -0,5+0,2 mm ve -0,2+0,074 mm olarak iki ayrı boyut fraksiyonunda hazırlanmıştır. Manyetik ayırma sonucunda, ayırıcıda bulunan ve değişen açılarda ayarlanabilen bir bölücü bıçak yardımıyla non-manyetik, manyetik ve kuvvetli manyetik ürünler elde edilmiştir. Her iki boyut fraksiyonunda rulo dönüş hızı 100 dev/dk olarak sabit tutulmuştur. Bıçak açıları, -0,5+0,2 mm boyut grubunda 100-90° (1. ve 2. bıçak açıları), -0,2+0,074 mm boyut grubunda ise 115-90° (1. ve 2. bıçak açıları) olarak belirlenmiştir. İlk kademe manyetik ayırmadan sonra elde edilen non-manyetik ürünler bir kez daha manyetik ayırıcıya beslenmiştir. Manyetik ayırma deney sonuçları Çizelge 3'de ve her iki boyut fraksiyonu için birleştirilmiş sonuçlar Çizelge 4'de verilmiştir. 0,5+0,2 mm boyut grubunda gerçekleştirilen manyetik ayırma deneyinde non-manyetik ürünlerdeki Fe_2O_3 içeriği %0,25, SiO_2 içeriği ise %85,13 olarak elde edilmiştir. -0,2+0,074 mm boyut grubunda manyetik olmayan kısımda demir içeriği %0,29 iken silis içeriği %81,51'dir. Demir ve silis içerikleri esas alındığında manyetik ayırma ile çok etkin bir ayırma yapılamadığı ve diğer yöntemlerin incelenmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

2.2. Flotasyon ile Zenginleştirme

2.2.1. Kollektör Cinsine Bağlı Olarak Bastırıcı İlavasının Etkisi

Silis kumunun zenginleştirilmesinde ters flotasyon uygulanarak fazla miktarda bulunan silisli bileşikler yerine az miktarda bulunan demirli bileşikler yüzdürülmüştür. Deneyler kapsamında ilk önce silis için bastırıcı ilave edilmeden sülfonat tipi kollektörler olan R801+R825, yağ asidi türevleri olan PA3+RS100 ve Derna 7 kollektörlerinin etkisi incelenmiştir. Bölüm 2'de belirtilen deney koşullarına ek olarak R801+R825 kollektörleri ile deneyler pH 2,5'da, PA3+RS100 ile pH 7'de ve Derna 7 ile pH 9'da gerçekleştirilmiştir. 7 kademeli yapılan flotasyon deneylerinde her kollektörden 200+200+200+200+200+300+300 g/t ilave edilmiştir. Numunenin kimyasal analizleri ve mineralojik incelemeleri gözönüne alındığında kum içerisinde bulunan kaolin, kalsit ve demir

Çizelge 3. Manyetik ayırma deney sonuçları

Tane Boyutu mm	Ürünler	Miktar %	İçerik, %				Verim, %	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
-0,5+0,2	Non-Manyetik 1	59,2	85,13	2,17	0,25	0,10	61,3	34,6
	Manyetik 1	6,7	73,68	5,14	0,96	0,45	6,0	15,0
	Kuvvetli Manyetik 1	0,7	74,58	5,43	4,24	0,85	0,6	6,9
-0,2+0,074	Non-Manyetik 2	21,4	81,51	3,27	0,29	0,10	21,2	14,5
	Manyetik 2	8,9	74,98	5,48	0,70	0,25	8,1	14,6
	Kuvvetli Manyetik 2	3,1	74,11	6,55	1,98	0,91	2,8	14,3
Toplam		100,0	82,26	3,06	0,42	0,17	100,0	100,0

Çizelge 4. Boyut fraksiyonlarının birleştirilmesi ile elde edilen manyetik ayırma sonuçları

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %				Verim, %	
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
Non-Manyetik	80,6	84,17	2,46	0,26	0,10	82,5	49,1
Manyetik	15,6	74,42	5,33	0,81	0,33	14,1	29,6
Kuvvetli Manyetik	3,8	74,19	6,34	2,39	0,90	3,4	21,3
Toplam	100,0	82,26	3,06	0,42	0,17	100,0	100,0

oksit minerallerinden kaynaklanan Al³⁺, Ca²⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının silis canlandırmasını engellemek için diğer şartlar sabit tutularak 1000 g/t Na₂SiO₃ ilavesi ile de deneyler yapılmıştır. R801+R825 kollektörleri ile bastırıcı ilaveli ve ilavesiz yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 5’de gösterilmektedir. Deney sonuçları incelendiğinde batan üründeki SiO₂ içeriğinin %96’lara yükseldiği görülmektedir. Bastırıcı ilaveli yapılan deneyde silis içeriklerine bakıldığında ise sodyum silikatın önemli bir fark yaratmadığı gözlemlenmiştir. Demir içerikleri

açısından da istenilen değerlere ulaşamamıştır. pH 2,5’da yapılan deneylerde malzeme içerisinde bulunan kalsit mineralleri sebebi ile sülfürik asit tüketimi çok fazla miktarda olmuştur. Fazla asit sarfiyatından ötürü yağ asitleri ile nötr veya hafif alkali ortamda çalışılması gerekmiştir. PA3+RS100 kollektörleri ile pH 7’de bastırıcı ilaveli ve ilavesiz yapılan deneylerin sonuçları Çizelge 6’da, Derna 7 ile pH 9’da bastırıcı ilaveli ve ilavesiz yapılan deneylerin sonuçları ise Çizelge 7’de gösterilmiştir.

Çizelge 5. R801 ve R825 kollektörleri ile bastırıcı ilaveli ve ilavesiz yapılan deneylerin sonuçları

Bastırıcı	Ürünler	Miktar %	İçerik, %				Verim, %		
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
-----	Demir Atığı	46,0	72,54	4,55	0,78	0,24	14,33	39,0	77,0
	Silis Konsantresi	54,0	96,57	1,45	0,20	0,09	0,35	61,0	23,0
	Toplam	100,0	85,51	2,88	0,47	0,16	6,78	100,0	100,0
Na ₂ SiO ₃	Demir Atığı	42,8	86,40	4,79	0,64	0,25	14,63	36,8	70,2
	Silis Konsantresi	57,2	96,78	1,47	0,20	0,11	0,17	63,2	29,8
	Toplam	100,0	87,57	2,90	0,39	0,17	6,37	100,0	100,0

Çizelge 6. PA3+RS100 kollektörleri ile bastırıcı ilaveli ve ilavesiz yapılan deneylerin sonuçları

Bastırıcı	Ürünler	Miktar, %	İçerik, %					Verim, %	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
-----	Demir Atığı	70,9	78,78	3,48	0,53	0,19	9,89	67,4	81,6
	Silis Konsantresi	29,1	92,75	2,03	0,29	0,12	0,67	32,6	18,4
	Toplam	100,0	82,82	3,05	0,46	0,17	7,20	100,0	100,0
Na ₂ SiO ₃	Demir Atığı	62,8	77,01	4,01	0,59	0,22	10,80	58,0	83,0
	Silis Konsantresi	37,2	94,29	1,48	0,20	0,08	0,33	42,0	17,0
	Toplam	100,0	83,44	3,07	0,45	0,17	6,90	100,0	100,0

Çizelge 7. Derna 7 kollektörleri ile bastırıcı ilaveli ve ilavesiz yapılan deneylerin sonuçları

Bastırıcı	Ürünler	Miktar, %	İçerik, %					Verim, %	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
-----	Demir Atığı	68,4	78,17	3,65	0,55	0,18	10,35	64,3	84,1
	Silis Konsantresi	31,6	94,02	1,61	0,23	0,15	0,31	35,7	15,9
	Toplam	100,0	83,17	3,01	0,45	0,17	7,18	100,0	100,0
Na ₂ SiO ₃	Demir Atığı	42,3	68,32	4,63	0,68	0,17	17,02	34,8	67,4
	Silis Konsantresi	57,7	94,15	1,45	0,24	0,15	0,36	65,2	32,6
	Toplam	100,0	83,21	2,80	0,43	0,16	7,41	100,0	100,0

Bastırıcı ilavesiz PA3+RS100 kollektörleri ile yapılan deneyde malzemenin %29,1'i %92,75 SiO₂ ve %0,29 Fe₂O₃ içeriği ile batan ürün yani silis konsantresi olarak elde edilmiştir. Silisin büyük çoğunluğu demiroksitler ile beraber yüzmüştür. Sodyum silikat ilavesi ile batan üründe SiO₂ içeriği %94,29'a yükselirken Fe₂O₃ içeriği ise %0,20'ye düşmüştür. Sonuçlar göz önüne alındığında PA3+RS100 kollektörlerinin demiroksitlerin flote edilmesi için uygun olmadığı ve ilave edilen sodyum silikat miktarının da yetersiz kaldığı belirlenmiştir. Derna 7 ile yapılan bastırıcı ilavesiz ve ilaveli deneylerde SiO₂ ve Fe₂O₃ içerikleri açısından önemli bir iyileştirme gerçekleşmemiştir. Ancak SiO₂ verimi %65,2'ye ulaştığından Derna 7 uygun kollektör olarak belirlenmiştir.

2.2.2. Na₂SiO₃ Miktarının Etkisi

Derna 7 ile 1000 g/t Na₂SiO₃ kullanılarak yapılan deneyde %94,15 SiO₂ ve %0,24 Fe₂O₃ içeriğine sahip silis konsantresi elde edilmiştir. 2000 g/t sodyum silikat kullanılarak batan üründeki SiO₂ içeriğini arttırmak ve Fe₂O₃ içeriğini düşürmek amaçlanmıştır. pH 9'da 200+200+200+200+200+300+300 g/t Derna 7 kullanılarak gerçekleştirilen deneyin 1000 g/t sodyum silikat ile karşılaştırmalı sonuçları Çizelge 8'de verilmiştir. Çizelge 8'de görüldüğü üzere 2000 g/t Na₂SiO₃ kullanımı ile SiO₂ verimi %65,2'den %72,6'ya yükselmiştir. SiO₂ içeriği %96,18'e ulaşmıştır. Ancak demiroksit içeriklerinde değişim olmamıştır. Sonuçlar incelendiğinde silis yüzeylerinin kil ve demir oksit

Çizelge 8. Na₂SiO₃ miktarının etkisi

Na ₂ SiO ₃ Miktarı g/t	Ürünler	Miktar, %	İçerik, %					Verim, %	
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃
1000	Demir Atığı	42,3	68,32	4,63	0,68	0,17	17,02	34,8	67,4
	Silis Konsantresi	57,7	94,15	1,45	0,24	0,15	0,36	65,2	32,6
	Toplam	100,0	83,21	2,80	0,43	0,16	7,41	100,0	100,0
2000	Demir Atığı	34,7	67,70	5,17	0,73	0,14	20,90	27,4	59,8
	Silis Konsantresi	65,3	96,18	1,58	0,26	0,18	0,42	72,6	40,2
	Toplam	100,0	86,45	2,84	0,42	0,17	7,55	100,0	100,0

ile kaplı olabileceği ve bu sebeple yüksek SiO_2 ve düşük Fe_2O_3 içerikli bir silis konsantresi elde edilemediği belirlenmiştir.

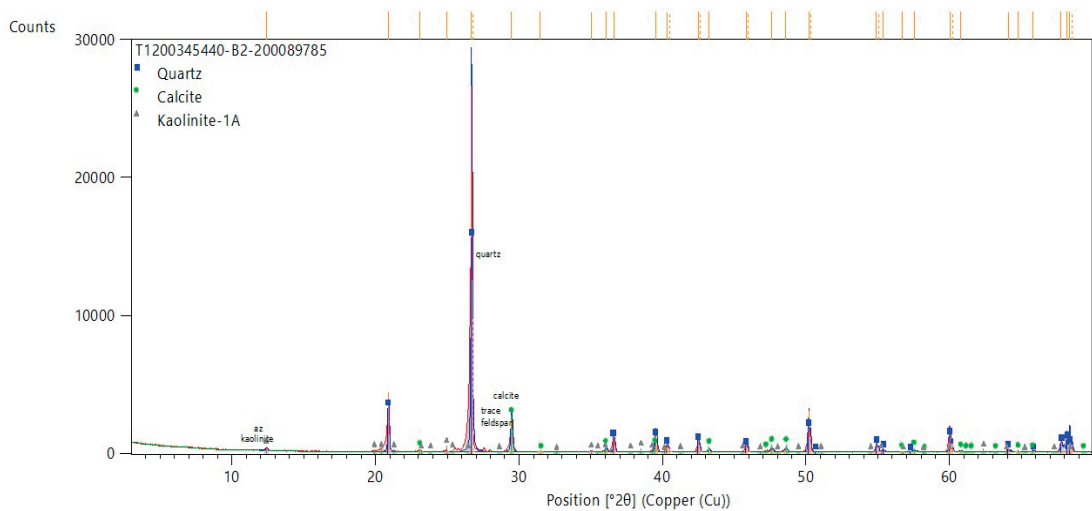
2.2.3. Aşındırılmalı Yıkama ve Sınıflandırmanın Flotasyona Etkisi

Bastırıcı olarak sodyum silikat ilave edilen deneylerde satılabilir nitelikte bir silis konsantresi üretilmemiştir. Silis kumu yüzeyinin alümina

silikatlar ve demir oksitler ile kaplı olabileceği ve bu nedenle aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırma işleminin gerekli olduğu belirlenmiştir. Sınıflandırma sonucunda elde edilen malzemenin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 9'da, XRD sonucu ise Şekil 3'de gösterilmiştir. Çizelge 9'da yer alan analiz sonuçları incelendiğinde malzemedeki çok ince boyutlu kil ve demir oksitler uzaklaştırılarak alüminyum ve demir içeriklerinde düşüşler sağlandığı görülmektedir.

Çizelge 9. Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırma sonrası elde edilen malzemenin kimyasal analiz sonuçları

Boyut Grubu mm	İçerik, %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	KK
-0,5 +0,106	87,15	2,21	0,36	0,15	6,77	0,10	0,01	0,51	2,76
-0,106	72,84	8,79	1,33	0,31	8,48	0,19	0,08	1,11	6,87
Beslenen	82,03	3,13	0,48	0,17	6,84	0,09	0,02	0,60	6,64



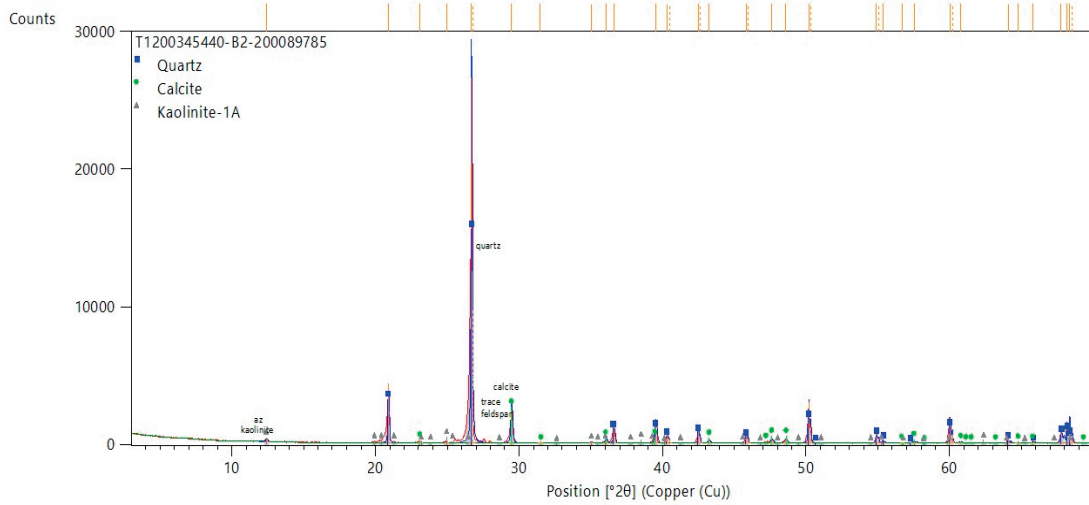
Şekil 3. Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırma sonunda elde edilen -0,5+0,106 mm boyut grubundaki malzemenin XRD analiz sonuçları

Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırma işleminin ardından malzemeye pH 9'da, bastırıcı olarak 2000 g/t Na_2SiO_3 , kollektör olarak Derna 7 (200 +200+200+200+200+300+300+300 g/t) ilavesi ile flotasyon işlemi uygulanmıştır. Çizelge 10'da gösterilen deney sonuçlarına göre %96,30 SiO_2

ve %0,30 Fe_2O_3 içerikli silis konsantresi elde edildiği görülmektedir. Şekil 4'de verilen XRD analizine göre de kalsitin büyük çoğunluğunun flote edilerek malzemeden uzaklaştırıldığı ancak demiroksitler için uygun sonuçların elde edilemediği belirlenmiştir.

Çizelge 10. Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırmanın flotasyona etkisi

Ürünler	Miktar, %	İçerik, %					Verim, %	
		SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	SiO_2	Fe_2O_3
Demir Atığı	33,5	69,76	3,55	0,57	0,11	21,00	26,8	49,2
Silis Konsantresi	66,5	96,30	1,58	0,30	0,19	0,25	73,2	50,8
Toplam	100,0	87,40	2,24	0,39	0,16	7,21	100,0	100,0

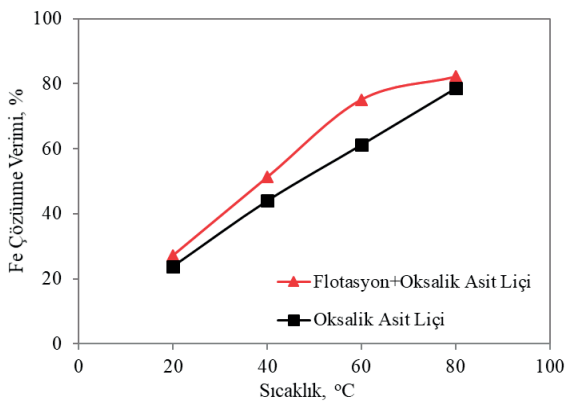


Şekil 4. Aşındırılmalı yıkama, sınıflandırma ve flotasyon sonunda elde edilen batan ürüne ait XRD analiz sonuçları

2.3. Kimyasal Çözündürme ile Zenginleştirme

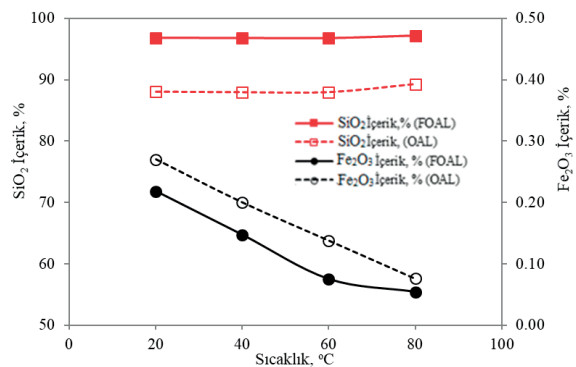
Gerek manyetik ayırma gerekse flotasyonla yeterli demir uzaklaştırma verimine ulaşamadığından oksalik asit liçi ile demir uzaklaştırma deneyleri gerçekleştirilmiştir.

Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırmanın ardından 2000 g/t Na_2SiO_3 , kolektör olarak Derna 7 (200 +200+200+200+200+300+300+300 g/t) ilavesi ile gerçekleştirilen flotasyonda elde edilen silis konsantrisine oksalik asit liçi yapılmıştır. Ayrıca aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırmadan sonra flotasyon yapılmadan doğrudan oksalik asit liçi yapılarak flotasyonun gerekliliği incelenmiştir. Her iki malzeme için yapılan oksalik asit liçi 1/4 katı sıvı oranında, 0,5 M oksalik asit konsantrasyonunda ve 600 dev/dk karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Çözündürme deneylerinde sıcaklığın etkisi incelenerek, 20, 40, 60 ve 80°C’de deneyler yapılmıştır. Deneyler sonucunda elde edilen demir çözünme verimleri Şekil 5’de, SiO_2 ve Fe_2O_3 içerikleri ise Şekil 6’da gösterilmektedir.



Şekil 5. Kimyasal çözündürme sonrası demir çözünme verimleri

Deney sonuçlarına göre, sıcaklık arttırıldıkça demir oksit çözünme verimleri de artmış ve optimum sonuçlar 80°C’de elde edilmiştir. Flotasyon+oksalik asit liçi uygulanarak demir uzaklaştırma verimi %82,2 ‘ye; sadece oksalik asit liçi ile ise %78,6’ya ulaşmıştır. Flotasyon+oksalik asit liçi sonrası elde edilen liç kekinde SiO_2 içeriği %97,18 ve Fe_2O_3 içeriği %0,054’tür. Doğrudan oksalik asit liçi sonrası ise liç kekinde SiO_2 içeriği %89,24 ve Fe_2O_3 içeriği ise %0,076 olarak elde edilmiştir. Flotasyon+oksalik asit liçi ve doğrudan oksalik asit liçinden elde edilen liç keklerine kimyasal analizin yanısıra XRD analizleri de yapılarak sonuçlar sırasıyla Şekil 7 ve 8’de gösterilmiştir.

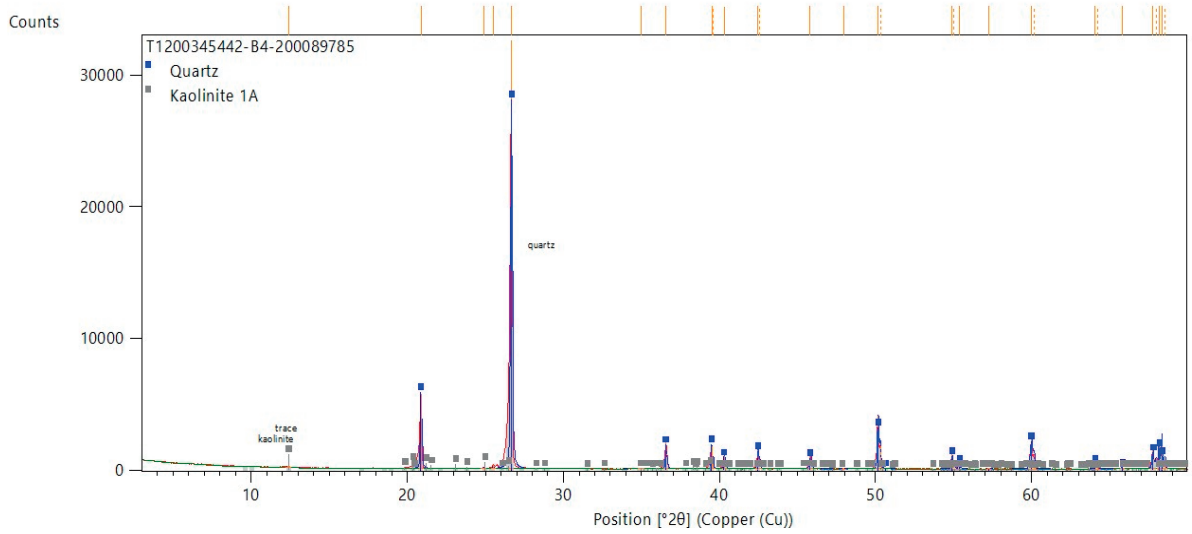
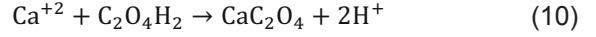


Şekil 6. Kimyasal çözündürme sonrası SiO_2 ve Fe_2O_3 içerikleri (FOAL: Flotasyon +Oksalik Asit Liçi, OAL: Oksalik asit Liçi)

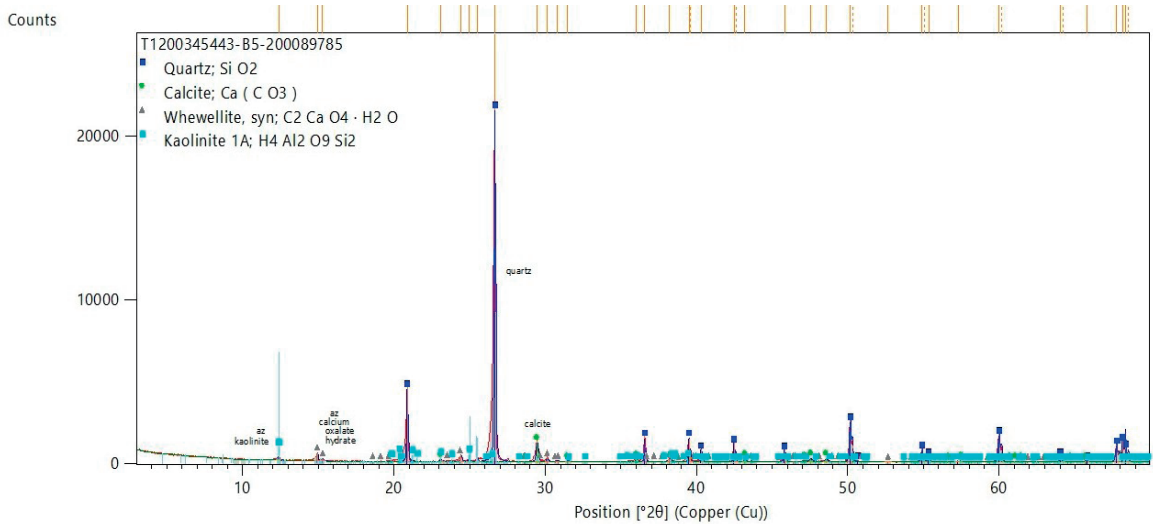
Şekil 7 ve Şekil 8’de ki XRD sonuçları incelendiğinde flotasyon+oksalik asit liçi sonucunda elde edilen ürünün çoğunluğunun kuvarsdan oluştuğu görülmektedir. Öncesinde

yapılan aşındırma yıkama ve sınıflandırma işlemi ile kaolinin çoğunluğu, flotasyon işlemi ile de kalsit mineralleri yüzdürülerek uzaklaştırılmıştır. Böylelikle oksalik asit liçi sistemine çoğunluğu kuvars ve az miktarda da demir oksit minerallerini içeren malzeme beslenmiştir. Oksalik asit doğrudan Fe_2O_3 ile reaksiyona girerek Fe_2O_3 içeriğinin %0,30'dan %0,054'e düşürülmesini sağlamıştır. Aşındırma yıkama ve sınıflandırma işleminden sonra doğrudan oksalik asit liçi uygulanan malzemede

kalsit mineralleri de bulunduğu ortamdaki Ca^{+2} iyonları oksalik asit ile reaksiyona girmiş ve Eşitlik 10'da gösterildiği gibi kalsiyum oksalat oluşumu gerçekleşmiştir. Bu sebeple doğrudan oksalik asit liçi ile yüksek kaliteli ve düşük demir içerikli silis kumu konsantresi elde edilemeyeceği, öncesinde flotasyon yönteminde uygulanması gerektiği belirlenmiştir.



Şekil 7. Flotasyon+Oksalik asit liçi sonrası elde edilen ürünün XRD analiz sonucu



Şekil 8. Oksalik asit liçi sonrası elde edilen ürünün XRD analiz sonucu.

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada düşük SiO_2 içerikli kuvars kumunun katma değer kazanması ve uygun kullanım alanlarında değerlendirilebilmesi için Camişi Madencilik'e ait Bilecik bölgesinden temin edilen %82,03 SiO_2 , %3,13 Al_2O_3 , %0,48 Fe_2O_3 içeren silis kumu üzerinde fiziksel ve kimyasal yöntemler uygulanmıştır. Deney sonuçlarına göre;

1) 0,5+0,074 mm boyut grubunda gerçekleştirilen manyetik ayırma deneyinde non-manyetik üründeki Fe_2O_3 içeriği %0,26, SiO_2 içeriği ise %84,17 olarak elde edilmiştir.

2) Kollektör olarak Derna 7 ve bastırıcı olarak sodyum silikatın (Na_2SiO_3) ilave edildiği ters flotasyon deneylerinde elde edilen silis konsantrisinde %94,15 SiO_2 ve %0,24 Fe_2O_3 içeriklerine ulaşılmıştır. Sodyum silikat miktarının 1000 g/t'dan 2000 g/t'a artırılması durumunda Fe_2O_3 içeriğinde değişiklik olmaz iken SiO_2 içeriği %96,18'e yükselmiştir.

3) Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırmanın ardından yapılan ters flotasyon deneyi sonucunda silis konsantrisinde SiO_2 ve Fe_2O_3 içerikleri açısından önemli bir iyileştirme olmamıştır.

4) Aşındırılmalı yıkama, sınıflandırma ve ters flotasyon deneyi sonucunda elde edilen silis konsantrisine 80°C'de uygulanan oksalik asit liçi ile SiO_2 içeriği %97,18'e yükselirken, Fe_2O_3 içeriği %0,054'e düşmüştür.

5) Aşındırılmalı yıkama ve sınıflandırma işleminin ardından doğrudan yapılan oksalik asit liçinde ise 80°C'de %89,24 SiO_2 ve %0,076 Fe_2O_3 içeriğine sahip kuvars kumu elde edilmiştir. Malzemenin yüksek kalsiyum içeriği sebebiyle oksalik asit katı formdaki kalsiyum oksalat oluşumuna sebep olmuştur. Bu durum oksalik asitin demir çözünmesi üzerindeki etkisini azaltırken malzemedeki safsızlıkların uzaklaştırılarak SiO_2 içeriğinin artmasını engellemiştir.

6) Satılabilir bir silis konsantrisi için tek bir zenginleştirme yönteminin yeterli olmadığı, sırasıyla aşındırılmalı yıkama, sınıflandırma, flotasyon ve oksalik asit liçi yöntemlerinin uygulanması gerektiği belirlenmiştir. Bu yöntemlerin uygulanması sonucunda üretilen %97,18 SiO_2 , %0,054 Fe_2O_3 , %1,32 Al_2O_3 , %0,171 TiO_2 , %0,19 CaO , %0,04 MgO , %0,01 Na_2O ve %0,29 K_2O içeriğine sahip silis konsantrisi silika

tuğla, gaz beton, silikon ve ferrosilikon üretiminde, döküm sanayinde, seramik çamurunda ve curuf yapıcı olarak kullanılabilir.

7) Uygulanan yöntemler maliyet açısından değerlendirildiğinde elde edilen konsantre, cam sanayi ve uç ürün sektöründe kullanılmayacağından yüksek sıcaklıkta oksalik asit liçinin ekonomik olmadığı görülmektedir. Bu bakımdan aşındırılmalı yıkama, sınıflandırma ve flotasyon işlemi ile elde edilen silis konsantrisi ancak daha nitelikli bir kum numunesi ile paçal yapılarak kullanılabilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışmada numune temininde ve kimyasal analizlerde destek sağladıkları için Camişi Madencilik A.Ş.'ye, XRD analizleri için ise Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş. firmalarına çok teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akçıl, A., Tuncuk, A., Devci, H., 2007. Kuvarsın Saflaştırılmasında Kullanılan Kimyasal Yöntemlerin İncelenmesi. Madencilik, 46 (4), 3-10.

Atak, S. 2017. Flotasyon Cevher Hazırlamada 100 Yıl. İTÜ Vakfı Yayınları.

Al-Maghrabi, M.N.H., 2004. Improvement of Low-grade Silica Sand Deposits in Jeddah Area. Engineering Science, 15, 113-128.

Ambikadevi, V. R., Lalithambika, M., 2000. Effect of Organic Acids on Ferric Iron Removal from Iron-Stained Kaolinite. Applied Clay Science, 16, 133-145.

Arvamangala, H., Natarajan, K. A., 2011. Microbially Induced Flotation of Alumina, Silica/calcite from Hematite. International Journal of Mineral Processing, 99, 70-77.

Banza, A. N., Quindt, J., Gock, E., 2006. Improvement of the Quartz Sand Processing at Hohenbocka. International Journal of Mineral Processing, 79, 76-82.

Buckland, A. D., Rochester, C. H., Topham, S. A., 1980. Infrared Study of the Adsorption of Carboxylic Acids on Hematite and Goethite Immersed in Carbon Tetrachloride. Faraday Trans., 176, 302-313.

Bulatovic, S. M., 2007. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory, and Practice, Amsterdam: Elsevier.

- Çilek, E. C., 2006. Mineral Flotasyonu. Süleyman Demirel Üniversitesi Yayın No:59, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Isparta.
- DPT Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, 2001; Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Endüstriyel Hammaddeler Alt Komisyonu, Toprak Sanayii Hammaddeleri III (Kuvars kumu, Kuvarsit, Kuvars) Çalışma Grubu Raporu, Devlet Planlama Teşkilatı, Ankara.
- Du, F., Li, J. S., Li, X. X., Zhang, Z. Z., 2011. Improvement of Iron Removal from Silica Sand Using Ultra-Assisted Oxalic Acid. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 389-393.
- Han, K. N., Healy, T. W., Fuerstenau, D. W., 1973. The Mechanism of Adsorption of Fatty Acids and Other Surfactants at the Oxide-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 44, 407-414.
- Karagüzel, C., 2019. Endüstriyel Silikatlar, Özellikleri ve Zenginleştirme Yöntemleri; Genel Bakış. Aydın Maden Potansiyelinin Değerlendirilmesi Çalıştayı. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını.
- Kulkarni, R. D., Somasundaran, P., 1975. Kinetics of Oleate Adsorption at the Liquid/Air Interface and its Role in Hematite Flotation. *AIChE Symp.*, 71, 124-133.
- Lanyon, M. R., Lwin, T., Merritt, R. R., 1999. The Dissolution of Iron in the Hydrochloric Acid Leach of an Ilmenite Concentrate. *Hydrometallurgy*, 51, 299-323.
- Lee, S. O., Tran, T., Jung B. H., Kim, S. J., Kim, M.J., 2007. Dissolution of Iron Oxide Using Oxalic Acid. *Hydrometallurgy*, 87, 91-99.
- Liu, F., Sun, C. Y., 2011. The Effects of Inorganic Anions and Collector's Different Addition Orders for the Flotation of Silicate Minerals with Dodecylamine as Collector. *China Mining Magazine* 20 (5), 71-74.
- Loritsch, K. B., James, R. D., 1991. Purified Quartz and Process for Purifying Quartz. United States Patent, Patent Number: 4,983,370.
- Mowla, D., Karimi, G., Ostadnezhad, K., 2008. Removal of Hematite from Silica Sand Ore by Reverse Flotation Technique. *Separation Purification Technology*, 58, 419-423.
- Nakhaei, F. Irannajad, M. 2018. Reagents Types in Flotation of Iron Oxide Minerals: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 39 (2), 89-124.
- Özer, M., Başkurt, B., Burat, F., Baştürkcü, H., 2018. Ön Zenginleştirme Sonrasında Oksalik Asit Kullanımı ile Cam Kumu Tesisi Yan Ürününden Düşük Demir İçerikli Mikronize Kuvars Üretimi. *Madencilik*, 57 (2), 109-116.
- Palaniandy, S., Azizli, K. A. M., Hussin, H., Hashim, S. F. S., 2007. Study on Mechno-chemical Effect of Silica for Short Grinding Period. *International Journal of Mineral Processing*, 82, 195-202.
- Patermarakis, G. Paspaliaris, Y. 1989. The Leaching of Iron Oxides in Boehmitic Bauxite by Hydrochloric Acid. *Hydrometallurgy*, 23, 77-90.
- Pattanaik, A., Venugopal, R., 2018. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloid and Interface Science Communications*, 25, 41-65.
- Peck, A. S., Raby, L. H., Wadsworth, M. E., 1966. An Infrared Study of the Flotation of Hematite with Oleic Acid and Sodium Oleate. *Trans. Metall. Soc. AIME* 235, 301-307.
- Rao, H., Dwari, K., Lu, R. K., Vilinska, S., Somasundaran, A. S., 2011. Mixed Anionic/nonionic Collectors in Phosphate Gangue Flotation from Magnetic Fines. *Open Mineral Processing Journal*, 14-24.
- Shen, X. M., Peng, Z. S., 2008. Study on Removal of Iron from Gaoping Quartz. *J. Xiangtan Univ., (Nat. Sci.)* 30, 78-79.
- Somasundaran, P., Huang, L., 2000. Adsorption and Aggregation of Surfactants and Their Mixtures at Solid/liquid Interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 88, 179-208.
- Srdjan, M., 2007. *Handbook of Flotation Reagents*. Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1-144.
- Styriaková, I., Štyriak, I., Kraus, I., Hradil, D., Grygar, T., Bezdička, P., 2003. Biodestruction and Deferritization of Quartz Sands by Bacillus species. *Miner. Eng.*, 16, 709-713.
- Taxiarchou, M., Panias, D., Douni, I., Paspaliaris, I., Kontopoulos, A., 1997. Removal of Iron from Silica Sand by Leaching with Oxalic Acid. *Hydrometallurgy*, 46, 215-227.
- Tuncuk, A., Akçıl, A., 2016. Iron Removal in Production of Purified Quartz by Hydrometallurgical Process. *International Journal of Mineral Processing*, 153, 44-50.
- URL-1, www.mta.gov.tr/v3.0/bilgi-merkezi/kuvars-kumu. 15 Ağustos 2020.

Xuesong, J., Jian, C., Mengnan, W., Feifei, L., Boyuan, B., Jingwei, L., 2020. Effect of Impurity Content Difference Between Quartz Particles on Flotation Behavior and Its Mechanism. *Powder Technology*, 375, 504-512.

Vegliò, F., 1997. Factorial Experiments in the Development of a Kaolin Leaching Process Using Thiourea in Sulphuric Acid Solutions. *Hydrometallurgy*, 45, 181-197.

Veglió, F., Passariello, B., Abbruzzese, C., 1999. Iron Removal Process for High-Purity Silica Sands Production by Oxalic Acid Leaching. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38, 4443-4448.

Zhou Y. H., 2005. Acidic Leaching Experiments of Highly Pure Quartz. *Sand. Miner. Rock*, 25, 23-26.



Orijinal Araştırma / Original Research

THE EFFECTIVENESS OF ADSORBENTS FOR SELECTIVE RECOVERY OF GOLD FROM COPPER-BEARING CYANIDE LEACH SOLUTIONS

BAKIR İÇEREN SİYANÜR LİÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN ALTININ SEÇİMLİ OLARAK KAZANIMINDA ADSORBANLARIN ETKİNLİĞİ

Deus Albert Msumange^{a,*}, Ersin Yener Yazıcı^{a,**}, Oktay Celep^{a,***}, Hacı Deveci^{a,****}

^a Hydromet B&PM Research Group, Division of Mineral&Coal Processing, Department of Mining Engineering, Karadeniz Technical University (KTU), 61080, Trabzon, TURKEY

Geliş Tarihi / Received : 23 Eylül / September 2020

Kabul Tarihi / Accepted : 1 Aralık / December 2020

Keywords:

Copper-rich gold ore,
Cyanide leaching,
Ion exchange resin,
Activated carbon,
Selectivity.

ABSTRACT

Recovery of gold from copper-rich gold ores has proved challenging. Dissolved copper in cyanide-deficit leach solutions severely interferes with adsorption of gold onto activated carbon or ion exchange resins resulting in low recoveries. In this study, the efficiency of different adsorbents for selective recovery of gold from the copper-containing cyanide leachate was investigated. Activated carbon (NORIT GAC 1240), mixed base (Purogold A193), strong base (Dowex 21K XLT, Purogold A194) and weak base (Purogold S992) resins were tested as the adsorbents. The pregnant leach solution (PLS), which contained 28.2 mg/L Au and 2804 mg/L Cu was obtained by the cyanidation of a roasted copper-rich gold ore. The activated carbon showed a superior capacity for gold loading, followed by Purogold S992. On the other hand, Purogold S992 (weak base) achieved the highest degree of selectivity for gold over copper with the lowest copper adsorption. Mixed and strong base resins had the highest copper loadings. These findings demonstrated that Purogold S992 could be suitably used for selective recovery of gold from leach solutions containing a high level of copper.

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Bakırca zengin altın cevheri,
Siyanür liçi,
İyon değiştirici reçine,
Aktif karbon,
Seçimlilik.

Bakır içeriği yüksek altın cevherlerinden altın kazanımında bazı zorluklar yaşanmaktadır. Siyanür derişimi düşük liç çözeltilerindeki çözülmüş bakır, altının aktif karbon veya iyon değiştirici reçinelere adsorpsiyonunu önemli ölçüde olumsuz etkilemekte ve düşük altın kazanımlarına neden olmaktadır. Bu çalışmada, bakır içeren siyanür çözeltilerinden altının seçimli olarak kazanılmasında farklı adsorbanların etkinlikleri araştırılmıştır. Aktif karbon (NORIT GAC 1240), karışık bazik (Purogold A193), kuvvetli bazik (Dowex 21K XLT, Purogold A194) ve zayıf bazik (Purogold S992) reçineler adsorban olarak test edilmiştir. Kavurma ön işlemine tabi tutulmuş yüksek bakır içerikli bir altın cevherinin siyanür liçi ile 28,2 mg/L Au ve 2804 mg/L Cu içeren yüklü liç çözeltisi elde edilmiştir. En yüksek adsorpsiyon kapasitesine aktif karbonun ve onu takiben de Purogold S992'nin sahip olduğu görülmüştür. Diğer taraftan, Purogold S992 (zayıf bazik) en düşük bakır adsorplama seviyesi ile altın için bakıra göre en yüksek seçimliliğe ulaşmıştır. Karışık ve kuvvetli bazik reçineler en yüksek bakır adsorpsiyonuna sahiptir. Elde edilen sonuçlar, Purogold S992'nin yüksek bakır içeren liç çözeltilerinden altının seçimli olarak kazanımında kullanılmasının uygun olduğunu göstermiştir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: msudeak8@gmail.com • <https://orcid.org/0000-0002-0809-7228>

** 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>

INTRODUCTION

Owing to the fact that cyanide forms strong complexes with gold, it is the most competent lixiviant for leaching of gold from ores (Senanayake, 2004; Breuer et al., 2005; Dai et al., 2010; Yang et al., 2010a,b; Bas et al., 2012 and 2015; Van Deventer, 2014). Cyanide is universally used due to its efficiency for gold and silver dissolution and fairly low cost without neglecting its selectivity for gold and silver over other metals (Senanayake, 2004; Marsden and House, 2006). Some copper minerals are also readily dissolved by cyanide to form copper cyanide complexes (Muir et al., 1989; Breuer et al., 2005; Yazici et al., 2015; Bas et al., 2015; Deveci et al., 2018; Msumange, 2019). Other metals like Zn, Fe, Co, Ni etc. can also be leached in cyanide media to a varying extent from their minerals present in the ore. Gold-cyanide complex can be recovered from pregnant leach solutions (PLSs) by either activated carbon or ion exchange resin (IX), more recently. The degree of adsorption depends on the nature of the adsorbent used and the chemistry of the solution to be processed (Marsden and House, 2006; Dai et al., 2010).

Activated carbon is widely used in many industrial applications in both liquid and gas separation processes, however, its employment in the industry of gold has only been prevalent since about 1980 (Marsden and House, 2006; de Andrade Lima, 2007; Sole et al., 2018). Properties like particle size, adsorption rate, reactivation characteristics, adsorptive capacity, mechanical strength and wear resistance are of paramount importance affecting the adsorption performance of gold onto activated carbon. Some physical factors may affect the adsorption process. These include carbon type and particle size, mixing efficiency and effects of solids. Practically carbons used in industrial applications typically vary from 1.2 x 2.4 mm to 1.7 x 3.4 mm. The rate of gold adsorption onto carbon can be directly affected by the presence of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ complex as it competes with gold adsorption (Marsden and House, 2006; Sayiner and Acarkan, 2014). Based on the previous findings present in the literature, during cyanidation process, many metal-cyanide species appear in the leaching process. Silver dissolves as $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ complex and adsorbs on

carbon better than other metal-cyanides apart from gold. As the concentration ratio of $[\text{Ag}]:[\text{Au}]$ reaches 2:1, silver can be inhibitive for the gold adsorption on activated carbon (Adams, 1992).

Under laboratory conditions, the capacity of gold loading increases with the increase of cation concentration in solution in the following order of $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$ and decreases with anion concentration in the order of $\text{CN}^- > \text{S}^{2-} > \text{SCN}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{OH}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$. The competitive adsorption of impurity metals with gold and silver for active carbon sites adversely affects the gold adsorption onto activated carbon. The adsorption rate of base metals onto activated carbon is less favoured compared to gold and silver. It follows the following trend: $\text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Hg}(\text{CN})_2^- > \text{Ag}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Ni}(\text{CN})_4^{2-} >> \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (Marsden and House, 2006).

An alternative to activated carbon, which has received considerable attention over the years is ion exchange resins (Gomes et al., 2001; Leao et al., 2001; Bachiller et al., 2004). Commercially available resins have been unable to compete with activated carbon in most mineral systems because of poor selectivity, mechanical breakdown of beads and the requirement for complex elution and regeneration processes. However, resins offer some chemical advantages over activated carbon and have a high potential for application in gold recovery systems. The vital advantages of ion exchange resins encompass their low energy demand and superior selectivity for gold over base metals such as copper (Leao and Ciminelli, 2000; Van Deventer, 2011 and 2014, Van Deventer et al., 2012; Sole et al., 2018). Resins have potentially higher loading capacities/rates, are less likely to be poisoned by organics and do not require thermal regeneration (Van Deventer et al., 2012; Kotze et al., 2016; Sole et al., 2018). The main disadvantage of gold-selective resins is that they are more expensive than activated carbon (Marsden and House, 2006; Sole et al., 2018).

Gold selective resins that appear to be commercially viable are strong and weak/medium base anion exchange resins (Kotze et al., 2016). Generally, during adsorption, weak/medium base resins are more selective for gold over base metals and their elution is simply done by aqueous

NaOH (Van Deventer et al., 2012). They are also very sensitive to pH changes. The optimum pH range lies between 10 to 11 (Voiloshnikova et al., 2014a). Strong base resins have high metal loadings compared to weak/medium base ones without any dependency on pH. The selectivity of strong base resins is reduced due to the tendency of loading of base metals during the adsorption process. Elution of these resins is undertaken by the use of a mixture of thiourea and sulfuric acid, which has the possible source of danger for generating toxic HCN (Marsden and House, 2006; Van Deventer et al., 2012; Kotze et al., 2016). Figure 1 shows the relationship between pH and loading of gold onto different anion exchange resins as well as its elution from resins.

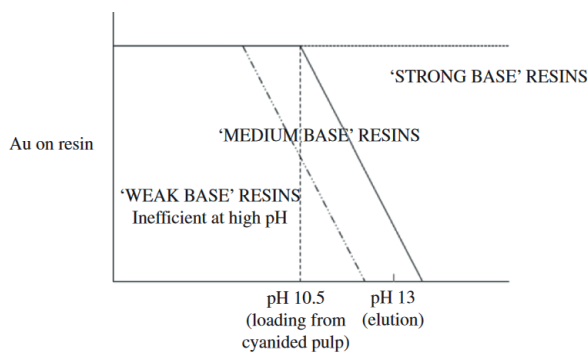
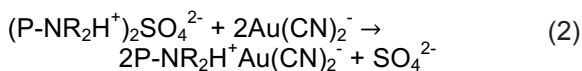
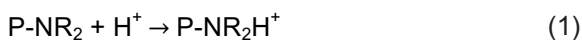


Figure 1. Effect of functional group basicity on the degree of protonation and loading of gold onto resin (Van Deventer, 2011)

When using a weak/medium-base resin, its functional group must be protonated so that the extraction takes place, since their functional groups are either secondary or tertiary amines, which have no permanent charge. Equations 1 and 2 show the mechanisms of protonation and adsorption, respectively:



If copper is present at high levels, the adsorption process is largely affected. When utilizing activated carbon, overall CN:Cu ratio should be decreased to 2, to achieve the most effective copper adsorption (Dai et al., 2010). The latter can be done by dissolving metallic copper into the

leach solution. It is not necessary to decrease the CN:Cu ratio when using an ion exchange resin, this is because the $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ complex, which is the most dominant species in leach solutions can be stiffly adsorbed onto the resin (Marsden and House, 2006; Dai and Breuer, 2009; Dai et al., 2010). The adsorption of copper is strongly related to cyanide concentration and pH. At low pH and cyanide concentrations, formation of $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ complex is favoured whilst the $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ complex predominates at high pH and cyanide concentrations. The adsorption of Cu-species decreases in the order: $\text{Cu}(\text{CN})_2^- > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-} > \text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ (Dai and Breuer, 2009; Van Deventer et al., 2012; Van Deventer, 2014). $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ is the most problematic cyanide complex amongst others as it competes directly with $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ in the course of the adsorption process (Marsden and House, 2006; Van Deventer, 2014). When using activated carbon, to hinder the adsorption of copper, a molar ratio of CN:Cu should be kept at or above 4:1 in leach solutions (Muir, 2011).

In this study, the effectiveness of various adsorbents in the recovery of gold from cyanide leachate with a high level of copper concentration was investigated. Activated carbon (NORIT GAC 1240) and different kind of resins i.e., strong base (Purogold A194, Dowex 21K XLT), mixed base (Purogold A193) and weak base (Purogold S992), were employed. Gold selectivity over copper (Au/Cu), distribution ratio and the loading capacity of Au and Cu were examined.

1. EXPERIMENTAL

A copper-rich gold ore sample (108 g/t Au, 1.6% Cu, mainly composed of quartz and pyrite), which was used to produce real leach solutions was kindly provided by Koza Gold Co. (Gümüşhane/Mastra, Turkey). Table 1 shows the chemical analysis of the ore sample. The ore is classified as refractory due to its low response to direct cyanide leaching under the conditions of 1.5 g/L NaCN, 25% w/w solids ratio, 1.5 L/min air flow rate and pH 10.5-11 i.e., 18.4% Au extraction over 24 h. Roasting of the ore prior to cyanide leaching was proved to be an effective pretreatment route to achieve acceptable gold extractions from the ore (Msumange, 2019).

Table 1. Chemical composition of the ore sample (Msumange et al., 2020)

Element/ Compound	Content (%)	Element	Content (g/t)
SiO ₂	67.3	Au	107.7
Al ₂ O ₃	11.51	Cu	15960
Fe ₂ O ₃	6.06	Al	3900
MgO	0.45	Ni	604.5
CaO	0.46	Zn	926.1
Na ₂ O	0.06	Pb	838.1
K ₂ O	2.58	As	225
TiO ₂	0.02	Ba	1211
P ₂ O ₅	0.19	Ag	9.3
MnO	0.18	Sb	93.21
Cr ₂ O ₃	0.015	Mo	24.64
Fe	4.02	Cd	10.7
S	3.46	La	1.64
K	0.21	Na	270
Ca	0.22	Mg	710
P	0.001>	Ti	23
LOI	6.03	Ga	5>
Total C	0.15	Bi	5>
Total S	4.56	Hg	5>
Sum	95.31	Be	1>

PLSs were prepared and used in the adsorption tests. They were derived from direct cyanide leaching (1.5 g/L NaCN, 25% w/w solids ratio, 1.5 L/min air flow rate, pH 10.5-11, 24 h) of the roasted ore (at 650 °C for 8 h). Gold and copper concentrations in PLSs were determined to be 28.2 mg/L Au and 2804 mg/L Cu, respectively. The PLSs were prepared in 50-mL Erlenmeyer flasks, which were then placed onto an orbital shaker (Wiggen Hauser). Prior to the addition of adsorbents, air (1.5 L/min) was supplied into the flasks with PLSs. pH was maintained at 10.5-11 by the use of 1 M NaOH, if required.

Adsorption tests were conducted to compare the effectiveness of various adsorbents for gold recovery from cyanide leachate having a high level of copper. By the use of activated carbon (NORIT GAC 1240), mixed base (Purogold A193), strong base (Dowex 21K XLT, Purogold A194) and weak base (Purogold S992) resins, gold selectivity over copper and the loading capacity were evaluated. The distribution ratio of Au and Cu was also

determined. The activated carbon (NORIT GAC 1240) had an effective size of 0.65 mm (NORIT, 2003). The technical features of the resins used in this study were presented in Table 2. When the pH of PLSs was around 10.5-11, the adsorbent used was introduced into Erlenmeyer flasks. Only Purogold S992 was tested at pH 10-10.5 due to its high pH sensitivity. To avoid evaporation of the leach solution, the mouth of the employed conical flasks was covered by a sponge. Adsorption tests were carried out using the adsorbents (5 g/L) under the conditions of 25 °C at 170 rpm stirring speed over a period of 24 hours. Sampling was carried out at predetermined intervals by removing 1 mL solution from each flask. At the end of the tests, solutions were diluted with 1.5 g/L NaCN and metal concentrations were analyzed by atomic absorption spectroscopy (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400).

The employed weak base resin (Purogold S992) was firstly transformed into the form of sulfate before the tests to interact with metal-cyanide anions. As indicated previously, protonation of this type of resin is a prerequisite for the extraction process to occur. They were contacted with two-bed volumes (BV's) of a 0.5 M Na₂SO₄.10H₂O solution in a column. The rate of flow was 2-bed volume per hour (volume of resin used is defined as a BV). 4 BV's of water was utilised to cleanse the excess reagent from the resin (Van Deventer et al., 2014). It should be noted that the weak base resin (Purogold S992) is very sensitive to pH, and performs best in the pH range between 10 and 11. Van Deventer et al. (2012) reported that optimum Au loading and minimum Cu co-loading on Purogold S992 occurred at pH 10.4-10.5. Voiloshnikova et al. (2014a) investigated the performance of gold adsorption on Purogold S992 from synthetic gold and multi-metal cyanide solutions. Equilibrium tests showed that the resin was sensitive to pH in that gold loading decreased from 23,700 g/ton to 2,380 g/ton by increasing the pH from 10 to 11 from the solution containing 1 mg/L Au. No gold adsorption took place at ≥pH 12.5. Relying on these facts, in the current study the pH was maintained between 10-10.5 in the tests where Purogold S992 was used.

The selectivity, μ , and adsorbent loading capacity, A (mg/g), were calculated using Equations 3 and 4 respectively.

$$\mu = \frac{D_{Au}}{D_{Cu}} = \frac{[Au]_{adsorbent} \times [Cu]_{solution}}{[Au]_{solution} \times [Cu]_{adsorbent}} \quad (3)$$

$$A = (C_o - C_f) \times V \times m^{-1} \quad (4)$$

where, D_{Au} and D_{Cu} are distribution ratios for Au and

Cu, respectively. C_o is the initial concentration of adsorbate in solution (mg/L), C_f is the equilibrium concentration of adsorbate in solution (mg/L), V is the volume of solution (L) and m is the adsorbent mass (g).

Table 2. Technical features of the ion exchange resins used in the tests (Van Deventer et al., 2012 and 2014; PUROLITE, 2015, 2016a,b, 2020; URL, 2020)

Name/brand of the resin	Matrix / Type	Functional Group	Ionic Form	Capacity	Moisture retention (%)	Effective size (μ m)
Dowex 21K XLT	Styrene-divinylbenzene / Type I Strong base anion	Quaternary Amines	Cl ⁻	1.4 eq/L	50-60	525-625
Purogold A193 *	Macroporous polystyrene-divinylbenzene / Mixed base anion	Mixed Tertiary & Quaternary Amines	Cl ⁻	3.8 eq/kg	46-56	800-1300
Purogold A194 *	Macroporous / Strong base anion	Quaternary Amines	Cl ⁻	3 eq/kg	44-52	710-1300
Purogold S992 *	Macroporous polystyrene-divinylbenzene / Weak base, Chelating	Mixed Amines	FB	4.4 eq/kg	47-55	800-1300

* Developed for adsorption of gold-cyanide complexes from cyanide liquors, FB = Free Base

2. RESULTS AND DISCUSSION

The pregnant leach solution used contained 28.2 mg/L of gold and 2804 mg/L of copper. The pH-dependent distribution of Cu(I)-cyanide species in PLS used was determined by MEDUSA (2009) software (Figure 2). This speciation plot pointed out that the dominant Cu(I)-cyanide species in the solution during the adsorption tests were $Cu(CN)_3^{2-}$ with $\approx 65\%$ followed by $Cu(CN)_4^{3-}$ with $\approx 35\%$ over the pH range of 10-11.

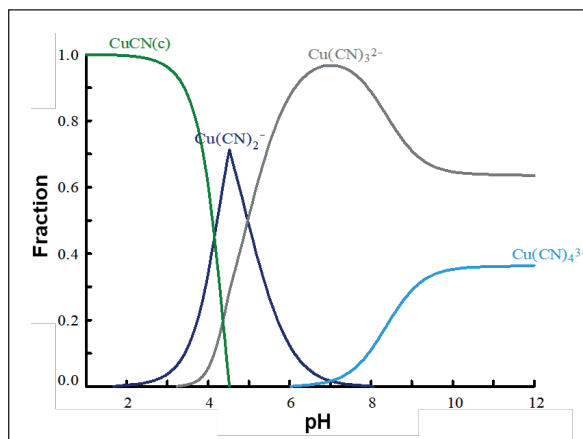


Figure 2. Speciation of Cu(I)-cyanide species vs. pH reflecting the conditions of PLS produced ($CN_{Total} = 0.153$ M, $Cu(I) = 2804$ mg/L, $Au(I) = 28.24$ mg/L) (MEDUSA, 2009)

Kinetics of gold and copper loading onto adsorbents (mass of metal per tonne of adsorbent) and the change in the solution metal concentrations at pH 10.5-11 or 10-10.5 (for Purogold S992) are presented in Figures 3-7.

Considering the gold loading capacity, it is seen that activated carbon loaded more gold than other adsorbents tested. Around 2856 g of Au were loaded per ton of activated carbon within just the first 2 hours. This is above half of the total gold loaded over a period of 24 hours (Figure 3). Dowex 21K XLT resin showed the lowest performance in gold adsorption in that gold loading reached its maximum (1978 g/ton) in 2 hours (Figure 4).

During the first hour of adsorption, gold loading on the activated carbon was 2347 g/t (Figure 3) while those for Purogold A193 and Purogold A194 were 1286 g/ton and 1786 g/ton, respectively (Figures 5-6).

The difference between gold loading values of activated carbon and Purogold A193 within the first hour of adsorption was 1061 g/ton. Over the same period of 1 hour, 1786 g/ton that is 53% of the total loaded gold onto Purogold S992 was observed (Figure 7). These data could simply indicate the superior gold loading capacity of activated carbon compared with Purogold S992, Purogold A194, Purogold A193 and Dowex 21K XLT, respectively, in descending order of gold loading.

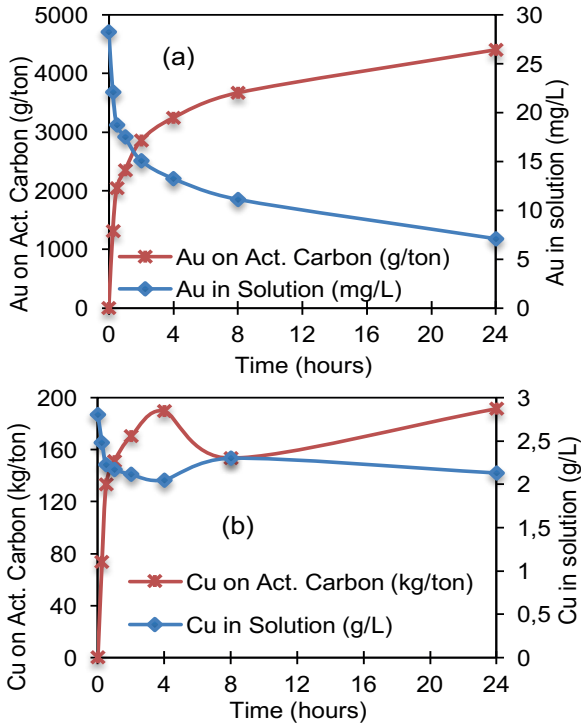


Figure 3. Kinetics of gold (a) and copper (b) loading onto activated carbon and metal concentrations (pH 10.5-11)

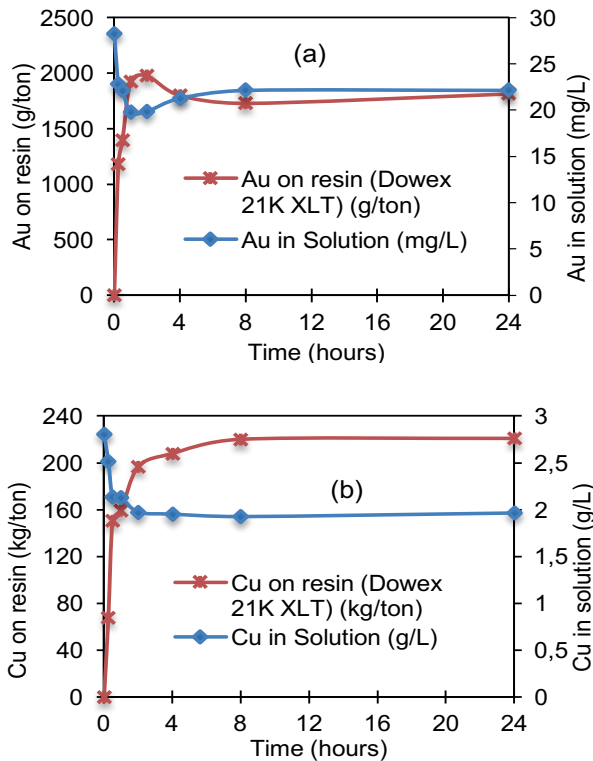


Figure 4. Kinetics of gold (a) and copper (b) loading onto Dowex 21K XLT resin and metal concentrations (pH 10.5-11)

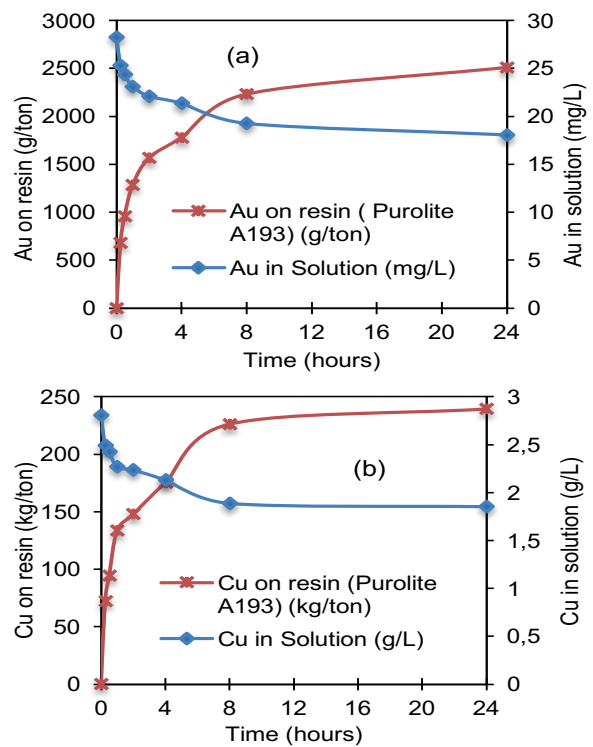


Figure 5. Kinetics of gold (a) and copper (b) loading onto Purogold A193 and metal concentrations (pH 10.5-11)

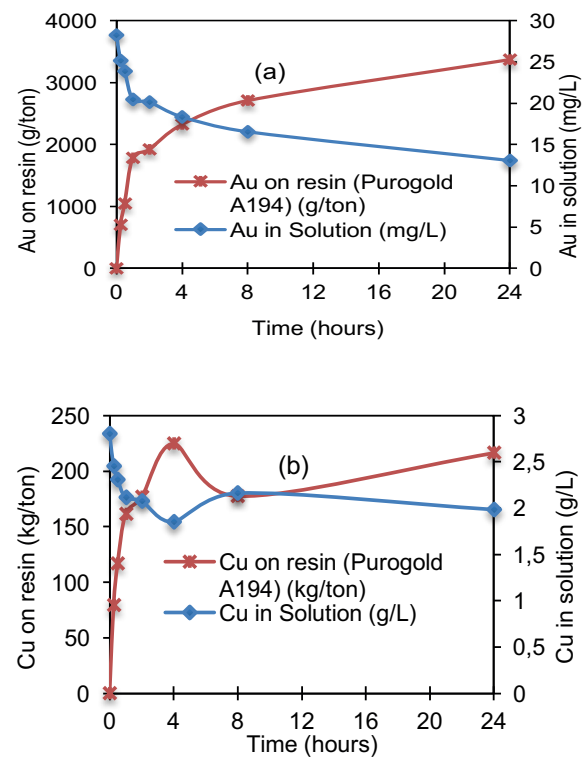


Figure 6. Kinetics of gold (a) and copper (b) loading onto Purogold A194 and metal concentrations (pH 10.5-11)

Comparative gold and copper adsorption percentages over 24 hours were demonstrated in Figure 8. Distribution ratios of gold and copper, selectivity coefficient (μ) and amount of metal(s) loaded on adsorbent (kg/ton or g/ton) were also calculated (Table 3). The selectivity of an adsorbent is defined as its gold loading relative to copper loading and formulated as the ratio of the distribution of gold to that of copper (Equation 3).

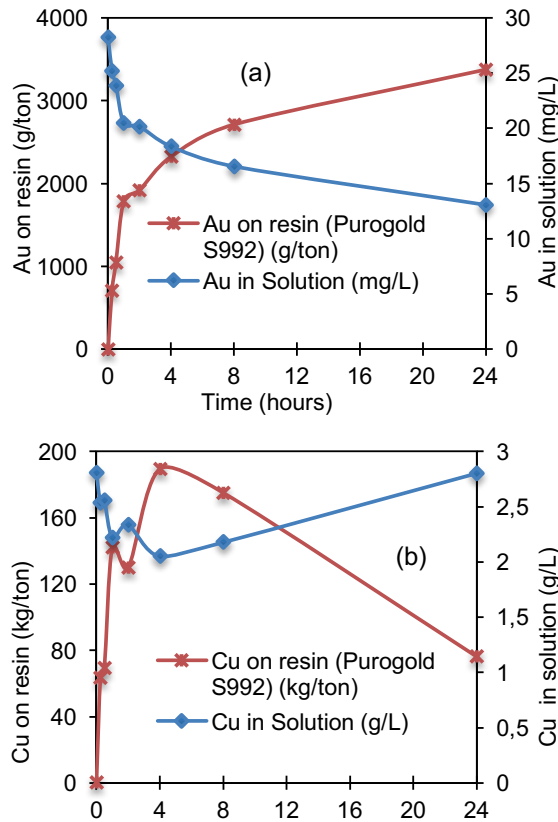


Figure 7. Kinetics of gold (a) and copper (b) loading onto Purogold S992 and metal concentrations (pH 10-10.5)

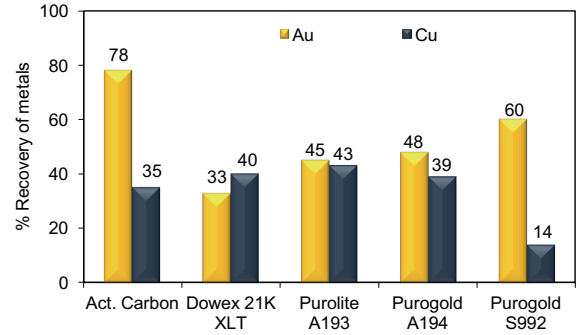


Figure 8. Percentage of metals recovered by adsorbents

Activated carbon was apparently found to have the highest gold loading capacity (4406 g/ton) and hence distribution ratio (620) compared to other adsorbents used (Table 3). Purogold S992 was the second adsorbent to recover gold in greater amount. Despite the fact that the amount of gold loaded onto activated carbon was high, yet it was not as selective as Purogold S992 which had the superior selectivity for gold with its characteristic of having the lowest copper loading. The latter loaded only 76 kg/ton of copper over a period of 24 hours (14% of Cu in the PLS was adsorbed), while 192 kg/ton were loaded onto activated carbon over the same period. In fact, Purogold S992 loaded the lowest level of copper amongst the adsorbents tested (Table 3). The utilisation of the Purogold S992 with its high selectivity for gold over copper will not need extra inventory for the loading of copper and hence, the productivity will be higher.

Consistently, Van Deventer et al. (2012) previously demonstrated that no copper was loaded onto Purogold S992 from a synthetic gold

Table 3. Comparison of the activated carbon with IX resins used for the adsorption of Au and Cu from a real cyanide leach solution (28.2 mg/L Au, 2804 mg/L Cu, Conc of Adsorbent: 5 g/L, pH 10.5-11, 25 °C, 24 h)

Adsorbent	D (Au)	D (Cu)	μ (Selectivity)	Au on Adsorbent (g/ton)	Cu on Adsorbent (kg/ton)
Activated Carbon	620	90	6.9	4406	192
Dowex 21K XLT	82	112	0.7	1814	221
Purogold A193	139	129	1.1	2510	239
Purogold A194	158	109	1.5	2688	216
Purogold S992 *	258	27	9.6	3373	76

* pH was controlled at 10-10.5 in the tests where Purogold S992 was used.

leach liquor (9 mg/L Au, 13.6 mg/L Cu, 1.0 mg/L Zn, 10.4 mg/L Ni) with a selectivity order of Au > Zn > Ni >> Cu. They also noted that activated carbon loaded 3.9-fold higher gold compared to Purogold S992 (i.e., 16,450 vs. 4183 g/ton) at the expense of higher copper and zinc loadings compared to the resin.

Mixed base (Purogold A193) and strong base resins (Purogold A194) appear to have relatively a high gold loading capacity, but, poor selectivity due to comparatively high loadings of copper (239 kg/ton and 216 kg/ton, respectively). Purogold A193 appeared to show the highest adsorption for copper followed by Dowex 21K XLT, a variation of 3% in terms of Cu recovery for Purogold A193 and Dowex 21K XLT was observed (Figure 8). However, the difference in Cu recoveries for Dowex 21K XLT and Purogold A194 was just by 1%. Amongst the adsorbents, Dowex 21K XLT seems to be the most non-selective adsorbent as the amount of copper recovery was higher by 7% to that of gold (Figure 8) as an indication of its non-selective character.

These findings showed that base metals such as Cu could be favoured during adsorption onto strong base resins. Gold loadings and selectivities (μ) for Purogold S992 (and other resins) were observed to be strongly affected by the presence of an excessively high concentration of copper (i.e., 2804 mg/L Cu) as well as ionic strength in the PLSs which may result in the competition of other anions and copper/metal-cyanide complexes with gold-cyanide complexes. Possible presence of dissolved silica in the PLSs may also contribute to the fouling of the resin and hence reduction in the gold loading (Marsden and House, 2006; Sayiner and Acarkan, 2014; Van Deventer, 2014).

Consistent with the current findings, previous studies (Fleming and Cromberge, 1984; Marsden and House, 2006; Van Deventer et al., 2012) highlighted that weak and medium base resins possess higher selectivity for gold over copper than strong base resins when used in cyanide leach solutions. Many investigators (Van Deventer et al., 2012; Van Deventer, 2014) reported that weak base resin (Purogold S992) has high selectivity for gold over copper from cyanide liquors. Voiloshnikova et al. (2014a) reported that the selectivity of the Purogold S992

is in the order of $\text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} > \text{Ag}(\text{CN})_2^- > \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} > \text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$. Van Deventer et al. (2014) compared the performance of Purogold S992, Purogold A194 and activated carbon using a synthetic solution containing 1.4 mg/L Au and ~1 g/L Cu. They reported a selectivity (Au/Cu) order of the adsorbents as Carbon>S992>A194. The loading of gold by the adsorbents followed an order of A194>Carbon>S992. The difference of these results (Van Deventer et al., 2014) with the current findings (Table 3) can be attributed to the type of activated carbon used, solution chemistry and interference of other ions in the real PLSs as used in the current study. Voiloshnikova et al. (2014b) applied continuous resin-in-pulp (RIP) tests to a gold ore containing 2 g/ton Au, using Purogold S992 as the resin. They obtained a final gold recovery of 94.3%. The authors also noted that the gold loaded onto the resin could be easily eluted using a concentrated cyanide solution (20 g/L NaCN; 5 g/L NaOH, 60 °C) with an average gold stripping recovery of 97%.

A previous report by Ahlatcı et al. (2018) also supported the low copper loadings of Purogold S992 observed in the current study (Table 3). Ahlatcı et al. (2018) tested the adsorption performance of Cu, Zn and Fe from waste cyanide solutions (after gold recovery; 135 mg/L Cu, 196 mg/L Zn, 5.3 mg/L Fe, 1.5 g/L NaCN, pH 10.5) using Dowex 21K XLT, Purogold A193 and Purogold S992 resins. They found that Dowex 21K XLT resin loaded the highest amount of copper (10.2%) and zinc (24.5%) over 24 hours, while other resins showed no or limited adsorption (i.e., $\leq 3\%$) of Cu/Zn.

CONCLUSION

The gold loading capacity and selectivity of various adsorbents (activated carbon, Dowex 21K XLT, Purogold A193, Purogold A194, Purogold S992) were evaluated from a cyanide leachate containing 28.2 mg/L Au and 2804 mg/L Cu. The experimental findings indicated that the activated carbon has the highest gold loading capacity among the adsorbents tested. However, the selectivity of the activated carbon was remarkably lower than Purogold S992. The latter adsorbent was found to have the highest selectivity. Other resins tested appeared

to have even lower selectivity than activated carbon. The order of selectivity obtained was as follows: Purogold S992 > Activated carbon > Purogold A194 > Purogold A193 > Dowex 21K XLT. The difference in selectivities between the employed adsorbents could be related to the amount of copper present in the solution(s) and the chemistry of the respective adsorbent. Considerably high copper levels in the PLS used could have directly interfered with the adsorption process due to the direct competition of copper cyanide complexes with gold cyanide complex to the active sites. These findings suggest that Purogold S992 could be suitably used for the recovery of gold from cyanide leach solutions laden with copper relying on its relatively high capacity coupled with superior selectivity for gold over copper.

ACKNOWLEDGEMENTS

Funding for this work (Project no: FBA-2018-7399) was fully provided by the Scientific Research Foundation of Karadeniz Technical University (KTU). We are wholeheartedly grateful for this unfeigned support. The authors would like to express thanks to Koza Gold Co. (Gümüşhane/Mastra, Turkey) for providing copper-rich gold ore samples and to PUROLITE Co. for providing resin samples.

REFERENCES

- Adams, M.D., 1992. The Mechanisms of Adsorption of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ and Ag^+ on to Activated Carbon. *Hydrometallurgy*, 31, 121-138.
- Ahlatcı, F., Koç, E., Yazıcı, E., Celep, O., Deveci, H., 2018. Adsorption of Heavy Metals from Waste Cyanide Solutions with Anionic Resins. *Scientific Mining Journal*, 57, 17-22 (In Turkish).
- Bachiller, D., Torre, M., Rendueles, M., Diaz, M., 2004. Cyanide Recovery by Ion Exchange from Gold Ore Waste Effluents Containing Copper. *Minerals Engineering* 17, 767-774.
- Bas, A. D., Yazıcı, E. Y., Deveci, 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.
- Bas, A. D., Koç, E., Yazıcı, E. Y., Deveci, H., 2015. Treatment of Copper-Rich Gold Ore by Cyanide Leaching, Ammonia Pretreatment, and Ammoniacal Cyanide Leaching. *Trans Nonferrous Met. Soc. China*, 597-607.
- Breuer, P. L., Jeffrey, M.I., Dai, X., 2005. Leaching and Recovery of Copper during the Cyanidation of Copper Containing Gold Ores. *Treatment of Gold Ores. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*, Quebec, Canada, 279-293.
- Dai, X., Breuer, P. L., 2009. Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon. *Minerals Engineering*, 22, 469-476.
- Dai, X., Breuer, P. L., Jeffrey, M.I., 2010. Comparison of Activated Carbon and Ion-Exchange Resins in Recovering Copper from Cyanide Leach Solutions. *Hydrometallurgy*, 101 (1-2), 48-57.
- Deveci H., Yazıcı E.Y., Celep O., 2018. An Overview of Pre-treatment and Leaching Options for Gold Extraction from Refractory Copper-Gold Ores. *16th International Mineral Processing Symposium and Exhibition (IMPS)*, Antalya, 439-451.
- de Andrade Lima, L.R.P., 2007. Dynamic Simulation of the Carbon-in-Pulp and Carbon-in-Leach Processes. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 24 (4), 623-635.
- Fleming, C.A., Cromberge, G., 1984. The elution of Aurocyanide from Strong- and Weak- Base Resins. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 84 (9), 269-280.
- Gomes, C. P., Almeida, M. F., Loureiro, J. M., 2001. Gold Recovery with Ion Exchange Used Resins. *Separation and Purification Technology*, 24 (1-2), 35–57.
- Kotze, M., Green, B., Mackenzie, J., Virnig, M., 2016. Resin-in-Pulp and Resin in-Solution, *Advances In Gold Ore Processing*, ed.: Adams, M., Elsevier: Amsterdam, Netherlands, 561–584.
- Leao, V.A., Ciminelli, V.S.T., 2000. Application of Ion Exchange Resins in Gold Hydrometallurgy. *A Tool for Cyanide Recycling, Solvent Extraction and Ion Exchange*, 18 (3), 567-582.
- Leao, V.A., Lukey, G.C., Vandeventer, J.S.J., Ciminelli, V.S.T., 2001. The Dependence of Sorbed Copper and Nickel Cyanide Speciation on Ion Exchange Resin Type. *Hydrometallurgy*, 61, 105-119.
- Marsden, J., House, I., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*. 2nd Edition, The Society for Mining Metallurgy and Exploration Inc., USA, 318-392.

- Medusa, 2009. Software for Chemical Equilibrium Diagrams, 32 bit version, Royal Institute of Technology, Sweden.
- Msumange, D.A., 2019. Recovery of Gold from Copper-Rich Ores Using Ion Exchange Resins. MSc Thesis, Karadeniz Technical University (KTU), The Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Mining Engineering, Trabzon, 108 pp.
- Msumange, D.A., Yazici, E.Y., Celep, O., Deveci, H., 2020. Investigation of the Amenability of a Copper-Rich Refractory Gold Ore to Cyanide Leaching. *Scientific Mining Journal*, 59 (4), 225-234.
- Muir, D.M., La Brooy, S.R., Cao, C., 1989. Recovery of Gold from Copper-Bearing Ores. *Gold Forum on Technology and Practices- World Gold 89*, 363-374.
- Muir, D.M., 2011. A Review of the Selective Leaching of Gold from Oxidised Copper–Gold Ores with Ammonia–Cyanide and New Insights for Plant Control and Operation. *Minerals Engineering*, 24, 576–582.
- NORIT, 2003. Data Sheet – NORIT GAC 1240, Granular Activated Carbon, No: 2201, 2 pp.
- PUROLITE, 2015. Purogold Ion Exchange Resins for Metals Recovery Applications, P-000033-250PP-0515-PCO, 2 pp.
- PUROLITE, 2016a. Product Data Sheet - Purogold A193, 1 August, 1 pp.
- PUROLITE, 2016b. Product Data Sheet - Purogold S992, 1 August, 1 pp.
- PUROLITE, 2020. Product Information – Purolite Product Guide, P-000023-NPOLD-0120-R2-ENG-PCO, 25 pp.
- Sayiner, B., Acarkan, N., 2014. Effect of Silver, Nickel and Copper Cyanides on Gold Adsorption on Activated Carbon in Cyanide Leach Solutions. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 50 (1), 277-287.
- Senanayake, G., 2004. Gold Leaching in Non-Cyanide Lixiviant Systems: Critical Issues on Fundamentals and Applications. *Minerals Engineering*, 17, 785–801.
- Sole, K.C., Mooiman, M.B., Hardwick, E., 2018. Ion Exchange in Hydrometallurgical Processing: An Overview and Selected Applications. *Separation & Purification Reviews*, 47 (2), 159-178.
- URL, <https://www.lenntech.com/Data-sheets/Dowex-21K-XLT-L.pdf>, July 24, 2020.
- Van Deventer, J., 2011. Selected Ion Exchange Applications in the Hydrometallurgical Industry. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 29 (5-6), 695-718.
- Van Deventer, J., Kotze, M., Yahorava, V., 2012. Gold Recovery From Copper-Rich Ores Employing the Purogold S992 Gold-Selective Ion Exchange Resin. ALTA 2012 Gold Conference, Melbourne, Australia, ALTA Metallurgical Service, 8 pp.
- Van Deventer, J., Bazhko, V., Yahorava, V., 2014. Comparison of Gold-Selective Ion Exchange Resins and Activated Carbon for the Recovery of Gold from Copper Gold Leach Liquors. ALTA 2014 Gold-precious metals Conference, Melbourne, Australia, ALTA Metallurgical Service, 18 pp.
- Van Deventer, J., 2014. New Developments in Ion Exchange Resins for the Recovery of Gold from Complex Ores. *Hydrometallurgy*, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, 677-687.
- Voiloshnikova, N., Deemytyev, V., Voiloshnikov, G., Grigoryeva, I., and Moskaeva, N., 2014a. Comparison of Anion Exchange Resins for Adsorption Processes in the Gold Industry. XXVII International Mineral Processing Congress, Santiago-Chile, 1-10.
- Voiloshnikova, N.S., Grigoryeva, I.I., Voiloshnikov, G.I., 2014b. Use of Weak-base Ion-exchange Resin for Gold Ore Processing. International Mineral Processing Congress (IMPC), Santiago, Chile, 2811–2816.
- Yang, X., Moats, M.S., Miller, J.D., 2010a. Gold Dissolution in Acidic Thiourea and Thiocyanate Solutions. *Electrochimica Acta*, 55, 3643-3649.
- Yang, X., Moats, M.S., Miller, J.D., 2010b. The Interaction of Thiourea and Formamidine Disulfide in the Dissolution of Gold in Sulfuric Acid Solutions. *Minerals Engineering*, 23 (9), 698-704.
- Yazici, 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.



Orijinal Araştırma / Original Research

ENRICHMENT OF LOW-GRADE MAGNETITE ORE BY MAGNETIC AND GRAVITY SEPARATIONS: EFFECT OF PARTICLE SIZE

DÜŞÜK TENÖRLÜ MANYETİT CEVHERİNİN MANYETİK AYIRMA VE YERÇEKİMİ İLE ZENGİNLEŞTİRİLMESİ: TANE BOYU ETKİSİ

Hikmet Sis^{a,*}, Tekin Karaağaç^{a,**}, Mustafa Birinci^{a,***}, Tufan Kıyak^{a,****}

^a Inonu University, Faculty of Engineering, Mining Engineering Department, Malatya, TURKEY

Geliş Tarihi / Received : 21 Eylül / September 2020

Kabul Tarihi / Accepted : 8 Ocak / January 2021

Keywords:

Iron ores,
Magnetite,
Magnetic separation,
Gravity separation,
Scrubbing.

ABSTRACT

This study compares the efficiency of different methods in beneficiation of iron ore from Doğanşehir (Malatya) region. It is a low-grade ore containing 27.43 % Fe which requires concentration to meet the specifications of blast furnace feeds. The main mineral composition of ore is magnetite and also contains magnesioferrite, ferro-actinolite and calcite minerals. The collected samples were classified into different size fractions after size reduction and then subjected to different gravimetric and magnetic separation methods for concentration. The results showed that particle sizes affected the concentrations to a large extent and generally cleaner concentrates were obtained at finer sizes for a certain separation method. On the other hand, wet magnetic separation yielded comparably better results than gravimetric methods. A concentrate assaying 65.66 % Fe and 0.38 % K₂O+Na₂O was obtained with 78.11 % recovery by wet magnetic separation. It was concluded that concentrates meeting blast furnace specifications could be obtained from this low-grade iron ore. It was also concluded that the proposed separation flow sheet can be applied to similar low-grade iron ores in the region.

ÖZ

Bu çalışmada Doğanşehir (Malatya) bölgesinden elde edilen demir cevherlerinin farklı yöntemlerle zenginleştirilmesini araştırmaktadır. Düşük tenörlü cevher % 27,43 Fe tenörüne sahip olup yüksek fırın beslemesi özelliklerini sağlaması için zenginleştirilmesi gerekir. Cevher içerisinde başlıca manyetit, ferro-aktinolit ve magneziyoferrit bulunmaktadır. Boyut küçültmeden sonra cevher farklı tane boylarına sınıflandırılmış ve sonra değişik yerçekimi ve manyetik ayırma testleri uygulanmıştır. Sonuçlar tane boyunun zenginleştirme sonuçlarını çok etkilediğini ancak manyetik ayırma testlerinin yerçekimi zenginleştirme testlerinden daha iyi sonuçlar verdiğini göstermiştir. Yaş manyetik ayırma yöntemi ile % 65,66 Fe ve % 0,38 K₂O+Na₂O içeren konsantr % 78,11 verimle elde edilmiştir. Sonuçlar düşük tenörlü cevherden yüksek fırın besleme şartlarını sağlayan konsantr elde edilebileceğini göstermiştir. Sonuçlardan önerilen zenginleştirme akış şemasının bölgedeki benzer cevherlere uygulanabileceği anlaşılmıştır.

Anahtar Sözcükler:

Demir cevherleri,
Manyetit,
Manyetik ayırma,
Yerçekimi ile zenginleştirme,
Aşındırma yıkama.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: hikmet.sis@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-8840-5448>

** tekin.karaagac@hotmail.com • <https://orcid.org/0000-0002-7809-2836>

*** mustafa.birinc@inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-1954-7837>

**** d3616160001@ogr.inonu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-5438-3794>

INTRODUCTION

World crude steel production grows continuously and increased to 1.808 billion tons in 2018. Demand for iron ore in iron and steel industry also increases and production increased to 2.167 billion tons in 2017 (Worldsteel Association, 2019). Turkey is among the top 10 crude steel producing countries in the world and produced 37.3 million tons crude steel in 2018. Industries (e.g., construction, transport and machinery) in the country are steel-dependent and used 30.6 million tons of steel products in 2018. On the other hand, Turkey produced only 6.2 and imported 10.9 million tons of iron ore in 2017 to meet the demand of iron and steel industry (Worldsteel Association, 2019). Due to low iron ore production and dependence on imports, steel production did not change significantly in recent years. The extraction and processing of iron ores are important to sustain steel production and economic growth. The iron ore deposits in Turkey are mainly low-grade and require processing to meet the specifications of iron and steel industry. The required specifications of iron ore pellets to be used as blast furnace feed is given in Table 1 (Sivrikaya and Arol, 2012).

The main difficulty in beneficiation of low-grade iron ores mainly results from their complex structure as they contain considerable amount and type of

gangue minerals (e.g., gibbsite and kaolinite as aluminum sources) and their soft nature (Seifelnassr et al., 2012). Therefore, their concentration requires additional processes, (e.g., washing, desliming and fine grinding) as shown in Figure 1 (Yalçın and Ateşok, 1979). Presence of soft materials in the ore causes generation of fines during handling and can lead to slime coating on valuable minerals. Washing and desliming before concentration process may be required in such cases, which may cause valuable mineral loss. Liberation of the particles is one of the main parameters affecting separation efficiency and is mainly achieved at very fine sizes for low-grade ores (Seifelnassr et al., 2012). But, concentration of very fine particles, in turn, may result in inefficiency for most separation techniques and the obtained fine concentrates need pelletizing before being charged into blast furnace. Magnetic separation is mainly used for concentrating iron bearing ores by taking the advantage of distinctive magnetic response of minerals to magnetic fields (Sivrikaya and Arol, 2012). It is very efficient method for achieving high recovery but some problems may arise in obtaining clean concentrates from certain ore types (e.g., karstic and lateritic iron ore deposits). High-intensity magnetic separators are efficient in concentration of paramagnetic minerals (e.g., hematite, goethite, and limonite), on the other hand low-intensity magnetic separators are used

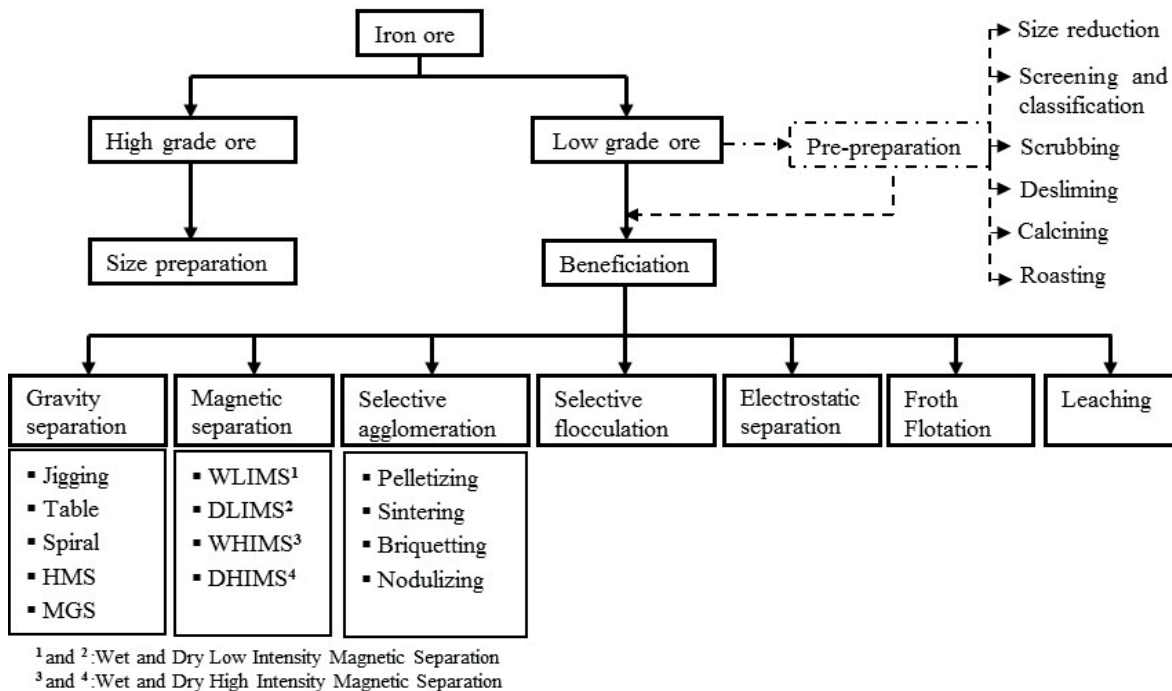


Figure 1. Beneficiation methods of high and low-grade iron ores (modified from Yalçın and Ateşok, 1979)

to separate ferromagnetic minerals from weakly or non-magnetic minerals (Özcan and Çelik, 2016). Froth flotation method is advantageous over other separation methods at very fine sizes. It is applied as the primary beneficiation method for non-magnetic iron ores and also used for upgrading fine size magnetic iron concentrate (Zhang et al., 2019).

Gravity separation is widely used in mineral beneficiation practices for its low-cost, ease of operation and control, and eco-friendly nature (Seifelnassr et al., 2012; Akbari et al., 2018; He et al., 2019). Conventional gravity separation methods (e.g., jigging, spirals and shaking tables) find wide application in the processing of iron ores, but their major limitation is the treatment of fine size particles. In fine size ranges, viscous forces dominate gravity forces and in turn affect the separation efficiency. However some gravity separators (e.g., Knelson, Falcon, Kelsey jig and Multi-gravity separators) generate higher gravity force by employing centrifugation and are capable of concentrating fine particles (He et al., 2019). Specific gravity, size and shape of particles affect the gravity separation and efficiency of the separation increases with increasing differences in these factors.

This study describes beneficiation of a low-grade iron ore by various gravimetric and magnetic separation methods carried out at various particle sizes. The experimental results obtained from different methods were compared in terms of recovery, grade (% Fe) and the impurities associated with concentrates.

1. MATERIALS AND METHODS

1.1. Materials

The iron ore deposit is located at Beğre region of Doğanşehir town on the southwest of Malatya city (Turkey). About 250 kg of sample was representatively collected from the fresh seams of ore. The sample was crushed below 3 cm with a jaw crusher and classified with 2.36 mm standard laboratory sieve. The coarser fraction was further crushed again by a hammer crusher combined with screen of 2.3 mm opening. All crushed fractions were combined and blended well to ensure homogeneity. Using a riffle splitter, the homogenous sample was then split into six parts (fractions) as needed for each separation method. Each fraction was later ground to the desired fineness (sizes) in ball mill to use in

separation tests. The classified and weighted samples were kept in sealed plastic bags until testing. Sizing was made dry by utilizing ASTM standard laboratory sieves and using a sieve shaker.

1.2. Methods

1.2.1. Characterization and Analysis

The iron content of the samples (raw materials and products) was determined by wet chemical method described by Harris (2010). The analysis was repeated three times for each sample and the average was presented as final value. The impurities in the raw ore and concentrates were determined by ICP-MS instrument in ACME-Labs (Bureau Veritas Minerals, Vancouver Office in Canada). The results, given in Table 1, showed that the raw ore contains 27.43 % Fe. It also includes high amount of siliceous materials (30.23 %SiO₂) and alkaline materials (e.g., Na₂O and K₂O), but low amount of aluminous materials (% 1.85 Al₂O₃). The mineralogical analysis was made by XRD instrument (Rigaku Geigerflex D-Max/B, Japan). XRD results indicated that the major component of raw ore is magnetite with some magnesioferrite, ferro-actinolite and calcite minerals (Figure 2). The highest intensity peaks of these minerals showed up at 2θ values of about 35.5, 35.5, 10.3 and 29.4, respectively.

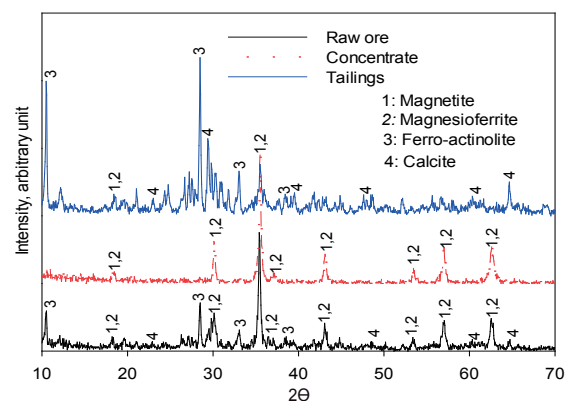


Figure 2. XRD analysis of raw iron ore and separation products

1.2.2. Separation (Concentration) Tests

Beneficiation of extracted iron ore for steel industry consists mainly of size reduction, classification and concentration in sequence.

Table 1. Chemical analysis of raw iron ore and required specifications

Material	Fe, %	SiO ₂ % ø	MgO % ø	CaO % ø	Al ₂ O ₃ % ø	Na ₂ O % ø	K ₂ O % ø	TiO ₂ % ø	MnO % ø
Raw ore	27.43	30.23	13.01	10.85	1.85	1.32	0.12	0.11	0.07
Requirement*	>65.50	<6.00	<1.50	<3.00	<1.00	<0.05	<0.05	<0.05	<3.87

* Required by Iskenderun Iron and Stel Co. (ISDEMIR) for iron ore pellets (Sivrikaya and Arol, 2012)

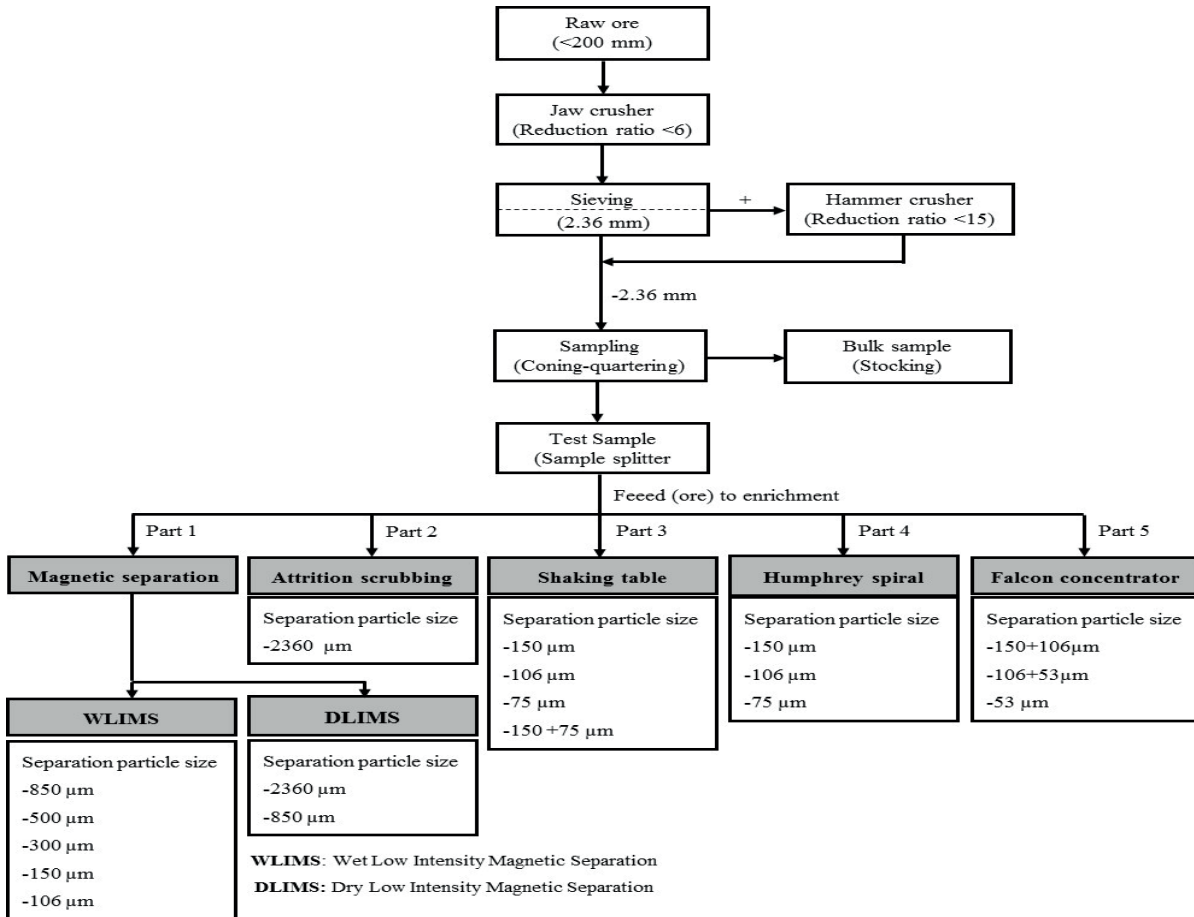


Figure 3. Flow sheet for sample preparation and applied separation methods

The classified samples were then subjected to concentration tests by magnetic separators (dry and wet), Falcon concentrator, shaking table and Humphrey spiral as explained in Figure 3. The best operating conditions of each equipment were determined by trial test and presented in Table 2. The variables, such as, rotating speed and solids % by weight were kept constant for the tests. Each separation test was repeated at least two times to ensure reproducibility, but only average result was presented for the sake of brevity.

In order to reduce the size effect in gravity separation, a closely sized feed was prepared

and tested in most methods. Knowing that gravity separators are extremely sensitive to the presence of slimes (especially fine aluminous and siliceous materials), the effect of desliming was also investigated. The feed and products from the tests were dried at 60 °C in an oven and the dry weights were used to calculate recovery (R) by using Equation 1. In the equation, F and C represent dry weights of feed and concentrate whereas f and c represent Fe grades of feed and concentrate, respectively.

$$R = \frac{C_x c}{F_x f} \times 100 \tag{1}$$

Table 2. Operational conditions for separation tests

Equipment	Model	Operational conditions
Shaking table	Wilfley Mining Machinery	Slope (tilt angle): 8° Motor speed: 110 rev/min Stroke length: ~15 mm
Humphrey spiral	Denver	Solids by weight: 15% Splitting angle: 20°
Falcon concentrator	Sepro Mineral Systems	G Forces: 20G, 30G, 40G and 60G
Low-intensity dry magnetic separator	Boxmag Rapid	Drum rotational speed: 36 rev/min ~3.0 kg solids (each test)
Low-intensity wet magnetic separator	Boxmag Rapid	Drum rotational speed: 24 rev/min ~3.0 kg solids (each test) Solids by weight: 10%
Scrubbing and de-sliming	Modified Denver flotation machine (in 2 dm ³ cell with baffle)	Solids by weight: 70% Mixing speed: 1100 rev/min Duration: 15, 30, 60 and 120 min

2. RESULTS AND DISCUSSIONS

2.1. Gravity Separations Results

Humphrey spiral, Wilfley shaking table and Falcon concentrator were used as gravity separators. Two-stage separation processing was applied by re-cleaning spiral rougher concentrate to obtain clean concentrate. Three different feed sizes of -150, -106 and -75 μm were tested and the results are presented in Table 3. The recovery decreased from 67.45 to 56.01 % with decreasing particle size from -150 to -75 μm , but the grade increased in reverse order from 41.37 to 49.93 % Fe. The liberation of particles with decreasing feed size increased and yielded cleaner concentrates, but no satisfactory results were obtained in terms of recovery and grade. As seen from the table, 30.23 % SiO_2 and 1.85 % Al_2O_3 contents in the feed could not be reduced below 14.01 and 0.69 % in the concentrate, respectively. In literature, different findings were achieved in the concentration investigations of iron ores by various methods. Akbari et al. (2018) compared beneficiation methods of iron ores (mostly hematite) and found that spiral separation yielded

higher separation efficiency than other methods, including magnetic separation. In their study, combination of spiral and multi-gravity methods gave a clean concentrate with 58.7 % Fe at 55.6 % recovery. It is considered that separation results are mainly affected by the origin and type (e.g., hematite versus magnetite) of ore.

Shaking tables make separation based on weight and size of particles by asymmetric reciprocating motion. The concentration tests were carried out at four different particle sizes of -150 μm , -106 μm , -75 μm and -150+75 μm . The feed material was first conditioned at 20 % solids by weight in a vessel and fed homogeneously as slurry to the table together with wash water. Since the amount of middlings was very small in the table, only two products (i.e., cleaner concentrate and tailings) were obtained from each test as illustrated in Figure 4. Cleaning of rougher concentrates and scavenging of rougher tailings were performed to obtain cleaner concentrate with high recovery. The results presented in Table 3 showed that the highest recovery (82.72 %) was obtained with sized feed of -150+75 μm but with a relatively lower grade (55.03 % Fe).

Table 3. Recovery and chemical analysis separation concentrates

Feed size, μm	Recovery Fe, %	Fe, Fe, %	SiO_2 , Fe, %	MgO , Fe, %	CaO , Fe, %	Al_2O_3 , Fe, %	Na_2O , Fe, %	K_2O , Fe, %	TiO_2 , Fe, %	MnO , Fe, %
Spiral separation										
-150	67.45	41.37	14.01	8.73	7.52	2.30	0.78	0.14	0.11	0.08
-106	65.98	46.72	13.00	7.56	6.65	1.32	0.79	0.18	-	-
-75	56.01	49.93	14.84	5.80	5.20	0.69	0.36	0.04	0.13	0.12
Shaking table										
-150	75.22	57.75	6.09	3.31	3.08	1.13	0.38	0.053	0.11	0.08
-106	60.77	56.56	7.08	3.43	2.90	0.32	0.26	0.025	0.11	0.08
-75	67.84	58.08	7.53	4.09	3.68	1.00	0.79	0.019	-	-
-150+75	82.72	55.03	8.49	3.99	3.19	0.42	0.24	0.023	0.11	0.08
Falcon concentrator (separation at 20 G)										
-150+106	67.43	49.16	20.96	8.98	7.38	1.19	0.15	0.05	0.11	0.08
-106+53	53.97	48.78	13,78	8,46	7,14	1,53	0,83	0,19	-	-
-53	40.09	49.43	17.37	6.89	6.69	0.77	0.06	0.04	0.13	0.12
Dry magnetic separation										
-2360	85.55	45.95	17.32	9.30	5.44	0.82	0.15	0.03	0.09	0.07
-850	83.30	47.69	15.16	8.25	4.72	0.77	0.13	0.02	0.09	0.07
Dry magnetic separation followed by wet magnetic separation										
-2360	77.17	59.25	7.76	5.64	2.69	0.87	0.73	0.02	-	-
-850	79.01	61.15	7.16	5.06	2.39	0.83	0.67	0.02	-	-
Wet magnetic separation										
-850	77.38	55.33	9.16	5.66	2.54	0.40	0.09	0.02	0.10	0.07
-500	79.83	60.39	7.36	4.74	1.94	0.33	0.06	0.01	0.10	0.07
-300	76.68	61.59	6.16	4.05	1.68	0.30	0.05	0.01	0.11	0.07
-150	78.11	65.66	3.40	2.43	0.98	0.26	0.02	0.01	0.10	0.07
-106	78.36	64.96	3.56	2.54	0.97	0.25	0.02	0.01	0.11	0.07

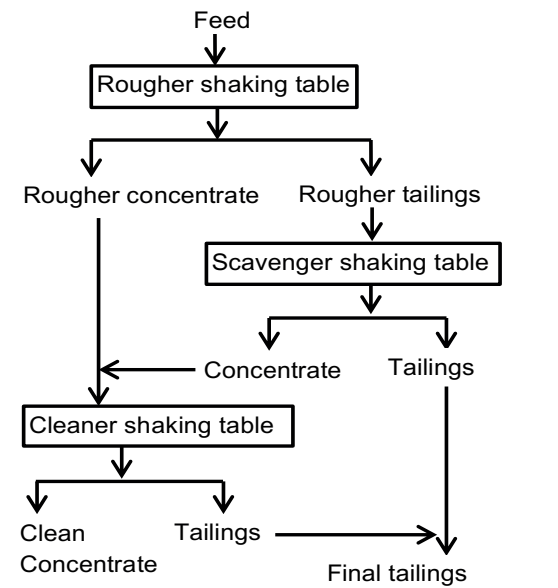


Figure 4. Schematic representation of concentration by shaking table

Obtaining cleaner concentrates with finer sizes must result from further liberation with size reduction. Generally, better results in terms of grade and recovery, were achieved by shaking table than spiral separation at the same feed sizes. Still, concentrates meeting blast furnace specifications could not be achieved by shaking table alone as the Fe grades remained below 58.08 % (Sivrikaya and Arol, 2012). Seifelnassr et al. (2012) studied concentration of low-grade hematite ore by shaking table and high-intensity wet magnetic separators. They obtained best results by using shaking table followed by magnetic separator. They exhibited that the concentrate grade could not be increased above 44.9 % Fe by shaking table alone, but table concentrates could be upgraded up to 65.5 % Fe with 69.0 % overall recovery by magnetic separation.

Falcon concentrator enhances gravity by employing centrifugal field. Increased gravity dominates over drag, frictional and buoyancy forces and hence accelerates sedimentation of particles which causes differential settling of particles that lead to separation (or concentration). They are usually used in the separation of fine particles. The feed materials were prepared at three different size ranges of $-150+106 \mu\text{m}$, $-106+53 \mu\text{m}$ and $-53 \mu\text{m}$. A 150 g of sample was used for each test and the tests were carried out at four different gravitational forces of 20 G, 30 G, 40 G and 60 G. Preliminary tests showed that almost all of the feed material reported to concentrate at gravitations above 60 G. The obtained recovery and grade results given in Table 3 indicates a decreasing grade with increasing recovery which increased with particle size and centrifugal gravitation. Similar results were obtained by authors who worked on concentration of iron ores utilizing Falcon concentrator (Vapur et al., 2020; Nayak and Pal, 2013). The increased concentrate grade with decreasing size was obviously due to further liberation of particles. On the other hand, the increased recovery with particle size can be attributed to more acceleration of heavier particles than lighter particles at fixed gravitation. The cleanest concentrate with 49.43 % Fe was obtained with 67.43 % recovery for $-53 \mu\text{m}$ material at 20 G conditions (Table 3). The grades of other concentrates remained fairly below 50 % Fe, hence no impurity analysis was carried out on them.

2.2. Low-intensity Magnetic (dry and wet) Separation

Magnetic separators concentrate ores by separating minerals having different susceptibilities in magnetic field. Ferromagnetic minerals (e.g., magnetite) and paramagnetic minerals (e.g., hematite) are widely treated by low and high-intensity magnetic separators, respectively (Sivrikaya and Arol, 2012). Different size fractions were separated by drum type dry and wet magnetic separators. Approximately 3.0 kg of dry solids was used for each test and the rougher concentrates were subjected to cleaning stage under the same conditions to obtain clean concentrates. Dry magnetic separation was applied to relatively larger sizes than wet magnetic separation as explained in Figure 3. The position

of the splitters of dry separator was adjusted and fixed to obtain only two products (i.e., concentrate and tailings). Rotational drum speed of the dry separator was kept low to avoid centrifugation and slip over of particles (especially large particles) from the drum surface (Seifelnassr et al., 2012).

As seen from Table 3, clean concentrates could not be obtained by dry magnetic separation. The recoveries were 85.55 and 83.30 % for -2360 and $-850 \mu\text{m}$ sizes, respectively, with corresponding 45.95 and 47.69 % Fe grades. Only slight differences were observed in the recovery and grade of the concentrates despite the large difference in the feed sizes. The concentrate grades were far from meeting blast furnace feed specifications, thus the concentrates were additionally subjected to one stage wet magnetic separation. As seen from Table 3, the concentrate grades instantly increased to 59.25 and 61.15 % Fe for -2360 and $-850 \mu\text{m}$ sizes, respectively, but the overall recoveries decreased to 77.17 and 79.01 %. Significant increase in grade and slight decrease in recovery showed the requirement of wet magnetic separation even for large sizes.

The wet magnetic separation tests were carried out on relatively finer size (-850 , -500 , -300 , -150 and $-106 \mu\text{m}$) materials. As seen from Table 3, the cleanest concentrates (up to 65.66 % Fe) were obtained by wet magnetic separation with high recoveries (> 76 %). The amount of Al_2O_3 , SiO_2 and alkali ($\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$) content of concentrates was as low as 3.56, 0.26 and 0.11 %, respectively. The worst result was obtained at the largest particle size of $-850 \mu\text{m}$. A general increase in the grade and slight variations in recovery was seen with decreasing particle size. When the separation methods were compared (Table 3), it is seen that at fixed recoveries cleaner concentrates was obtained by wet magnetic separation. The separation result exhibits the necessity of liberation of particles by fine grinding (Sivrikaya and Arol, 2012) as well as utilization of wet magnetic separation for efficient concentration of low-grade magnetite type iron ores.

The effect of size and fine particles on separation was further investigated by scrubbing of feed material and then removal of fine material before wet magnetic separation. As illustrated in Figure 5, the $-2360 \mu\text{m}$ samples were first subjected to scrubbing for various times (15, 30, 60, 120 min.) and then $-75 \mu\text{m}$ size was removed as fine

material. The results plotted in Figure 6 showed that after removal of fines, feed and concentrate grades increased from 30.96 to 36.95 % Fe and from 52.78 to 55.47 %, respectively, with increasing scrubbing time. The recovery did not change notably with scrubbing time as remained around 80 %.

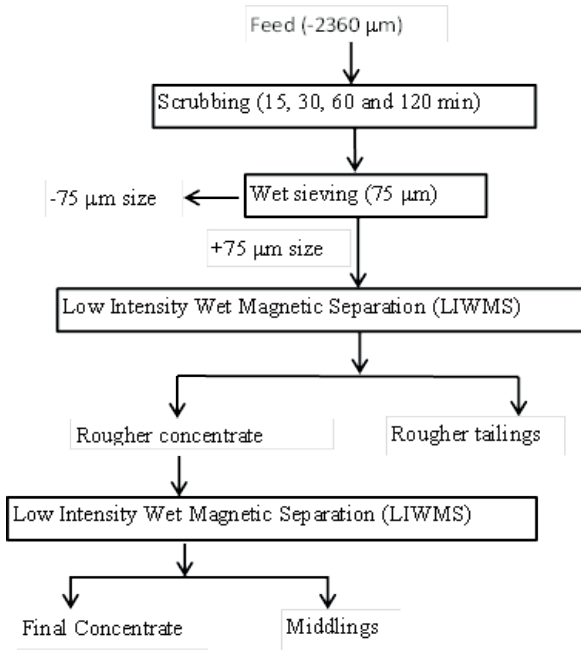


Figure 5. Concentration flow sheet by wet magnetic separation following scrubbing and desliming.

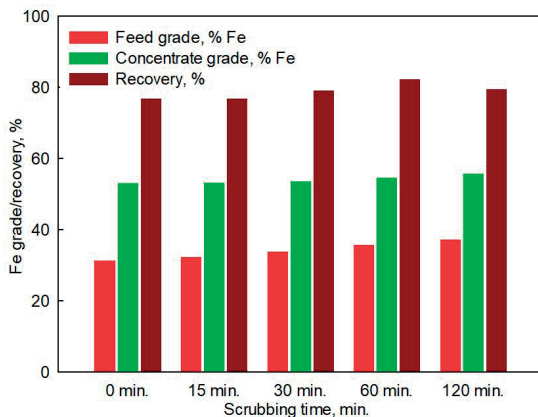


Figure 6. Effect of scrubbing time and desliming on feed grade and wet magnetic separation

It is seen that simple scrubbing and removal of fines (desliming) could not increase the grade satisfactorily as similar results were obtained in the separation of -850 μm size feed by the same method. But, when compared to finer sizes discernibly lower grades were obtained at

certain recoveries. When the size reduction at long scrubbing times was taken into account, the results can be explained by additional liberation of particles rather than deleterious effect of fine sizes. It can be concluded that liberation is more important than the presence of fine materials in low-intensity wet magnetic separation. The reason is attributed to presence of low amount of aluminous minerals in the ore that can cause severe slime problems. Concentrates containing significantly low amount of alkali (i.e., Na₂O, K₂O) could be obtained by wet magnetic separation alone.

CONCLUSION

Beneficiation of low-grade iron ore from Doğanşehir (Malatya, Turkey) region was studied by utilizing gravimetric and magnetic separation methods. The ore containing mainly magnetite as valuable mineral was classified into different size fractions for concentration and the results were compared in terms of iron grade and recovery. The following conclusions were drawn from the tests;

1. Separation tests carried out for various sizes showed that the results depended largely on particle size, and hence liberation of particles, as cleaner concentrates was generally obtained at finer sizes.
2. Wet magnetic separation yielded much cleaner concentrates than dry magnetic separation and gravimetric methods at fixed recoveries. The presence of fine size particles did not cause slime problem in the low-intensity wet magnetic separation.
3. The concentrates from wet magnetic separation generally meet blast furnace feed specifications. A concentrate assaying 65.66 % Fe, 3.40 % SiO₂, 0.26 % Al₂O₃ and 0.38 % K₂O+Na₂O was obtained with 78.11 % recovery by wet magnetic separation.
4. The suggested wet magnetic separation flow sheet can be applied to similar low-grade iron ores in the region.

ACKNOWLEDGEMENT

This research was financially supported by the Scientific Research Projects Unit of Inonu

University (Malatya) through project number FYL-2017-857.

REFERENCES

- Akbari, H., Noaparast, M., Shafaei, S. Z., Hajati, A., Aghazadeh, S., Akbari, H., 2018. A Beneficiation Study on a Low-Grade Iron Ore by Gravity and Magnetic Separation. *Russian Journal of Non-ferrous Metals*, 59 (4), 353-363. doi: 10.3103/S1067821218040028
- Harris, D. C., 2010. *Quantitative Chemical Analysis*. 8. Edition, W. H. Freeman and Company, New York, Chapter 1-4 Stoichiometric Calculations for Gravimetric Analysis.
- He, J., Liu, C., Hong, P., Yao, Y., Luo, Z., Zhao, L., 2019. Mineralogical Characterization of the Typical Coarse Ore Particles and the Potential to Discharge Waste Gangue Using a Dry Density-Based Gravity Separation. *Powder Technol.* 342, 348-355. doi: 10.1016/j.powtec.2018.10.010
- Nayak, N. P., Pal, B. K., 2013. Beneficiation of Banded Hematite Jasper Using Falcon Concentrator: An Alternative to Iron Ore Resources. *Research Open Journal of Mineral and Mining Engineering*, 1 (6), 8-14.
- Özcan, O., Çelik, I. B., 2016. Beneficiation Routes for Upgrading Iron Ore Tailings with Teethered Bed Separator. *Separation Science and Technology*, 51 (17), 2844-2855. doi: 10.1080/01496395.2016.1218514
- Seifelnassr, A. A. S., Moslim, E. M., Abouzeid, A. Z. M., 2012. Effective Processing of Low-Grade Iron Ore Through Gravity and Magnetic Separation Techniques. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 48 (2), 567-578. doi.org/10.5277/ppmp120220
- Sivrikaya, O., Arol, A. I., 2012. Evaluation of Low-Grade Iron Ore Deposit in Erzincan-Turkey for Iron Ore Pellet Concentrate Production. *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, 48 (2), 475-484. doi: doi.org/10.5277/ppmp120213
- Vapur, H., Top, S., Altiner, M., Uçkun, Ş., Sarıkaya, M., 2020. Comparison of Iron Ores Upgraded with Falcon Concentrator and Magnetic Separators Assisted by Coal Reduction-Conversion Process. *Particulate Science and Technology*, 38 (4), 409-418. doi: 10.1080/02726351.2018.1548532
- Worldsteel Association, 2019. World Steel in Figures. URL: <https://www.worldsteel.org/en/dam/jcr:96d7a585-e6b2-4d63-b943-4cd9ab621a91/World%2520Steel%2520in%2520Figures%25202019.pdf>
- Yalçın, T., Ateşok, G., 1979. Enrichment of Iron Ores. *Madencilik*, 18 (2), 20-32. (In Turkish).
- Zhang, X., Gu, X., Han, Y., Parra-Alvarez, N., Claremboux, V., Kawatra, S. K., 2019. Flotation of Iron Ores: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*. doi: 10.1080/08827508.2019.1689494



Orijinal Araştırma / Original Research

OLİVİNİN REFRAKTER HAMMADESİ OLARAK KULLANIMI İÇİN DEMİR İÇERİĞİNİN MANYETİK AYIRMA İLE AZALTIMASI

REDUCTION OF IRON CONTENT BY MAGNETIC SEPARATION FOR OLIVINE USE AS A REFRACTORY RAW MATERIAL

İlker Acar^{a,*}

^a Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü, Erzurum, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 13 Ocak / January 2021

Kabul Tarihi / Accepted : 28 Şubat / February 2021

Anahtar Sözcükler:

Olivin,
Kromit zenginleştirme artığı,
Demir içeriği,
Manyetik ayırma.

Keywords:

Olivine,
Chromite enrichment tailing,
Iron content,
Magnetic separation.

ÖZ

Bu çalışmada, kromit zenginleştirilmesinde nihai artık olarak elde edilen bir olivin numunesindeki demir içeriğinin manyetik ayırma yöntemleri ile azaltılabilme potansiyeli incelenmiştir. Bu kapsamda, öncelikle numune +212, -212+150 ve -150 µm olarak üç fraksiyona ayrılmıştır. Sonrasında iri boyutlara kuru, ince boyuta ise yaş manyetik ayırma uygulanmıştır. Sonuçlar manyetik olmayan fraksiyonun ağırlık yüzdesi, Fe₂O₃ içeriği ve demir giderimi (%) gibi parametreler kullanılarak değerlendirilmiştir. Ayrıca manyetik olmayan fraksiyonlardaki mineralojik fazların miktarlarındaki değişimler XRD analizleri ile belirlenmiştir. +212 ve -212+150 µm için optimum değerlere sırasıyla 0,50-0,75 ve 1,0-2,0 A akım şiddeti aralıklarında ulaşılabileceği tespit edilmiştir. Her ne kadar karşılaştırılabilir olmasa da, -150 µm için ise efektif ayırmanın 2,0-3,0 A aralığında sağlandığı görülmüştür. Küçülen tane boyutu ile azalan demir içerikleri elde edilen bu sonuçları doğrular niteliktedir. XRD desenlerindeki demir içeriği yüksek fazların pik şiddetlerindeki azalışların da yine manyetik ayırma sonuçları ile uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Genel sonuçlar, olivince zengin numunedeki demir içeriğinin manyetik ayırma ile refrakter hammaddesi için gerekli sınır değerlere düşürülebileceğini göstermiştir.

ABSTRACT

In this study, the potential of reducing the iron content in an olivine sample obtained as the final tailing in chromite enrichment was examined via magnetic separation methods. Within this scope, the as-received sample was firstly divided into three fractions as +212, -212+150 and -150 µm. Dry magnetic separation was then applied to the coarse fractions and wet magnetic separation for the fine fraction. The results were evaluated using parameters such as the weight percentage of non-magnetic fraction, Fe₂O₃ content and iron removal (%). In addition, changes in the quantities of mineralogical phases in non-magnetic fractions were determined by XRD analysis. For +212 and -212+150 µm, it was determined that optimum values can be reached in the current intensity ranges of 0.50-0.75 and 1.0-2.0 A, respectively. Although not comparable, it was observed that the effective separation for -150 µm was achieved in the range of 2.0-3.0 A. Iron content decreasing with decreasing particle size confirms these results. The decreases in the peak intensities of the phases with high iron content in the XRD patterns were also found to be compatible with the magnetic separation results. Overall results showed that the iron content in the olivine rich sample can be reduced to the limit values required for the refractory raw material by magnetic separation.

* Sorumlu yazar / Corresponding author: ilker.acar@atauni.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9439-1580>

GİRİŞ

Forsterit (Mg_2SiO_4) ve fayalit (Fe_2SiO_4) minerallerinin katı çözeltisi şeklinde doğada bulunan olivin, $(MgFe)_2SiO_4$ kimyasal formülü ile ifade edilir ve düşük silis içeren ultrabazik ve bazik kayalarındaki en bol bulunan mineraldir (Acar, 2020; Michel vd., 2013; Örgün ve Erarslan, 2012). Ortorombik sistemde kristallenen olivinin rengi içeriğindeki fayalit miktarına bağlı olarak koyu yeşil ile açık yeşil arasında değişir. Mohs sertliği 6-7 ve özgül ağırlığı da yine fayalit içeriğine göre 3,22-4,39 g/cm³ arasında değişkenlik gösterebilir (Küçüköğlü, 2016; Örgün ve Erarslan, 2012).

Olivinin en yaygın kullanımı demir-çelik üretiminde cüruf düzenleyicisi olarak yüksek fırınlarda gerçekleştirilmektedir. Refrakter malzeme ham maddesi ve döküm kumu olarak kullanımları da diğer yaygın uygulamalarıdır (Acar, 2020; Furlani vd., 2015; Qafoku vd., 2018). Bunun yanında olivinin aşındırıcı ve denge malzemesi, asitli toprakların ıslahı, endüstriyel, tıbbi ve nükleer atıkların bertarafı, CO₂ salınımının kontrolü, asit maden drenajının rehabilitasyonu ve süs taşı olarak kullanımı gibi çok farklı uygulama alanları da mevcuttur (Küçüköğlü, 2016; Örgün ve Erarslan, 2012).

Olivinin forsterit içeriği, yüksek ergime sıcaklığı (1890 °C) ve düşük ısı genleşme ve ısı iletkenliği gibi üstün özelliklerinden dolayı refrakter ham maddesi olarak kullanımında son derece önemli bir parametredir ve olabildiğince yüksek olması istenir (Barzegar vd., 2014; Hossain vd., 2017; Khattab vd., 2015). Diğer yandan, fayalit içeriğinin ise mümkün olduğunca az olması arzu edilir. Bunun temel nedeni fayalitin 1205°C'lik ergime sıcaklığı dolayısıyla olivinin ergime sıcaklığını düşürmesidir. Bunun yanında, fayalit bozduğunda ortamda serbest silika ve demir oksit fazları oluşur. Silika direkt olarak forsterit ile reaksiyona girerek hem forsterit miktarını azaltır hem de forsterite göre diğer bir düşük ergime sıcaklıklı (1557°C) enstatit ($MgSiO_3$) fazının oluşmasına neden olur. Serbest demir oksit ise refrakter malzemelerde bir başka istenmeyen özellik olan reaktifliği artırır (Dlugogorski ve Balucan, 2014; Küçüköğlü, 2016; Michel vd., 2013; Nemat vd., 2016).

Bu nedenlerden dolayı % 15'ten fazla fayalit veya % 6'dan fazla Fe_2O_3 içeren olivin refrakter endüstrisi

için uygun değildir. Her ne kadar olivine öğütülmüş magnezya, MgO (sinterlenmiş manyezit) ilavesi ile bu olumsuz etkilerin önüne geçilebilse de, bu kez de olivine göre daha pahalı olan magnezya kullanımından kaynaklanan maliyet prosesin uygulanabilirliğini negatif yönde etkilemektedir (Acar, 2020; Çolak vd., 2004; Küçüköğlü, 2016; Örgün ve Erarslan, 2012).

Kromitin en önemli gang mineralleri olivin ve serpantindir. Kromit zenginleştirilmesinde artık ürün olarak elde edilen olivin içeriğindeki demir oranına bağlı olarak farklı manyetik duyarlılık değerleri gösterebilir (Hacıoğlu, 2010; Kıdımın, 2009). Bu noktadan hareketle olivini oluşturan tanelerin de farklı demir içeriklerine ve dolayısıyla farklı manyetik duyarlılık değerlerine sahip olduğu söylenebilir.

Bu çalışmada, bir kromit cevheri zenginleştirme tesisinde nihai artık olarak elde edilen olivince zengin numunenin refrakter malzeme hammaddesi olarak kullanımı amacıyla demir içeriğinin manyetik ayırma yöntemleri ile azaltılabilme potansiyeli incelenmiştir. Yüksek magnezyum içeriğine sahip ve aynı zamanda öğütme ve kalsinasyon gerektirmeyen bu artığın kullanımı ile elde edilebilecek ucuz refrakter hammaddesi, proses maliyetlerindeki azalma, atık bertarafı ve doğal hammadde ihtiyacındaki azalış gibi ekonomik ve çevresel kazanımlar çalışmanın temel gerekçesini oluşturmaktadır.

1. MALZEME VE METOT

1.1. Malzeme

Bu çalışmada kullanılan olivince zengin numune bir kromit cevheri zenginleştirme tesisinin nihai artık ürünüdür. Tesiste öncelikle düşük özgül ağırlıklı serpantin sallantılı masa ile ayrılmaktadır. Sonrasında kurutma ve boyutlandırma işlemlerini takiben kromit ve olivin mineralleri arasındaki manyetik duyarlılık farkından yararlanılarak kromit zenginleştirilmektedir.

1.2. Metot

1.2.1. Numune Karakterizasyonu

Numunenin temel kimyasal bileşenleri TS EN 15309 standardı uyarınca Spectro IQ

X-ışını floresans (X-ray Fluorescence; XRF) spektrometresi ile belirlenmiştir. Kızdırma kaybı (KK) değeri hem XRF sonuçlarından hem de fırında hava ortamında 750°C'de 3 saat sonunda meydana gelen kütle kaybından hesaplanmıştır. Tane boyut dağılımı yaş elek analizi ile belirlenmiştir. Mineralojik analiz için PANalytical Empyrean X-ışını difraktometresi (X-ray Diffraction; XRD) kullanılmıştır. XRD desenleri Cu-K α radyasyonu ($\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$) kullanılarak 10-80° 2Teta aralığında 45 kV ve 40 mA koşullarında kaydedilmiştir. Mikroyapısal karakterizasyon ise yüksek çözünürlüklü Zeiss Sigma 300 taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscopy; SEM) yardımıyla belirlenmiştir.

1.2.2. Manyetik Ayırma

Bu çalışmada laboratuvar tipi düşük alan şiddetli kuru (Carpco, elektro-mıknatıslı döner tambur tip) ve yüksek alan şiddetli yaş manyetik (Carpco, demir bilyalı tip) ayırıcılar kullanılmıştır. Bu cihazlar yalnızca elektrik akım şiddeti (A) değerlerini gösterdiğinden ve manyetik alan şiddetinin (Gauss veya Tesla) ölçülebileceği bir cihaza erişim bulunmadığından, manyetik alan şiddeti dolaylı olarak elektrik akım şiddeti ile ifade edilmeye çalışılmıştır.

Gerçekleştirilen ön denemelerde, numuneye direkt manyetik ayırma uygulanmış fakat son derece düşük verim değerleri elde edilmiştir. Bunun yanında, -150 μm boyutlu tanelerin literatür verileri ile uyumlu olarak kuru ayrılmasının güç olduğu tespit edilmiştir (Hacıfazlıoğlu, 2011). Bu nedenlerden dolayı ve Şekil 1'deki tane boyut dağılımı da göz önünde bulundurularak boyut etkisini azaltmak ve ayırma verimini artırmak amacıyla numune +212,-212+150 ve -150 μm olarak üç fraksiyona ayrılmıştır. Bunlardan +212 ve -212+150 μm 'ye kuru, -150 μm 'ye ise yaş manyetik ayırma uygulanmıştır. Çizelge 2'den görüleceği üzere, fraksiyonların ağırlık yüzdelerine bakıldığında +212, -212+150 ve -150 μm için sırasıyla 24,37, 27,28 ve 48,35 değerleri elde edilmiştir. Diğer bir deyişle, fraksiyonların ağırlık yüzdeleri göz önünde bulundurularak bu boyut aralıkları seçilmiştir.

Manyetik ayırma işlemleri sonucunda elde edilen manyetik olmayan fraksiyonlardaki Fe₂O₃ içeriği

ve mineralojik fazlar sırasıyla XRF ve XRD analizleri ile belirlenmiştir. Manyetik olmayan fraksiyonlardaki demir giderimi aşağıdaki formüle (Eşitlik 1) göre hesaplanmıştır.

$$\text{Giderim (\%)} = \left(1 - \frac{C \times c}{100 \times f}\right) \times 100 \quad (1)$$

Formülde C ve c sırasıyla manyetik olmayan fraksiyonun beslemeye göre ağırlığını (%) ve Fe₂O₃ içeriğini (%), f ise beslemedeki Fe₂O₃ içeriğini (%) ifade etmektedir.

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

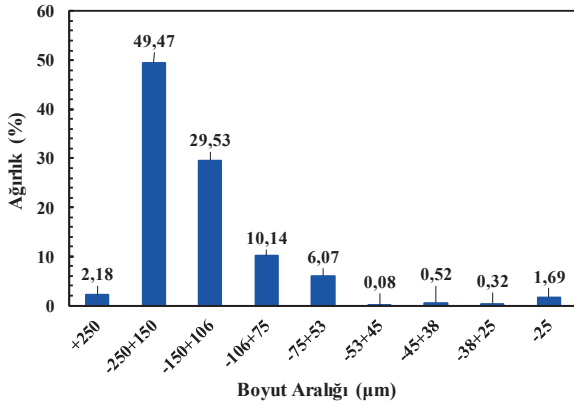
2.1. Karakterizasyon Analizleri

Olivince zengin artığın temel kimyasal bileşenleri ve KK değeri Çizelge 1'de verilmiştir. Çizelge 1'den görüldüğü üzere, numune %50,03 gibi oldukça yüksek bir MgO içeriğine sahiptir. Bununla birlikte, %7,32'lik Fe₂O₃ içeriğinin olivin refrakter için endüstride belirlenmiş üst sınır değer olan %6'dan yüksek olduğu görülmektedir (Acar, 2020; Küçükoğlu, 2016). XRF sonuçlarından elde edilen ve fırında tespit edilen KK değerleri birbirine çok yakındır ve ortalama değer yaklaşık %1,1'dir. Bu sonuç, elde edilen KK değeri %2'nin altında olduğundan numunenin refrakter malzeme hammaddesi olarak kullanımı öncesinde kalsinasyon işlemine gereksinim bulunmadığını göstermektedir (Acar, 2020; Küçükoğlu, 2016).

Çizelge 1. Numunedeki temel kimyasal bileşenler

Parametre	(%)
MgO	50,03
SiO ₂	38,24
Fe ₂ O ₃	7,32
Cr ₂ O ₃	1,59
Al ₂ O ₃	0,72
KK	0,98
KK (750°C-3h)	1,19

Numunenin tane büyüklüğü dağılımı Şekil 1'de görülmektedir. Elek analizi sonuçlarının interpolasyonundan numunenin ortalama tane boyutu (d_{50}) yaklaşık 153 μm olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonuç artık malzemenin bir başka maliyetli işlem olan öğütmeye de gereksinim duymadığını göstermektedir (Acar, 2020).

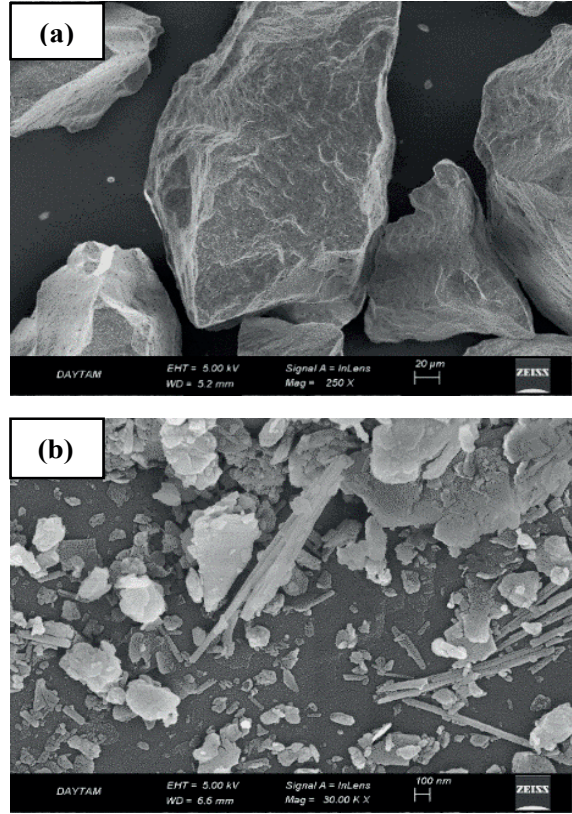


Şekil 1. Numunenin tane boyut dağılımı

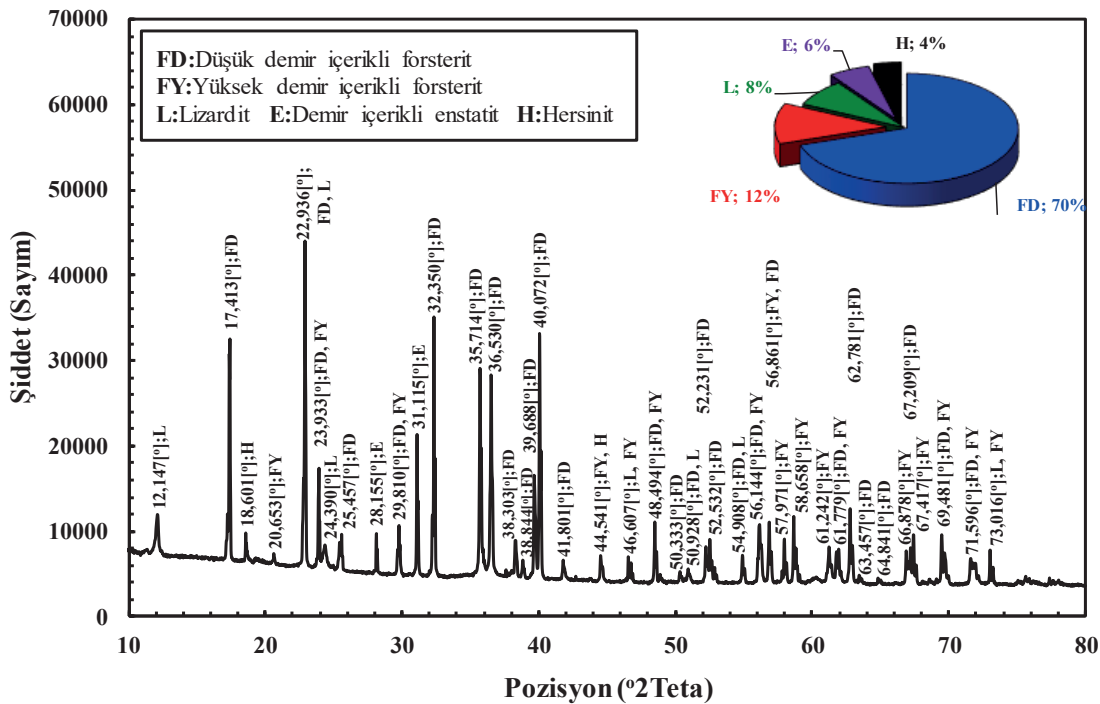
Olivince zengin numunenin iki farklı büyütme oranı için SEM görüntüleri Şekil 2'de gösterilmektedir. Şekil 2 (a)'da görüldüğü gibi, numune çoğunlukla iri boyutlu ve düzensiz şekilli tanelerden oluşmaktadır. Temel olivin yapısı üzerindeki düzensiz şekilli ve nano boyutlu parçacıklar da Şekil 2 (b)'de görülmektedir.

Şekil 3 numunedeki kristal fazları ve bunların hesaplanmış yüzdelerini göstermektedir. XRD verilerinin değerlendirilmesinde X'Pert HighScore Plus yazılımı ve ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) veri tabanı kullanılmıştır. Kristal fazların

numune içerisindeki yüzdeleri kullanılan yazılım tarafından otomatik olarak hesaplanmıştır.



Şekil 2. Numunenin SEM görüntüleri



Şekil 3'den görüldüğü üzere, numunenin %82'si olivin minerallerinden oluşmaktadır. Bunlar numunenin %70'ini oluşturan düşük demirli forsterit ($Mg_{1,86}Fe_{0,14}SiO_4$, ICSD 98-001-7886) ve %12'sini oluşturan yüksek demirli forsterit ($Mg_{1,63}Fe_{0,37}SiO_4$, ICSD 98-002-8551) fazlarıdır. Ek olarak, demir içerikli enstatit ($Mg_{1,562}Fe_{0,438}Si_2O_6$, ICSD 98-002-4067) ve hidrate silikat minerallerinden serpantin grubu içerisinde yer alan lizardit ($Mg_3Si_2O_9H_4$, ICSD 98-003-8534) sırasıyla numunenin %6 ve 8'ini oluşturan diğer magnezyum silikat mineralleridir. Numune ayrıca spinel grubu minerallerinden hersinit ($Al_{1,92}Fe_{0,75}Mg_{0,29}O_4$, ICSD 98-008-5975) fazını da %4 oranında içermektedir.

2.2. Manyetik Ayırma Sonuçları

Manyetik ayırmanın en temel prensiplerinden biri beslemenin mümkün olduğunca yakın boyutlu taneciklerden oluşması gerektiğidir (Kıdımın, 2009). Bu nedenle öncelikle numune +212, -212+150 ve -150 μm olarak üç fraksiyona ayrılmıştır. Bunların numune içerisindeki ağırlıkları ve demir içerikleri Çizelge 2'de gösterilmiştir.

Çizelge 2. Boyut fraksiyonlarının ağırlıkları ve demir içerikleri

Fraksiyon (μm)	Ağırlık (%)	Fe_2O_3 (%)
+212	24,37	8,47
-212+150	27,28	7,79
-150	48,35	6,63
Besleme	100,00	7,32

Çizelge 2'de görüldüğü gibi, tane boyutu küçüldükçe demir içeriği azalmaktadır. Bu durumun demir içeriği yüksek olan tanelerin kırılmaya karşı daha fazla direnç göstererek büyük boyutlarda yoğunlaşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. +212 ve -212+150 μm kuru, -150 μm ise yaş manyetik ayırmaya tabi tutulmuştur.

2.2.1. Kuru Manyetik Ayırma

Öncül denemeler sonucunda ayırıcının konumu için 100° (yatayla yapılan açı), tambur ve elektro-

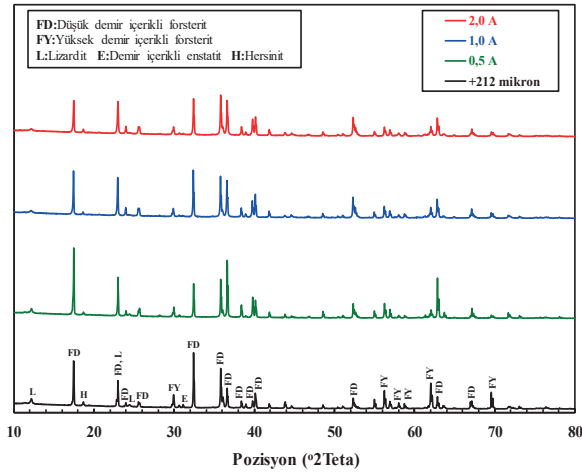
mıknatıs arasındaki mesafe için 35 mm (tambur merkezinden elektro-mıknatısa dik doğrultuda) ve tambur dönüş hızı için ise +212 ve -212+150 μm için sırasıyla 25 ve 30 devir/dakika olarak optimum değerler belirlenmiş ve bunlar deneyler boyunca sabit tutulmuştur. Böylelikle ayırmanın yalnızca uygulanan elektriksel akım şiddeti yani dolayısıyla manyetik alan şiddeti değişkenine bağlı olması sağlanmıştır.

Kazanılan manyetizmanın uygulanan manyetik alan şiddetine oranı olarak ifade edilen manyetik duyarlılık, malzemelerin mıknatıslanma değerinin bir ölçüsü olarak kabul edilmektedir. Manyetik duyarlılık, SI birim sisteminde kütleli (χ , m^3/kg) veya hacimsel (κ , birimsiz) olarak ifade edilebilir ve uygulanan alan şiddeti ve ölçüm yapılan sıcaklığa bağlı olarak değişkenlik gösterir (Biedermann vd., 2014; Canbay ve Kurtuluş, 2008; Ferre ve Martin, 2004). Olivinin manyetik duyarlılığı, magnezyumca zengin diyamanyetik uç üyesi forsterit (Mg_2SiO_4) ve demirce zengin paramanyetik uç üyesi fayalitin (Fe_2SiO_4) sahip olduğu manyetik duyarlılıklar arasında değişir. Oda sıcaklığı ve düşük manyetik alan şiddeti koşullarında, forsteritin ve fayalitin manyetik duyarlılıkları (κ) SI birim sisteminde sırasıyla -9×10^{-6} ve 3646×10^{-6} 'dir. Bu koşullarda olivinin manyetik duyarlılığı ise büyük ölçüde Fe^{2+} içeriğinin bir fonksiyonu olarak bu iki uç üye arasında doğrusal olarak değişir (Ferre ve Martin, 2004).

Şekil 4 akım şiddetine bağlı olarak +212 μm için elde edilen manyetik olmayan fraksiyonların XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 4'te görüldüğü gibi, diamanyetik lizardit (serpantin) manyetik alandan etkilenmemiştir. Olivini oluşturan diğer tüm fazlar farklı manyetik duyarlılıklara sahip paramanyetik minerallerdir. Bunlardan enstatit 0,5 A akım şiddeti için dahi tamamıyla manyetik fraksiyona geçmiştir. Hersinit için ise bir miktar azalma görülmüş fakat daha yüksek akım şiddetlerinde herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Numune çok büyük bir oranda farklı demir içeriklerine sahip forsterit (olivin) tanelerinden oluştuğundan çalışmanın kalan bölümündeki XRD analizlerinde forsterite ait pik şiddetlerindeki değişimlere odaklanılmıştır.

Şekil 4'e göre, 0,5 A için manyetik olmayan fraksiyonda düşük demir içerikli forsterit (FD) piklerinin çoğunun şiddeti artarken yüksek demir

içerikli forsterit (FY) piklerinin ise azalmıştır. Bazı FD pik şiddetlerinin ise ya çok az değiştiği (2Teta: 35,714°, 40,072°, 52,532° ve 67,209°) veya azaldığı (2Teta: 32,350°) görülmüştür. Bunun FD olarak kabul edilen fazların dahi birbirinden farklı demir içeriklerine sahip olması dolayısıyla farklı manyetik duyarlılıklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Akım 1,0 A'e yükseltildiğinde göreceli olarak düşük demirli FD'lerin bir kısmının manyetik fraksiyona geçişinden kaynaklı bazı FD piklerinin (2Teta: 17,413°, 36,530°, 38,303°, 39,688° ve 62,781°) şiddetlerinde bir azalış görülmektedir. 2,0 A akım şiddeti için ise XRD deseninde belirgin bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4. +212 µm için elde edilen manyetik olmayan fraksiyonların XRD desenleri

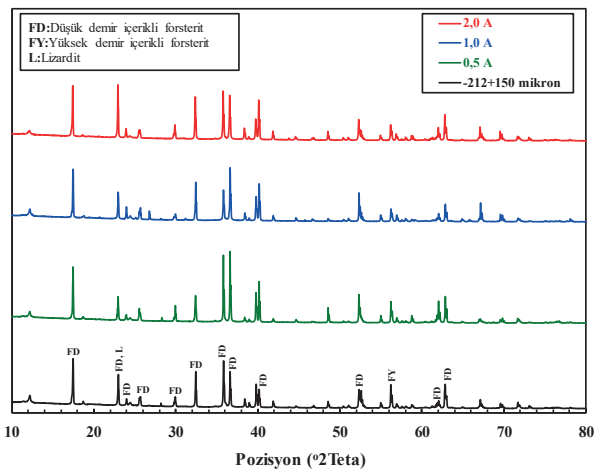
Çizelge 3. +212 µm için manyetik ayırma sonuçları

Akım Şiddeti (A)	Ağırlık (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Giderim (%)
<u>0,50</u>	<u>50,55</u>	<u>6,78</u>	<u>59,54</u>
<u>0,75</u>	<u>22,07</u>	<u>4,84</u>	<u>87,39</u>
1,00	13,96	3,35	94,48
2,00	8,69	2,63	97,30

+212 µm için elde edilen manyetik ayırma sonuçları Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'e göre, 0,5 A için beslemenin ağırlıkça %50,55'i manyetik olmayan fraksiyon olarak %6,78'lik Fe₂O₃ içeriği ile ayrılmış ve demir giderimi %59,54 olarak gerçekleşmiştir. Elektriksel akım şiddeti 0,75 A'e çıkarıldığında manyetik olmayan fraksiyonun

ağırlığı ve Fe₂O₃ içeriği sırasıyla %22,07 ve %4,84 olarak gerçekleşmiş ve buna paralel olarak demir giderimi %87,39'a yükselmiştir. 1,0 ve 2,0 A değerleri için sırasıyla %94,48 ve %97,30 gibi çok yüksek demir giderimi sağlansa da elde edilen çok düşük madde miktarları nedeniyle uygulanmasının güç olduğu tespit edilmiştir. Olivin refrakter için belirlenen Fe₂O₃ üst sınır değeri %6 olduğundan 0,50-0,75 A aralığının daha hassas bir şekilde test edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

Şekil 5 artan akım şiddetine göre -212+150 µm için elde edilen manyetik olmayan fraksiyonların XRD desenlerini göstermektedir. Şekil 5'ten görüleceği üzere, 0,5 A için manyetik olmayan fraksiyonda FD piklerinin önemli bir kısmının şiddeti artarken FY piklerinin ise beklediği gibi azalmıştır. +212 mikrona benzer şekilde, bazı FD piklerinin ya az miktarda değiştiği (2Teta: 17,413°, 25,457° ve 62,781°) veya büyük oranda azaldığı (2Teta: 22,936° ve 32,350°) görülmüştür. Akım şiddeti 1,0 A'e çıkarıldığında artan manyetik alan şiddetinden dolayı 0,5 A için artış görülen bazı FD piklerinde (2Teta: 35,714°, 36,530° ve 61,779°) önemli ölçüde azalış meydana gelmiştir. 2,0 A için ise özellikle bazı FD piklerinde (2Teta: 22,936° ve 35,714°) dikkat çekici düzeyde artış gözlenmiştir.



Şekil 5. -212+150 µm için elde edilen manyetik olmayan fraksiyonların XRD desenleri

-212+150 µm için elde edilen manyetik ayırma sonuçları Çizelge 4'te verilmiştir. Çizelge 4'e göre, 0,5 A için beslemenin ağırlıkça %82,30'u manyetik olmayan fraksiyon olarak ayrılmış

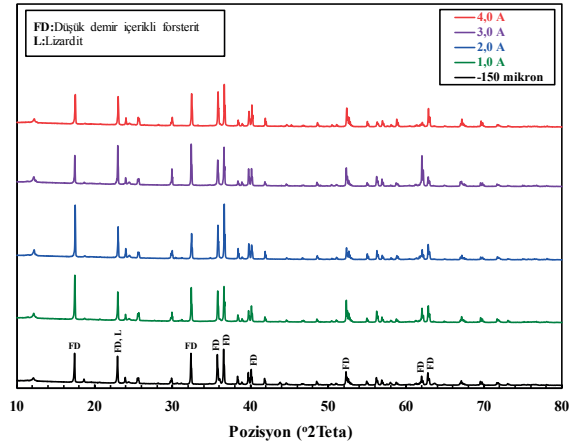
fakat demir giderimi %24,99'da kalmıştır. 0,75 A için manyetik ayırma sonuçlarında çok küçük değişimler meydana gelmiştir. Akım şiddeti 1,0 A'e yükseltildiğinde dahi manyetik olmayan fraksiyonun ağırlığı ve Fe₂O₃ içeriği için sırasıyla %69,02 ve %6,52 değerleri elde edilmiş ve demir giderimi %42,23 olarak gerçekleşmiştir. 2,0 A'de ise %5,20'lik Fe₂O₃ içeriği %36,20'lik ağırlık ile elde edilmiş ve demir giderimi %75,84'e yükselmiştir. Yine Fe₂O₃ içeriği için üst sınır göz önüne alındığında, uygulanması gereken akım şiddetinin 1,0-2,0 A arasında olması gerektiği belirlenmiştir.

Çizelge 4. -150 µm için manyetik ayırma sonuçları

Akım Şiddeti (A)	Ağırlık (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Giderim (%)
0,50	82,30	7,10	24,99
0,75	79,27	6,89	29,89
<u>1,00</u>	<u>69,02</u>	<u>6,52</u>	<u>42,23</u>
<u>2,00</u>	<u>36,20</u>	<u>5,20</u>	<u>75,84</u>

2.2.2. Yaş Manyetik Ayırma

Yaş manyetik ayırmada pülp yoğunluğu için ağırlıkça %20 ve katı besleme hızı için ise 9 kg/sa değerleri deneyler boyunca sabit tutulmuştur. -150 µm için elde edilen manyetik olmayan fraksiyonların XRD desenleri Şekil 6'da sergilenmiştir. Kuru manyetik ayırmadan farklı olarak 1,0 A için XRD deseninde giriş numunesine göre iki pik (2Teta: 17,413° ve 52,231°) haricinde göze çarpan bir değişim gözlenmemiştir. Akım şiddeti 2,0 A'e çıkarıldığında ise özellikle 17,413° ve 36,530° 2Teta değerlerindeki FD piklerinde önemli artışlar gözlenmiştir. 3,0 A için ise 2,0 A için yükseliş gösteren iki pikte büyük azalış meydana gelirken bazı önemli FD piklerinde (2Teta: 22,936°, 32,350°, 52,231° ve 61,779°) ise dikkate değer artışlar meydana gelmiştir. Akım şiddeti 4,0 A değerine yükseltildiğinde, 22,936°, 32,350° ve 61,779° konumlarındaki önemli piklerde azalış meydana gelirken 35,714° ve 62,781° konumlarındaki piklerde ise artış görülmektedir.



Şekil 6. -150 µm için elde edilen manyetik olmayan fraksiyonların XRD desenleri

-150 µm için elde edilen manyetik ayırma sonuçları Çizelge 5'te verilmiştir. Çizelge 5'e göre, 1,0 A için beslemenin ağırlıkça %83,77'si manyetik olmayan fraksiyon olarak ayrılmış fakat demir giderimi %19,77'de kalmıştır. 2,0 A için %5,92'lik Fe₂O₃ içeriği %69,80'lik ağırlık ile elde edilmiş ve demir giderimi %37,67'ye yükselmiştir. Akım şiddeti 3,0 A'e yükseltildiğinde Fe₂O₃ içeriği %5,16'ya çekilmiş ve ağırlık ve demir giderimi sırasıyla %45,03 ve %64,95 olarak gerçekleşmiştir. 4,0 A için ise ağırlık, Fe₂O₃ içeriği ve demir giderimi için sırasıyla %37,58, %4,79 ve %72,85 değerleri elde edilmiştir. Özellikle ürün miktarı ve demir içeriği göz önüne alındığında bu fraksiyon için 2,0-3,0 A arasında uygulanabilir bir manyetik alan şiddeti sağlanabileceği tespit edilmiştir.

Çizelge 5. -150 µm için manyetik ayırma sonuçları

Akım Şiddeti (A)	Ağırlık (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Giderim (%)
1,0	83,77	6,35	19,77
<u>2,0</u>	<u>69,80</u>	<u>5,92</u>	<u>37,67</u>
<u>3,0</u>	<u>45,03</u>	<u>5,16</u>	<u>64,95</u>
4,0	37,58	4,79	72,85

Çizelge 3-5 birlikte ele alındığında, tane boyutu inceldikçe demir giderim verimlerinin azaldığı görülmektedir. Optimum değerlerin +212 ve

-212+150 µm için sırasıyla 0,50-0,75 ve 1,0-2,0 A aralıklarında elde edildiği göz önüne alındığında, bu durumun tanelerin manyetik duyarlılık farklarının +212 µm için çok daha az olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer bir deyişle, taneler dar bir manyetik duyarlılık aralığında toplandığından daha efektif bir şekilde ayrılabilir.

SONUÇLAR

Deney sonuçları +212 µm fraksiyonun %8,47'lik Fe₂O₃ içeriğinin 0,50, 0,75, 1,0 ve 2,0 A elektriksel akım şiddetleri için sırasıyla %6,78, 4,84, 3,35 ve 2,63 değerlerine düşürülebileceğini göstermiştir. Bununla birlikte, elde edilen çok düşük madde miktarları 0,75 A üzerindeki değerleri mümkün kılmamaktadır. -212+150 µm için ise 0,50 ve 0,75 A oldukça düşük demir giderimlerine neden olmuştur. %7,79 Fe₂O₃ içeriğine sahip besleme 1,0 ve 2,0 A için sırasıyla %6,52 ve 5,20'ye çekilmiştir. Özetle optimum değerlere +212 ve -212+150 µm için sırasıyla 0,50-0,75 ve 1,0-2,0 A aralıklarında ulaşılabilirliği belirlenmiştir. -150 µm fraksiyonun yaş manyetik ayırma ile %6,63'lük Fe₂O₃ içeriğinin 2,0, 3,0 ve 4,0 A için sırasıyla %5,92, 5,16 ve 4,79 değerlerine azaltılabileceği görülmüştür. Her ne kadar kuru manyetik ayırma ile karşılaştırılabilir olmasa da, bu fraksiyon için optimum değerlerin 2,0-3,0 A aralığında elde edilebileceği tespit edilmiştir. XRD sonuçları numune içerisinde serbest halde bulunan demir içerikli enstatitin tamamen spinel grubu minerallerin ise çok büyük ölçüde uzaklaştırılabileceğini göstermiştir. Fakat asıl önemli olan ve çalışmanın odak noktasını oluşturan olivin tanelerinin demir içeriğindeki farklılıklar ve bunların fiziksel olarak birbirlerinden ayrılabilirliğidir. XRD desenlerindeki demir içeriği yüksek olivin fazlarının pik şiddetlerindeki azalışlar çalışmanın temelini oluşturan bu hipotezi doğrular niteliktedir. Genel sonuçlar, olivince zengin bu kromit artığındaki demir içeriğinin manyetik ayırma ile refrakter hammaddesi için gerekli sınır değerlere düşürülebileceğini göstermiştir. Ek olarak, öğütme ve kalsinasyon işlemlerine gerek olmaması ve bir artık malzemenin kullanımı gibi ekonomik ve çevresel faydalar bu çalışmanın uygulanabilirliğini cazip hale getirmektedir. Bununla birlikte, endüstriyel

çapta yapılabilişinin belirlenebilmesi için bu ön çalışmanın detaylandırılması gerektiği de göz ardı edilmemelidir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma için teknik destek sağlayan Atatürk Üniversite'sine bağlı Doğu Anadolu Yüksek Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'ne (DAYTAM) ve deneysel çalışmaların yürütüldüğü ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü'ne teşekkür ederim. Ayrıca çalışmanın gerçekleştirilebilmesi için maddi destek sağlayan ETİ KROMA.Ş.'ye en içten teşekkürlerimi sunarım.

KAYNAKLAR

- Acar, İ., 2020. Sintering Properties of Olivine and Its Utilization Potential as A Refractory Raw Material: Mineralogical and Microstructural Investigations. *Ceramics International*, 46 (18, Part A), 28025-28034.
- Barzegar Bafrooei, H., Ebadzadeh, T., Majidian, H., 2014. Microwave Synthesis and Sintering of Forsterite Nanopowder Produced by High Energy Ball Milling. *Ceramics International*, 40 (2), 2869-2876.
- Biedermann, A. R., Pettke, T., Reusser, E., Hirt, A. M., 2014. Anisotropy of Magnetic Susceptibility in Natural Olivine Single Crystals. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 15 (7), 3051-3065.
- Canbay, M., Kurtuluş, C., 2008. Armutlu Yarımadası'nda Manyetik Duyarlık Çalışmaları. *Uygulamalı Yerbilimleri Dergisi*, 7 (1), 60-64.
- Çolak, M., Oyman, T., Altun, İ. A., Pişkin, Ö., 2004. Refractory Olivine Bricks Application from the Ağla-Köyceğiz (Turkey) Dunite. *Key Engineering Materials*, 264-268, 1799-1802.
- Długogorski, B. Z., Balucan, R. D., 2014. Dehydroxylation of Serpentine Minerals: Implications for Mineral Carbonation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 353-367.
- Ferre, E., Martin, F., 2004. Magnetic Properties of Natural and Synthetic Olivines: High-field Measurements. *American Geophysical Union (AGU) Fall Meeting*.
- Furlani, E., Aneggi, E., Leitenburg, C. D., Trovarelli, A., Maschio, S., 2015. Sintering Behaviour of Olivine-Ceria Blends. *Ceramics International*, 41 (5, Part A), 6293-6298.

Hacıfazlıoğlu, H., 2011. Manyetik Ayırmadaki Son Gelişmeler ve Alternatif Manyetik Ayırıcı Tiplerinin Tanıtılması. İstanbul Yerbilimleri Dergisi, 24 (1), 75-93.

Hacıoğlu, S. (2010). Kayseri Pınarbaşı Kromitlerinin Kuru Zenginleştirilmesi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Hossain, S. K. S., Mathur, L., Singh, P., Majhi, M. R., 2017. Preparation of Forsterite Refractory Using Highly Abundant Amorphous Rice Husk Silica for Thermal Insulation. Journal of Asian Ceramic Societies, 5 (2), 82-87.

Khattab, R. M., Wahsh, M. M. S., Khalil, N. M., 2015. Ceramic Compositions Based on Nano Forsterite/ Nano Magnesium Aluminate Spinel Powders. Materials Chemistry and Physics, 166, 82-86.

Kıdıman, F. B., 2009. Düşük tenörlü krom cevherlerinin zenginleştirilmesinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana.

Küçükoğlu, Ö., 2016. Yerli Olivin Cevherinden Refrakter Malzemeye Uygun Hammadde Üretimi. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Michel, R., Ammar, M. R., Poirier, J., Simon, P., 2013. Phase Transformation Characterization of Olivine Subjected to High Temperature in Air. Ceramics International, 39 (5), 5287-5294.

Nemat, S., Ramezani, A., Emami, S. M., 2016. Possible Use of Waste Serpentine from Abdasht Chromite Mines into the Refractory and Ceramic Industries. Ceramics International, 42 (16), 18479-18483.

Örgün, Y., Erarslan, C., 2012. 21. Yüzyılda Olivin ve Türkiye'nin Olivin Potansiyeli. Madencilik Türkiye, 23, 62-74.

Qafoku, O., Ilton, E. S., Bowden, M. E., Kovarik, L., Zhang, X., Kukkadapu, R. K., Loring, J. S., 2018. Synthesis of Nanometer-Sized Fayalite and Magnesium-Iron (II) Mixture Olivines. Journal of Colloid and Interface Science, 515, 129-138.



Orijinal Araştırma / Original Research

KUYUMCULUK KÖKENLİ ARTIKLARDAN ALTIN VE GÜMÜŞÜN GERİ KAZANIMI

RECOVERY OF GOLD AND SILVER FROM WASTES GENERATED IN JEWELRY PRODUCTION

Tülin Ulucan^{a,*}, Mustafa Özer^{a,**}, Hüseyin Baştürkcü^{b,***}, Fırat Burat^{a,****}

^a İstanbul Teknik Üniversitesi, Maden Fakültesi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Bölümü, Geri Kazanım, Ayırma ve Zenginleştirme Çalışma Grubu, 34469, İstanbul, TÜRKİYE

^b Esan Eczacıbaşı Endüstriyel Hammaddeler San. ve Tic. A.Ş., Cevher Hazırlama Birimi, 34852, İstanbul, TÜRKİYE

Geliş Tarihi / Received : 28 Temmuz / July 2020

Kabul Tarihi / Accepted : 14 Ekim / October 2020

Anahtar Sözcükler:

Geri kazanım,
Değerli metaller,
Artık,
Gravite ayırması.

Keywords:

Recovery,
Precious metals,
Waste,
Gravity separation.

ÖZ

Bu çalışmada, kuyumcu atölyelerindeki çeşitli faaliyetler sonucunda açığa çıkan, yüksek altın ve gümüş içeriklerine sahip zemin süpürme artıklarından metalik değerlerin gravite yöntemleri ile geri kazanılması amaçlanmıştır. Ayrıca, bu artıklardaki değerli metalleri kazanmak için uygulanan ısı işlemler sonucunda oluşan cüruf içerisinde kalan altın ve gümüşü konsantre etmek amacıyla santrifüj ayırıcılar kullanılarak zenginleştirme deneyleri yapılmıştır. Yüksek metal içeriklerine sahip zemin süpürme artığı ile sarsıntılı masa, MGS (multi gravite separator) ve Knelson konsantratörü kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemleri sonucunda, ağırlıkça %24,2 oranında bir ağır ürün 638 g/t Au ve 6227 g/t Ag içerikleri ile üretilmiş, metal kazanma verimleri ise sırasıyla %84,4 ve %82,2 olarak bulunmuştur. Cüruf içerisinde ince boyutlarda hapsolmuş altın ve gümüş'ün kazanılması amacıyla malzeme ilk olarak 100 µm altına öğütülmüş ve daha sonra santrifüjlü ayırıcılara beslenmiştir. Knelson konsantratörü ile yapılan zenginleştirme çalışmalarının sonucunda, ağırlıkça %13,8 oranında bir ağır ürün 30 g/t Au ve 52 g/t Ag içerikleri ile elde edilmiş olup, metal kazanma verimleri sırasıyla % 64,6 ve % 44,4 olarak bulunmuştur.

ABSTRACT

In this study, it was aimed to recover metallic values by gravity methods from the floor sweeping waste with high gold and silver contents, which are produced as a result of various activities in the jewelry workshops. In addition, the metallic values that remains in the slag phase after thermal process of the floor sweeping wastes were concentrated by centrifugal separators. As a result of gravity separation tests in which the floor sweeping waste subjected to shaking table, MGS (multi gravity separator) and Knelson concentrator, a heavy product (24.2% wt.) was produced with 638 g/t Au and 6227 g/t Ag grades and the metal recovery rates were calculated as 84.4% and 82.2%, respectively. The slag was first ground below 100 µm and then fed to the centrifugal separators in order to obtain fine size gold and silver particles that were trapped in the glassy phase. As a result of enrichment studies with Knelson concentrator, a concentrate (13.8% wt.) was obtained with 30 g/t Au and 52 g/t Ag grades, and the metal recoveries were found as 64.6% and 44.4%, respectively.

* ulucant@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8076-5120>

** ozermust@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-2642-6782>

*** huseyin.basturkc@esan.com.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7301-9317>

**** Sorumlu yazar / Corresponding author: buratf@itu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-7051-0063>

GİRİŞ

Doğada az olarak bulunmaları, işlenebilirliklerinin kolay olması, dayanıklılıklarının ve doğal parlaklıklarının yüksek olması nedeniyle soy metaller uzun yıllardır önemli bir yatırım aracı olarak kullanılmaktadır. Korozyona karşı dayanıklılık, dövülebilirlik ve süneklik özelliklerinden dolayı kuyumculuk, elektrik-elektronik, iletişim, havacılık ve dişçilik gibi birçok önemli endüstri alanında altın vazgeçilmez bir metal olmuştur. Gümüş ise özellikle yüksek elektrik ve termal iletkenlik özellikleri nedeniyle çok çeşitli uygulamalarda tercih edilmektedir (Burat ve Ozer, 2018; Loewen, 1989). Nüfusun artışı ve ileri teknoloji uygulamalarında kullanılan yüksek saflıktaki değerli metallere olan talebin yükselmesi nedeniyle geri kazanım, geri dönüşüm ve rafinasyon alanındaki çalışmalar son zamanlarda, özellikle düşük tenörlü cevherlere ve ikincil kaynaklara yoğunlaşmıştır. Altın ve gümüş, kuyumculuk ve elektronik endüstrilerinde kullanılan en popüler soy metallere dendir. Kuyumculuk endüstrisi yaklaşık 2117 t ile 2019 yılındaki küresel altın talebinin yüzde 48,5'ini oluşturmaktadır. İstatistiklere göre, dünyadaki toplam altın arzı yaklaşık 4365 t iken, birincil kaynaklardan üretilen altın miktarı 3300 t olmuştur. Aradaki 1065 t fark ise ikincil kaynaklardan karşılanmıştır (Garside, 2020). İkincil kaynaklar kendi aralarında metalik olanlar ve olmayanlar olarak iki gruba ayrılır. Metalik olan kaynaklar; kuyumculuk hurdaları, eski takılar, elektronik hurdalar, dişçilik hurdaları, saat kayışları ve mahfazaları, gözlük çerçeveleri, saat pilleri, altın kaplı hurdalar, telefon hurdaları vb.'lerini içermektedir. Geri dönüşüm için en büyük kaynağı oluşturan kuyumculuk hurdaları kirlenme miktarına göre yüksek ve düşük kaliteli hurdalar olarak sınıflandırılabilir (Canda vd., 2016; Corti, 1997a; Corti, 1997b; Corti, 2002). Genellikle %20'nin üzerinde altın içeren yüksek kaliteli hurda üretime geri gönderilir ve doğrudan geri kazanılabilir. Düşük kaliteli hurdaların ise kalitesi yükseltilmeli ya da saf olarak yeniden rafine edilmelidir.

Hurdaların yeniden değerlendirilmesinde bileşimi bilinen temiz ve yüksek kaliteli hurda kullanılmasına, hurdanın oksitli olmamasına, yağ veya alçı gibi yüzeydeki yabancı maddelerden

iyice temizlenmiş olmasına dikkat edilmelidir. Metalik olmayan kaynakların başında değerli metal içeren karmaşık yapıdaki toz (atölye çöpleri, havalandırma tozları, cila ramatları, mekanik işlem tozları), lavabo suları ve izabe artıkları (cüruf) diğer bir deyişle ramatlar yer almaktadır. Kuyumculuk işlemleri sonucu ortaya çıkan altın kayıpları, üretilen ürünün maliyetini arttırmakta ve bu durum sektördeki rekabeti doğrudan etkilemektedir (Kaspin ve Mohamad, 2015).

Çizelge 1. Çeşitli artıklarda bulunan altın içerikleri (Corti, 1997; Loewen, 1989)

Malzemeler	Altın İçeriği, %
Eski takılar	39-73
Dişçilikten gelen altın hurdaları	50-90
Kuyumcu tezgâh hurdaları	19-52
Lavabo çamurları	6-8
Halılar ve ahşap yer kaplamaları	0,1-9
Eski ergitme potaları	0,8-5
Cila ve yer ramatı	0,5-5
Saat kayışları ve çeşitli altın kaplı hurdalar	0,25-5
Zımpara kağıdı, yer çöpleri, fırçalar ve diğer atölye çöpleri	0,01-4

Altın ramatları üretimin her evresinde çıkabilmektedir (Çizelge 1). Düşük kaliteli artık olan ramatlar genellikle %0,01-4 arasındaki miktarlarda altın içerirler. Kesme, öğütme, dolgu ve perdahlama tekerlekleri üzerinde elle cilalama işlemleri, testere talaşları ve asılı toz partikülleri oluşturur. Bu talaş ve asılı toz partikülleri tezgâhlara ve yere düşerek çalışma yüzeylerine, borulara ve işçilerin giysilerine toz olarak yerleşir. Altın, temizleme ve makineyle yapılan son işlemler kademesinde yıkanıp kaybolabilir. Bu asılı tozların toplanması için tezgâhların, motorlu öğütme, cilalama ve perdahlama tekerleklerinin etrafına emici vantilatörler ve filtrelerle birlikte uygun başlıklar yerleştirilmelidir. Sıkışıp kalan altın tozlarının toplanması için işçilere koruyucu giysiler sağlanması ve bu giysilerin filtrelerle birlikte makinede yıkanabilir olması altın kayıplarını azaltıcı bir önlem olabilir (Ammen, 1997). Ramatlar dışında; lavabo çamurları, çapak ve

cila makinelerinden dökülen çamurlar, kullanılmış harcanabilen kalıplar, halılar, paspaslar, eski önlükler, temizlik bezleri, süpürgeler, kumlama makinelerinden gelen kumlar, eski potalar vb. birçok malzeme yanabilenler ve yanamayanlar olarak sınıflandırılır ve ona göre piroliz işlemine tabi tutulurlar. Daha sonra her malzeme uygun bir prosesle rafinasyon işlemine gönderilir. Kaplama çözeltileri, parlatma çözeltileri, çeşitli atölye ve laboratuvar çözeltileri de çeşitli oranlarda altın içermektedir ve bunlar da rafine edilmeye değer miktarlardadır (Manni vd., 2001; Potgieter vd., 2004).

Literatürde ramatlardan metal geri kazanımı konusunda yapılan zenginleştirme çalışmaları fiziksel, fizikokimyasal ve kimyasal olarak üçe ayrılmaktadır. Fiziksel ve fizikokimyasal işlemlerin sonucunda uç ürün elde edebilmek için mutlaka kimyasal yöntemlere başvurmak zorunludur (Akcil vd., 2015; Burat vd., 2019; Burat vd., 2020; Ferrini vd., 1998; Kaya, 2016; Mbaya, 2004; Yazıcı ve Deveci, 2014). Ön zenginleştirme işlemleri ile bu soy metallerin içerisinde bulunduğu karmaşık yapı en basite indirgenmekte, elde edilen konsantre ile istenmeyen bileşenlerin büyük bir çoğunluğu sistemden uzaklaştırılmakta ve bir sonraki kademe için gerekli olan reaktif miktarı, enerji kullanımı ve bu işlemlerin getirdiği çevresel yük azaltılabilmektedir (Spiller, 1983). Ramat işlemleri sonucunda oluşan altın ve gümüş içerikli artıklardan, bu metallerin geri kazanımı için sıklıkla kullanılan yöntemlerin başında küpelasyon gelmektedir. Ayrıca, cevher veya herhangi bir alaşım içindeki altın ve gümüş gibi değerli metallerin içeriklerinin belirlenmesinde kullanılan kantitatif bir analiz yöntemidir. Öncelikle, ramat artıklarında bulunan organik maddeler kontrollü olarak yakılıp kül haline getirilmektedir. Ergitme-redüksiyon esaslı olan bir sonraki aşamada ise belli oranlarda kurşun, soda-boraks, baryum nitrat ve kalsiyum florit ilavesiyle 1000-1100°C'deki ergitme işlemi tamamlanmaktadır. Birbiri içerisinde çözünürlüğü olmayan ve özgül ağırlık farkıyla kolaylıkla ayrılan metalleri ve metal olmayan elementleri içeren (cüruf) iki sıvı faz oluşturulmaktadır. Son olarak ise kurşun fazı 800-850°C arasındaki ergitme fırınına alınmakta ve kurşun buharlaştırılıp külçe (dore) altın/gümüş elde edilmektedir (Sabah ve Şapçı, 2020). Ancak, küpelasyon yöntemi ile altın, gümüş ve platin grubu

metaller birbirlerinden ayırlamadığı için gerçek bir rafinasyon yöntemi sayılmamaktadır. Özellikle, sıcaklık değerinin nispeten düşük olmasından ve viskozite problemlerinden dolayı altın ve gümüş taneciklerinin birkısmı cüruf yapısındadır. İlk ergitme işlemi ile altının yüksek verim ile kazanımının mümkün olmadığı durumlarda, yine soda boraks ile ergitme işlemi yapılarak altın ve gümüşün kazanımı sağlanır. Ancak, bütün bu işlemlerin sonucunda pirometalurjik işlemler ile kazanılamayan ve halen cüruf içerisinde kalmış soy metaller bulunmaktadır. Cüruf içerisinde bulunan düşük içerikli altının kazanma verimini arttırmak için hidrometalurjik bir yöntem olan siyanür liçi kullanılabilmektedir (Chmielewski vd., 1997). Kuyumculuk faaliyetlerinin gerçekleştirildiği, sayıları 5000'i aşan ve tümü de şehir merkezlerinde bulunan atölyelerden bir yıl içerisinde yüzlerce kilogram siyanür herhangi bir iyileştirme çalışması yapılmadan kanalizasyona atılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, kimyasal yöntemlerin çevreye olan etkilerini azaltacak, daha ekonomik yöntemlerin araştırılması zorunlu hale gelmiştir. Ramatçılık kökenli artıkların karışık yapısı ve çok farklı malzeme bileşenleri ihtiva etmesinden dolayı, uygun, basit ve ucuz olan gravite yöntemleri ile ön konsantre üretimi gerçekleştirilebilir. Bu sebeplerden dolayı, özgül ağırlık farkına göre ayırma işlemlerinin yapıldığı ve cevher hazırlama endüstrinde oldukça sık olarak tercih edilen sarsıntılı masa ve santrifüj ayırıcılar bu çalışma kapsamında kullanılmış olup, ramat artıklarının içeriğinde bulunan altın ve gümüşün ön konsantre olarak kazanım olanakları araştırılmıştır.

1. MALZEME VE YÖNTEM

1.1. Malzeme

Deneyisel çalışmalarda iki farklı artık kullanılmıştır. Bu numunelerden ilki dünyanın en modern mücevher üretimi entegre tesisi olan ve İstanbul'da bulunan Kuyumcukent'teki mücevharat atölyelerinden temin edilen zemin temizleme artıklarıdır (Şekil 1a). Diğer numune ise bu artıklardan Au ve Ag'nin kazanılması için uygulanan küpelasyon yöntemi sonucu ortaya çıkan ve daha düşük miktarlarda değerli metaller içeren cüruftur (Şekil 1b).



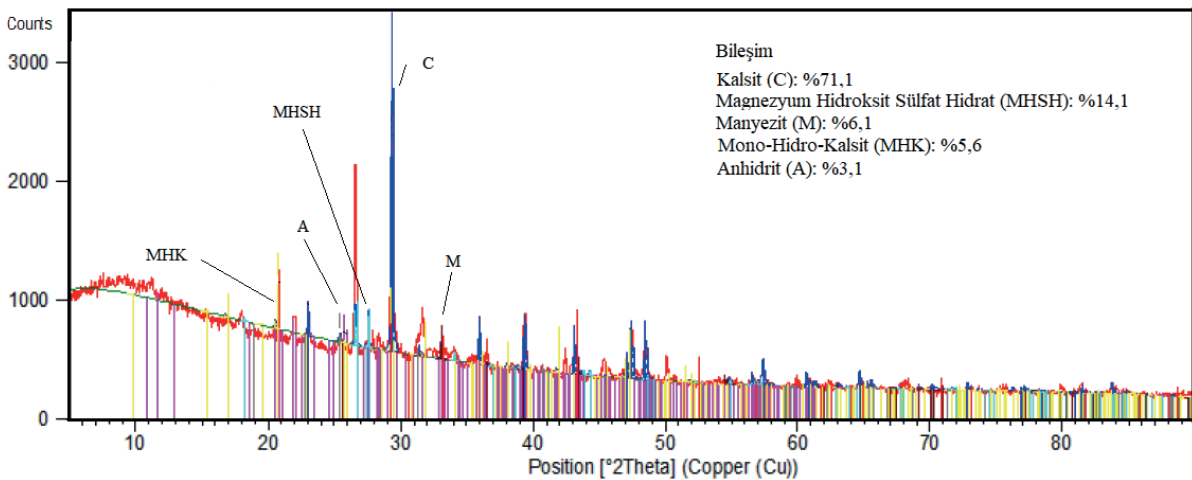
Şekil 1. Deneysel çalışmalarda kullanılan zemin temizleme artığı (a) ve cürufun (b) görüntüsü

Periyodik olarak kuyumcu atölyelerinden toplanan 200 kg ağırlığındaki zemin temizleme artığının bünyesinde bulunan ve zenginleştirme işlemlerinde problem yaratabilecek olan yanabilir kısmın (kağıt, plastik, odun, vb.) yakılarak uzaklaştırılması gerekmektedir. Küllerle birlikte atmosfere kaçma ihtimali olan ince boyutlu Au ve Ag taneciklerini yakalamak amacıyla üst haznesi 2 mm açıklığa sahip elek ile kapatılan bir kap içerisinde 12 saat boyunca yakma işlemi yapılmıştır. Gravite ayırma işlemlerinde malzemeyi oluşturan bileşenler, özgül ağırlık farkı ve boyut gibi fiziksel özellikler oldukça önem teşkil etmektedir (Wills ve Napier-Munn, 2006). Bu sebepten dolayı, zemin temizleme artığının bileşiminin belirlenmesi amacıyla X-ışını difraksiyon (XRD) analizi yapılmış ve sonuçları Şekil 2’de verilmiştir.

Şekil 2’de görüldüğü üzere, malzemenin büyük bir çoğunluğu kalsiyumlu bileşiklerden

(%71,1 CaCO_3 -Kalsit ve %6,1 CaSO_4 -Anhidrit) ve manyezit/magnezyum hidro-oksit gibi magnezyumlu bileşiklerden oluşmaktadır. Bu bileşikler malzemenin sulu ortam içerisindeki doğal pH değerinin 13 olmasına ve yüksek bazik yapı kazanmasına sebep olmaktadır. Au ve Ag gibi değerli metallerin içeriklerinin tayin sınırının altında olmasından dolayı XRD analizinde görüntülenememiştir.

Yaklaşık olarak 10 mm altında bulunan numunenin boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla elek analizi yapılmış, fraksiyonlardaki Au ve Ag içerikleri küpelyasyon yöntemi ile tayin edilmiştir. Çizelge 2’de görüldüğü üzere zemin temizleme artığı 143 g/t Au ve 1489 g/t Ag içermektedir. Elek analiz sonuçlarına göre +6 mm boyut grubunun esas olarak; bakır kablo, demir hurdaları, cam, seramik, pota, tahta parçaları vb. gibi kirleticilerden oluştuğu ve beslenene göre oldukça düşük Au ve Ag içeriklerine sahip olduğu



Şekil 2. Zemin temizleme artığının XRD analiz sonucu

anlaşılmıştır. Zenginleştirme çalışmalarında sorun yaratabilecek bu fraksiyon, eleme vasıtasıyla uzaklaştırılmış ve gravite ayırmasına beslenen numunenin Au ve Ag içeriği sırasıyla, 183 g/t ve 1835 g/t'a yükseltilmiştir.

Kuyumcukent'teki atölyelerin artıklarını işleyen bir ramat firmasından temin edilen yaklaşık 100 kg ağırlığındaki cüruf numunesi sırasıyla çeneli, konili ve merdaneli kırıcılardan geçirilerek sarsıntılı masa için gerekli olan 0,5 mm tane boyutunun altına indirilmiştir. Toplam elek altı

eğrisine göre cüruf numunesinin d_{80} boyutunun 330 μm , d_{50} boyutunun ise 220 μm olduğu tespit edilmiştir. Cüruf'un yapısında yanabilir fraksiyon olmamasından dolayı yakma işlemine ihtiyaç duyulmamıştır. Numunenin boyut dağılımının belirlenmesi amacıyla yaş elek analizi yapılmıştır. +0,5 mm, -0,5+0,3 mm, -0,3+0,074 mm ve -0,074 mm boyut gruplarına sınıflandırılan cüruf numunesinin Au ve Ag içeriklerinin belirlenmesi amacıyla kimyasal analizleri gerçekleştirilmiş ve sonuçlar Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 2. Zemin temizleme artığı numunesinin boyut dağılımı ve Au&Ag içerikleri

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Au		Ag	
		İçerik, g/t	Dağılım, %	İçerik, g/t	Dağılım, %
+6	19,0	10	1,3	26	0,3
-6+2	11,1	24	1,8	1501	11,1
-2+1	7,1	225	11,3	1813	8,8
-1+0,5	10,9	194	14,8	2032	14,9
-0,5+0,212	10,3	196	14,1	2065	14,3
-0,212+0,100	6,5	228	10,4	2449	10,7
-0,100+0,053	6,0	302	12,9	2888	11,8
-0,053	29,1	164	33,4	1449	28,1
Toplam	100,0	143	100,0	1489	100,0

Çizelge 3. Cüruf numunesinin boyut dağılımı ve Au&Ag içerikleri

Boyut Aralığı, mm	Miktar, %	Au		Ag	
		İçerik, g/t	Dağılım, %	İçerik, g/t	Dağılım, %
+0,5	0,4	124	8,0	412	8,3
-0,5+0,3	24,2	6	21,8	16	20,1
-0,3+0,074	67,2	5	54,5	17	61,1
-0,074	8,2	7	9,7	24	10,5
Toplam	100,0	6	100,0	19	100,0

Çizelge 3'te görüldüğü üzere, cüruf 6 g/t Au ve 19 g/t Ag içermektedir. Bu metallerin haricinde numunede %7,0 Fe, %31,3 SiO₂, %6,8 Al, %11,5 Ca, %13,6 Na, %5,9 Pb ve %1,3 Mg bulunmaktadır. Bu içerikler ramat yapısında bulunan gang mineralleri ile asidik/bazik cüruflaştırıcılar olan sodyum karbonat (Na₂CO₃), kalsiyum karbonat (CaCO₃), kurşun oksit (PbO), silika (SiO₂) ve boraks pentahidrat (Na₂BO₃·5H₂O)'tan meydana gelen flakstan kaynaklanmaktadır. Beslenen malzemenin yalnızca %0,4'ünü oluşturan +0,5

mm boyut grubunda Au içeriği 124 g/t'a, Ag içeriği ise 412 g/t'a çıkmaktadır. Aynı gruptaki Pb içeriği ise ortalamanın yaklaşık 3 katına yükselmiş ve %15,3 olarak bulunmuştur.

Küpelasyon işlemi metalik fazı oluşturmak için kullanılan kurşun, altın ve gümüşü bünyesine hapsetmiş, sınıflandırma işlemleri sonucunda elek üzerinde kalarak iri boyutta yoğunlaşmıştır. Diğer boyut gruplarındaki Au ve Ag içerikleri birbirlerine oldukça yakındır. Aydın ve Gül (2020) tarafından ramat artıkları kullanılarak yapılan

çalışmada cüruf içerisindeki metalik kurşunun amorf silis içerisinde saçınım halinde bulunduğu saptanmış, metalik bakır ve demir oluşumları gözlemlenmiştir. Tane serbestleşmesini arttırmak ve santrifüjli ayırma cihazlarının etkin olarak çalıştığı boyuta uygun numune hazırlamak için kırıcılar vasıtasıyla 0,5 mm altına kırılan cüruf numunesi bilyalı değirmen kullanılarak 100 µm altına indirilmiştir. Malvern Mastersizer 2000 cihazı ile tane boyut dağılımı tespit edilen numunenin d_{90} boyutu 130 µm, d_{50} boyutu ise 60 µm olarak ölçülmüştür.

1.2. Yöntem

Numune hazırlama ve karakterizasyon çalışmalarını takiben zenginleştirme çalışmalarında kullanılmak üzere, -6+2 mm boyut grubundaki zemin temizleme artığı merdaneli kırıcı yardımıyla 2 mm'nin altına indirilmiş ve diğer fraksiyonlara dağıtılmıştır. Ayırma etkinliğini arttırmak amacıyla; -2+1 mm, -1+0,5 mm, -0,5+0,212 ve -0,212+0,053 mm boyut aralıklarına sınıflandırılan malzeme yatay tabaka halinde akan akışkan ortamda özgül ağırlık farkına göre ayırma yapan sarsıntılı masaya beslenmiştir. Sarsıntılı masa ile yapılan deneylerde uygulanan koşullar aşağıda verilmektedir:

- Pülpte Katı Oranı (PKO): %20
- Besleme Hızı: 2 l/min
- Yıkama Suyu: 3 l/min
- Frekans: 300 ileri-geri/min
- Genlik: 15 mm
- Eğim: 4°

Bilindiği üzere, gravite ayırmasında yüksek metal kazanma verimi ile konsantre kazanımı ve düşük metal içerikli bir artığın üretimi hedeflenmektedir. Bu işlemin en büyük zorluğu, ince boyuttaki metalik değerlerin yüksek içerik ve verim ile artıktan ayrılmasıdır. Genellikle, 50 µm'dan daha küçük parçacıklar öğütme işlemi sonucunda, tane şekillerinde meydana gelen yassılaşıma, porozite ve hidrophobite (yüzebilirlik) gibi diğer özelliklerinden dolayı suyun sürüklenme kuvveti ile hafif fraksiyona karışmakta ve sarsıntılı masa/spiral gibi nispeten daha iri boyutlarda yapılan zenginleştirme işlemlerinde çok büyük kayıplar ortaya çıkabilmektedir.

Bu ince boyutlu metalik değerleri kazanmak için son zamanlarda yüksek G (yerçekimi) kuvvetlerine çıkabilen santrifüj kuvvet esasına dayanan ayırıcılar tercih edilmeye başlanmıştır (Delfini vd., 2000). Soy metallerin santrifüjli ayırıcılar ile geri kazanımı, çözündürme ve ısıtma işlemleri öncesinde ön konsantre üretimi esasına dayanmaktadır (Houseley vd., 1998). İnce boyuttaki malzemelerdeki metalik değerleri yüksek verimlerle kazanmak amacıyla santrifüjli ayırıcılardan MGS ve Knelson konsantratörü tercih edilmiştir.

MGS farklı hızlarda (90-280 dev/min) dönmekte ve tambur yüzeylerinde 5 ila 15 G kuvveti üretilmesini sağlamaktadır. Deneylerde tambur dönüş hızı ilk basamakta 280 dev/min, ikinci basamakta ise 200 dev/min olarak ayarlanmış olup, PKO %20, yıkama suyu miktarı 3 l/min, besleme miktarı 2 l/min, tambur titreşim genliği 15 mm ve tambur eğimi 4° olarak seçilmiştir. Akışkan yatak kullanarak düşey ekseninde yüksek hızla dönen oluklu bir konik kısımdan oluşan ve 80 G'ye kadar çıkabilen Knelson ayırıcısı kullanılarak yüksek metal içerikli bir ağır ürün eldesi hedeflenmiştir. Bu deneylerde PKO %10, akışkanlaştırma suyu basıncı ise 5 psi olarak seçilmiştir.

Cüruf numunesi ise boyut küçültme ve sınıflandırma işlemleri sonucu +0,5 mm, -0,5+0,3 mm, -0,3+0,074 mm ve -0,074 mm boyut gruplarına ayrılmıştır. Cüruf bünyesindeki altın ve gümüş'ün serbestleşme boyutunun oldukça düşük olmasından dolayı tamamı 100 µm altına öğütülen cüruf numunesi santrifüj ayırıcılara (MGS ve Knelson konsantratörü) beslenmiştir. MGS kullanılarak yapılan zenginleştirme deneylerinde, PKO %10 olarak ayarlanmış, tambur dönüş hızı ilk basamakta 280 dev/min, ikinci basamakta ise 260 dev/min'ya düşürülmüştür. Yıkama suyu miktarı ilk basamakta 1 l/min, ikinci basamakta ise 1.5 l/min olarak ayarlanmış olup, tambur titreşim genliği 15 mm ve tambur eğimi 2° olarak seçilmiştir. Sonuç olarak, ağır, araürün ve hafif olmak üzere üç ürün elde edilmiştir. Zemin süpürme artığına uygulanan Knelson konsantratörü çalışma koşulları sabit tutularak cüruf numunesine tatbik edilmiştir.

2. BULGULAR VE TARTIŞMA

-2+1 mm, -1+0,5 mm, -0,5+0,212 ve -0,212+0,053

mm boyut gruplarına sınıflandırılan zemin süpürme artığı numuneleri sarsıntılı masaya beslenmiş, hafif ürünler ile birlikte kaybedilen metalik değerleri yakalamak ve metal kazanma verimini arttırmak amacıyla iki kademeli temizleme işlemi uygulanmıştır. 0,053 mm altındaki fraksiyonda bulunan ince boyutlu ve öğütme işlemleri sonucunda yassılaştırmış olan metalik değerleri kazanmak için MGS tercih edilmiştir. Gravite ayırma deneyleri sonucunda elde edilen ürünler Au&Ag içerik ve kazanma verimlerine göre değerlendirilmiş olup, ayrıntılı sonuçlar Çizelge 4'te, birleştirilmiş sonuçlar ise Çizelge 5'te verilmektedir.

Çizelge 4'te görüldüğü üzere, sarsıntılı masa kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerinde, yaklaşık 400 g/t Au ve 4500 g/t Ag içeren ağır ürün -2+1 mm boyut grubunda elde edilmiştir. Daha ince boyut gruplarında yapılan deneylerde ise Au

ve Ag içeriklerinin arttığı, özellikle -0,212+ 0,053 mm boyut grubunda sırasıyla, 1335 g/t ve 10000 g/t'a yükseldiği anlaşılmıştır. MGS deneylerinde ise yaklaşık 800 g/t Au ve 6000 g/t Ag içeren bir konsantrenin üretebileceği, ağırlıkça %33,2 oranında bir hafif ürünün ise 62 g/t Au ve 929 g/t Ag içerikleriyle uzaklaştırılabileceği görülmüştür.

Birleştirilmiş sonuçların gösterildiği Çizelge 5'te yer alan veriler, beslenen malzemenin ağırlıkça %14,2'si kadar bir konsantrenin yaklaşık 700 g/t Au ve 6000 g/t Ag içerikleri ile üretilebileceğini işaret etmektedir. Soy metallerin sünek ve dövülebilir özelliklerinden dolayı mücevher işçiliği neticesinde ince boyutlu ve yassı şekilli Au ve Ag taneciklerinin oluştuğu ve bunların akışkan ortam vasıtasıyla hafif ürüne karıştığı tespit edilmiştir. Böylelikle hafif ürünün metal içeriği artmakta ve buna paralel olarak metal kayıpları yükselmektedir.

Çizelge 4. Zemin süpürme artığına uygulanan gravite ayırması sonucunda elde edilen ürünlerin Au&Ag içerik ve verimleri

Besleme Boyutu, mm	Ürünler	Miktar, %	İçerik, g/t		Verim, %	
			Au	Ag	Au	Ag
-2+1 Sarsıntılı Masa	Ağır	3,1	422	4500	7,2	7.6
	Ara ürün	1,4	223	1230	1,7	0.9
	Hafif	8,0	57	897	2,4	3.9
	Toplam	12,5	166	1828	11,3	12.4
-1+0,5 Sarsıntılı Masa	Ağır	2,8	465	5000	7,1	7.6
	Ara ürün	4,5	151	1500	3,7	3.7
	Hafif	4,7	68	736	1,7	1.9
	Toplam	12,0	192	2017	12,6	13.2
-0,5+0,212 Sarsıntılı Masa	Ağır	1,9	636	6000	6,6	6.2
	Ara ürün	4,6	232	2300	5,8	5.8
	Hafif	7,0	51	725	2,0	2.8
	Toplam	13,5	195	2004	14,4	14.8
-0,212+0,053 Sarsıntılı Masa	Ağır	2,0	1335	10000	14,6	10.8
	Ara ürün	10,8	174	1743	10,3	10.1
	Hafif	5,2	65	1090	1,9	3.1
	Toplam	18,0	272	2462	26,8	24.0
-0,053 MGS	Ağır	4,4	795	6008	19,2	14.4
	Ara ürün	6,4	125	1250	4,4	4.4
	Hafif	33,2	62	929	11,3	16.8
	Toplam	44,0	144	1483	34,9	35.6
Toplam		100,0	183	1835	100,0	100,0

Çizelge 5. Zemin süpürme artığına uygulanan gravite ayırma deneylerinin birleştirilmiş sonuçları

Ürünler	Miktar, %	İçerik, g/t		Verim, %	
		Au	Ag	Au	Ag
Ağır	14,2	701	6017	54,4	46,6
Ara ürün	27,7	171	1658	25,9	25,0
Hafif	58,1	61	899	19,7	28,4
Toplam	100,0	183	1835	100,0	100,0

Metal kayıplarını azaltmak ve daha yüksek metal içerikli bir ağır ürün üretmek amacıyla sarsıntılı masa ve MGS deneyleri sonucunda elde edilen ara ürün ve hafif ürünler birleştirilmiş, 100 µm altına öğütülmüş ve Knelson konsantratörüne daha önceden belirtilen çalışma koşullarında yaklaşık 100 g/t Au ve 1150 g/t Ag içerikleri ile beslenmiştir. Bu deneyler sonucunda elde edilen ürünlere ait Au&Ag içerik ve kazanma verimleri Çizelge 6'da gösterilmektedir.

Genel bir değerlendirme yapıldığında, zemin artığı numunesi ile yapılan gravite ayırma işlemleri (sarsıntılı masa, MGS ve Knelson konsantratörü) neticesinde, ağırlıkça %24,2 oranında bir nihai ağır ürün 638 g/t Au ve 6227 g/t Ag içerikleri ile üretilmiş, metal kazanma verimleri sırasıyla, %84,4 ve %82,2 olarak bulunmuştur. 38 g/t Au ve 432 g/t Ag içerikli hafif ürün ise %15,8 Au ve %17,8 Ag metal kayıpları ile uzaklaştırılmıştır. Hafif ürünle birlikte kaybedilen bu değerlerin mutlaka başka bir zenginleştirme yöntemi ile kazanılması gerekmektedir. Bu kapsamda,

cevher hazırlama endüstrisinde sıklıkla kullanılan ve ince boyutlu cevherlere uygulanan flotasyon yöntemine başvurulabilir. Flotasyon yöntemi ile köpük zonu ile birlikte yüzdürülemeyecek kadar iri olan Au ve Ag taneleri gravite ayırması ile kazanılıp, hafif üründe kalan yassı ve ince taneler uygun reaktifler yardımıyla konsantre edilebilir.

+0,5 mm, -0,5+0,3 mm, -0,3+0,074 mm ve -0,074 mm boyut gruplarına sınıflandırılan cürufların toplam beslenen malzemeye göre oranının %0,4 olması ve yüksek oranlarda Au&Ag içermesinden dolayı zenginleştirme işlemleri dışında bırakılmıştır. Benzer olarak toplam beslenen malzemenin %8,2'sine tekabül eden 74 µm altı malzeme ise sarsıntılı masa kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemlerine uygun olmadığından ve yıkama suyu ile birlikte hafif ürüne karışacağından kullanılmamıştır. Sarsıntılı masa kullanılarak yapılan zenginleştirme işlemleri sonucunda elde edilen ürünlerin Au&Ag içerik ve verimleri Çizelge 7'de verilmektedir.

Çizelge 6. Knelson konsantratörü kullanılarak yapılan deneyde elde edilen ürünlerin Au&Ag içerik ve verimleri

Ürünler	Miktar, %	İçerik, g/t		Verim, %	
		Au	Ag	Au	Ag
Ağır	11,7	549	6523	65,7	66,7
Hafif	88,3	38	432	34,3	33,3
Toplam	100,0	98	1145	100,0	100,0

Çizelge 7'de görüldüğü üzere, -0,5+0,3 mm boyut aralığında yapılan zenginleştirme deneylerinin sonucunda 13 g/t Au ve 26 g/t Ag içerikleri ile bir ağır ürün elde edilirken, beslenen malzemenin metal içeriklerine benzer olan bir hafif ürün alınmıştır. Au ve Ag tanelerinin özgül ağırlıklarının yüksek olmasına rağmen, kuyumculuk faaliyetleri ve boyut küçültme işlemleri esnasında aldıkları yassı şekilden dolayı hafif ürüne kaçması metal

kazanma verimlerini önemli ölçüde düşürmektedir. -0,3+0,074 mm boyut aralığında elde edilen ağır ürünün Au (33 g/t) ve Ag (83 g/t) içerikleri dikkat çekicidir. Bir önceki fraksiyona benzer olarak ara ürünün Au ve Ag içerikleri hafif üründen daha düşüktür. Cüruflar içerisinde bulunan değerli metallerin daha verimli olarak ayrılması amacıyla geleneksel gravite ayırma cihazı olan sarsıntılı masa yerine çok daha ince tane boyutlarında

zenginleştirme yapabilen santrifuj esaslı ayırıcılar kullanılarak zenginleştirme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Bu amaca uygun olarak numunenin tamamı 100 µm altına indirilmiş, MGS ve Knelson konsantratörü kullanılarak zenginleştirme çalışmaları tamamlanmıştır. Santrifuj ayırıcılar kullanılarak yapılan deneyler sonucunda elde edilen ürünler Au&Ag içerik ve kazanma verimlerine göre değerlendirilmiş olup, sonuçlar Çizelge 8'de verilmektedir.

MGS kullanılarak yapılan deneyler sonucunda, ağırlıkça %17,8 oranında bir ağır ürün 17 g/t Au ve 44 g/t Ag içerikleri ile elde edilmiş, metal kazanma verimleri sırasıyla, %49,2 ve %47,5 olarak bulunmuştur. Beslenen malzemenin %70,6'sı ara ürün olarak alınmış olup, Au ve Ag içerikleri sırasıyla, 2 g/t ve 7 g/t'dur. İnce boyutlu metallerin yıkama suyu ve cihazın

eğimi ile birlikte sürüklenmesi nedeniyle hafif ürünün Au ve Ag içerikleri artmaktadır. Knelson deneyleri sonucunda ise ağırlıkça %13,8 oranında bir ağır ürün 30 g/t Au ve 52 g/t Ag içerikleri ile üretilmiş, metal kazanma verimleri sırasıyla %64,6 ve %44,4 olarak bulunmuştur. Beslenen malzemenin % 54,5'i ara ürün olarak elde edilmiş olup, Au ve Ag içerikleri sırasıyla 3 g/t ve 13 g/t'dur. Hafif üründeki metal kaybı MGS'nin yaklaşık yarısı kadar olmaktadır. Elde edilen sonuçlar, Knelson konsantratörünün hem metal içerikleri hem de metal kazanma verimleri açısından MGS'ye göre çok daha etkili olduğunu göstermiştir. Knelson konsantratörü'ne beslenen pülp içerisinde bulunan ağır taneler 80 G'ye kadar çıkabilen santrifuj kuvvetinin etkisiyle konik haznenin dışına doğru hareket etmekte ve eşiklere takılmaktadır.

Çizelge 7. Cüruf numunesi ile yapılan sarsıntılı masa deneylerinin sonuçları

Besleme Boyutu, mm	Ürünler	Miktar, %	İçerik, g/t		Verim, %	
			Au	Ag	Au	Ag
+0,5	-	0,4	124	412	8,6	8,3
	Ağır	6,3	13	26	14,8	8,7
	Ara ürün	15,4	2	11	6,5	9,2
-0,5+0,3	Hafif	2,6	5	16	2,2	2,2
	Toplam	24,3	5	16	23,5	20,1
	Ağır	3,4	33	83	20,7	14,9
	Ara ürün	38,8	3	13	19,6	26,4
-0,3+0,074	Hafif	24,9	4	15	18,2	19,8
	Toplam	67,1	5	17	58,5	61,1
	-	8,2	6	24	9,4	10,4
-0,074	-	8,2	6	24	9,4	10,4
Toplam		100,0	5	18	100,0	100,0

Çizelge 8. Cüruf numunesi ile yapılan santrifuj ayırma deneylerinin sonuçları

Santrifuj Cihazı	Ürünler	Miktar, %	İçerik, g/t		Verim, %	
			Au	Ag	Au	Ag
MGS	Ağır	17,8	17	44	54,1	47,5
	Ara ürün	70,6	2	7	25,2	30,0
	Hafif	11,6	10	32	20,7	22,5
	Toplam	100,0	6	16	100,0	100,0
Knelson Konsantratörü	Ağır	13,8	30	52	64,6	44,4
	Ara ürün	54,5	3	13	25,5	43,8
	Hafif	31,7	2	6	9,9	11,0
	Toplam	100,0	6	16	100,0	100,0

Akışkanlaştırıcı suyun vasıtasıyla eşiklere takılan malzeme yıkanmakta, hafif olan tanecikler atık olarak pülpün üst akımıyla birlikte dışarıya atılmaktadır. Bu nedenlerden dolayı, özellikle hafif ürün içerisindeki değerli metal içerikleri ve kayıpları MGS'ye göre çok daha düşük olmaktadır. Geniş tane boyut aralığında çalışabilmesi, kullanımının ve yapısının basit oluşu, yüksek kapasitesi ve yüksek zenginleştirme oranlarına çıkabilmesi, gravite ayırıcıları arasında Knelson konsantratörüne önemli bir avantaj sağlamaktadır. Fakat, iki farklı numune ile yapılan deneylerin sonuçları dikkate alındığında, tek kademede yapılacak Knelson zenginleştirme işlemi ile Au ve Ag tenörü çok yüksek bir konsantrasyon alınamayacağı görülmektedir. Özellikle, araürün ve hafif ürünler ile birlikte kaybedilen metalik değerleri kazanmak ve zenginleştirme verimini arttırmak amacıyla bu ürünlerin daha ince boyutlara öğütülmesi, yeterli serbestleşmenin sağlanması ve süpürme işlemlerinin uygulanması gereklidir. Çok daha yüksek metal içerikli bir ön konsantrasyon üretimi için ise benzer olarak ilk kademede elde edilen kaba konsantrasyon doğrudan veya öğütülüp temizleme işlemlerine gönderilmelidir. Sonuç olarak, üretilen ön konsantrasyonlardan siyanür işlemi değerli metallerin geri kazanımının çok daha ekonomik ve basit hale gelebileceği ifade edilebilir.

3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, kuyumculuk ve ramat işlemleri sonucunda açığa çıkan, yüksek altın ve gümüş içeriklerine sahip zemin süpürme artığı ve cüruf numunelerinden gravite yöntemleri ile ön konsantrasyon üretimi amaçlanmıştır.

Farklı boyut gruplarına sınıflandırılan zemin süpürme artığı ile sarsıntılı masa kullanılarak yapılan gravite ayırması deneylerinde -0,212+ 0,053 mm boyut grubunda 1335 g/t Au ve 10000 g/t Ag içeren bir ağır ürün elde edilebilmektedir. Özellikle, ince boyutlu ve yassı şekilli metaller yatay tabakada akan akışkan ortam içerisinde yeterli ölçüde çökme şansı bulamayıp, sürüklenerek hafif ürüne karışmakta ve böylece ciddi metal kayıpları ortaya çıkmaktadır. Tanecikler üzerinde yüksek G kuvveti oluşturan ve daha etkili ayırma yapan santrifüjlü ayırıcılar yardımıyla bu kaçaklar büyük ölçüde engellenebilmektedir.

Sarsıntılı masa, MGS ve Knelson konsantratörü ile yapılan gravite ayırma işlemleri neticesinde,

638 g/t Au ve 6227 g/t Ag içeren bir ağır ürün sırasıyla, %84,4 ve %82,2 kazanma verimleri üretilmektedir. Gravite ayırma işlemleri sonucunda artık olarak elde edilen hafif ürünün, 38 g/t Au ve 432 g/t Ag içerdiği görülmektedir.

Au ve Ag içerikleri sırasıyla 6 g/t ve 19 g/t olan cüruf numunesi ile yapılan gravite deneylerinde en iyi zenginleştirme sonuçlarına Knelson konsantratörünün kullanıldığı durumda ulaşılmaktadır. Ağırlıkça %13,8 oranında bir ağır ürün 30 g/t Au ve 52 g/t Ag içerikleri ile üretilmekte, metal kazanma verimleri ise sırasıyla %64,6 ve %44,4 olarak bulunmaktadır.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde, zemin süpürme artığı ve cüruf ile yapılacak tek kademeli gravite deneylerinin sonucunda yüksek Au&Ag içerikleri ve kazanma verimleri ile bir konsantrasyon alınamayacağı, pirometalurjik veya hidrometalurjik işlemler öncesinde safsızlıklarından büyük ölçüde uzaklaştırılmış bir ön konsantrasyon üretilabileceği anlaşılmaktadır.

Tüketimin artması ile doğal kaynakların kullanımı yanı sıra, ikincil kaynakların değerlendirilmesinin ve ekonomiye kazandırılması çok önemlidir. Özellikle, altın ve gümüş gibi değerli metallerin üretim ve işlenmesi adımlarında oluşan kayıpların geri kazanılmasında cevher hazırlama ve zenginleştirme proseslerinin bir ön zenginleştirme işlemi olarak uygulanması ekonomik bir gerekliliktir. Ülkemiz özellikle Dünya mücevherat pazarında ilk 5 ülke arasında yer almakta ve son 20 yılda 400 t altın ve 200 t gümüşü işleyerek mücevherata dönüştürmektedir. Mevcut artıklardan metallerin en yüksek oranda geri dönüşüm teknolojileri ile kazanımı sağlamak ekonomik anlamda ülkemiz için büyük kazanımlar sağlayacaktır.

TEŞEKKÜR

Numune temini konusunda yardımlarını esirgemeyen SAY Ramat Kuyumculuk Şti. Ltd.' ye teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Akcil, A., Erust, C., Gahan, S., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A., 2015. Precious Metal Recovery from Waste Printed Circuit Boards Using Cyanide and Non-Cyanide Lixiviants—A Review. Waste Management, 45, 258–271. doi:10.1016/j.wasman.2015.01.017.

- Ammen, C. W., 1997. Recovery and Refining of Precious Metals. 2nd ed. New York: Chapman & Hall.
- Aydın, Ş. B., Gül, A., 2020. Environmentally Friendly Process Instead of Cyanide Leaching on Recycling of Gold and Silver from Jewellery Scraps and Wastes. Waste Management & Research, <https://doi.org/10.1177/0734242X20931947>.
- Burat, F., Özer, M., 2018. Physical Separation Route for Printed Circuit Boards (PCBs). Physicochemical Problems of Mineral Processing, 54, (2), 554-566.
- Burat, F., Baştürkücü, H., Özer, M., 2019. Gold&silver Recovery from Jewelry Waste with Combination of Physical and Physicochemical Methods. Waste Management, 89, 10-20, (2019).
- Burat, F., Demirağ, A., Şafak, M. C., 2020. Recovery of Noble Metals from Floor Sweeping Jewelry Waste by Flotation-Cyanide Leaching. Journal of Material Cycles and Waste Management, 22, 907-915.
- Canda, L., Heput, T., Ardelean, E., 2016. Methods for Recovering Precious Metal from Industrial Waste. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 106.
- Chmielewski, A. G., Urbanski, T. S., Migdal, W., 1997. Separation Technologies for Metals Recovery from Industrial Wastes. Hydrometallurgy, 45, 333-344.
- Corti, C. W., 1997a. Recovery and Recycling In Gold Jewellery Production. Gold Technology, 21, 11.
- Corti, C. W., 1997b. In-House Gold Refining: The Options. Gold Technology, 21, 31.
- Corti, C. W., 2002. Recovery and Refining of Gold Jewellery Scraps and Wastes. The Santa Fe Symposium on Jewellery Manufacturing Technology, 1-20. London.
- Delfini, M., Manni, A., Massacci, P., 2000. Gold Recovery from Jewellery Waste. Minerals Engineering, 13 (6), 663-666.
- Ferrini, M., Manni, A., Massacci, P., 1998. Chemical Analyses by ICP-AES of Jewellery Waste in Italy. In Proc. Biennial International Conference on Chemical Measurement and Monitoring of the Environment. Enviro Analysis 98, Ottawa, 501-506.
- Garside, M., 2020. Gold Demand Worldwide, <https://www.statista.com/statistics/299609/gold-demand-by-industry-sector-share/>. Yayın tarihi 10 Temmuz. Erişim tarihi 26 Temmuz 2020.
- Houseley K., Apling A. C., Chapman R. J., 1998. Effect of Particle Size and Shape on Recovery of Gold By Use of A Knelson Concentrator. Innovation in Physical Separation Technologies, Richard Mozley Symposium, 65-72.
- Kaya, M. 2016. Recovery of Metals and Nonmetals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. Waste Management, 57, 64-90. doi:10.1016/j.wasman.2016.08.004.
- Kaspın, S., Mohamad, N., 2015. Investigating the Standard Process of Conventional Gold Refining Process In Kelantan. Malaysia, 2015 International Conference on Sustainable Energy and Environmental Engineering.
- Loewen, R., 1989. Refining Jeweler's Wastes. Proceedings, Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology, 331.
- Manni, A. İ, Saviano, G., Massacci, P., 2001. Technical Note: Characterization of Gold Particles in Recoverable Waste Matrix. Minerals Engineering, 14 (12), 1679-1684.
- Mbaya, R. K. K., 2004. Recovery of Noble Metals from Jewellery Wastes, Tshwane University of Technology, Doctorate Thesis.
- Potgieter, J. H., Potgieter, S. S, Mbaya, R. K. K., Teodorovic, A, 2004. Small-Scale Recovery of Noble Metals from Jewellery Wastes. The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy, 563-572.
- Sabah, E, Şapçı, F. O., 2020. Ramat Geri Kazanım Prosesinde Açığa Çıkan Cürüflardan Gravite Ayırması ile Altın Kazanımı. Politeknik Dergisi, doi:10.2339/politeknik.742859.
- Spiller D. E., 1983. Gravity Separation of Gold Then and Now, Mining Yearbook, Colorado Mining Association, Colorado.
- Yazıcı, E. Y., Deveci, H., 2014. Ferric Sulphate Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards. International Journal of Mineral Processing, 133, 39-45.
- Wills, B. A. and Napier-Munn, T., 2006. Wills' Mineral Processing Technology. 7th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.



Orijinal Araştırma / Original Research

APPLYING MASSIVE BLASTING DURING ORE EXPLOITATION IN UNDERGROUND MINES

YERALTI MADENLERİNDE MADEN ÜRETİMİ SIRASINDA BÜYÜK PATLATMA UYGULAMASI

Rafet Zeqiri^{a,*}

^a Faculty of Geosciences, University of Mitrovica, 40000, Mitrovica, KOSOVO

Geliş Tarihi / Received : 23 Eylül / September 2020

Kabul Tarihi / Accepted : 10 Aralık / December 2020

ABSTRACT

Keywords:

Mine,
Machinery,
Explosive,
Specific consumption.

Underground exploitation of lead (Pb) and Zinc (Zn) metal ore is one of the issues that requires safety during the exploitation and professional solutions for economic issues, moreover, the complicated exploitation of ore in great underground depths is imposed by the various geological mass layers that limit the production volume. In the ore exploitation process, drilling and blasting technology is applied for rock cutting, especially in the sublevel exploitation method and in particular the difficulty of applying drilling and blasting is in vein shaped sources. The mineral blasting process is done initially by performing the drilling, charging up the drill holes with explosives by aiming to blast the mineral while preventing the ore blocking as a consequence of sufficient charging of the holes with explosives. In this paper we analyze the number of drills, drilling depth, length of charging drilled holes with explosives, specific consumption of explosives.

ÖZ

Anahtar Sözcükler:

Madencilik,
Makine,
Üretim,
Özgül tüketim.

Kurşun (Pb) ve Çinko (Zn) metal cevherinin yeraltında üretimi, kazı sırasında güvenlik ve ekonomik sorunlara profesyonel çözümler gerektiren konulardan biridir, ayrıca cevherin büyük yer altı derinliklerinde karmaşık bir şekilde üretilmesi çeşitli jeolojik kütleler ve katmanlar tarafından sınırlandırılır. Cevher üretim sürecinde, özellikle yer altı işletme yönteminde kaya kazısı için delme ve patlatma teknolojisi uygulanmaktadır ve özellikle delme ve patlatma, uygulama zorluğu damar şekliyle kaynaklanır. Maden üretimine, patlatma işlemi, öncelikle delme işlemi yapılarak, patlatma deliklerinin patlayıcılarla şarj edilmesi amaçlanarak yapılırken, deliklerin yeterli miktarda patlayıcı ile doldurulması sonucunda cevherin tıkanması engellenir. Bu çalışma, matkap sayısını, matkabin uzunluğunu, patlayıcı ile doldurma uzunluğunu, patlayıcının spesifik tüketimini analiz etmektedir.

* Sorumlu yazar / Corresponding author : rafet.zeqiri@umib.net • <https://orcid.org/0000-0002-9071-3105>

INTRODUCTION

Mass mining in underground mines is conducted with difficulties due to the geological circumstances of the source and the rock mass. The exploitation and extraction of the lead and zinc ore with the subfloors' method is accomplished with deep drillings depending on the ore block size that will be exploited.

The blast drilling is utilized with the aim of knocking down and fragmentizing the ore, and each hole is drilled in a certain angle, whereas, they are ordered in the shape of hand fans in accordance with the rules of mining techniques.

The order of the drillings according to their angle and length is characterized by the added amount of explosives (20% - 50%) for one ton of ore with uneven granulation of the knocked down ore compared to the parallel mining scheme (Rafet, 2020-a; Jahit et al., 2016)

Upon the creation of cracks with fan drilling the gas pressure is rapidly reduced which weakens the effects of ore crumbling. With the equal presence of the explosive energy various figures for charging explosive drill holes are applied in practice, namely some explosive drills are with a varying charging coefficient. It is a rule that fan drills are filled in a zig-zag pattern, namely one drill is filled the next one remains with a small amount of explosive and so on and in each drill there will be various differences between them. This difference of charging the holes is applied in order to create the possibility of blasting the mineral while preventing the ore blocking as a consequence of sufficient charging of the holes (Rafet et al., 2016)

1. THE MECHANISM OF EXPLOITING FAN DRILLING

The mechanic drilling method for mining implies the use of drilling rigs to achieve the complete mechanization of works (drilling, positioning of drilling hammer, controlling of drilling angles and dismantling of drilling equipment). In addition, the drilling rig is distinguished in the mechanical

method of movement (from one chamber to the other) by using its own engine be it electric or diesel. During drilling the worker operating the rig is protected by the cabin roof and he is positioned at the appropriate height from the mining face in the chamber. The drilling is done with drilling hammers positioned in the lafette, and the lafette is connected on the rig's drilling arm. It has to be emphasized that mines have their differing exploitation specifics, therefore not all mines can apply the existing types of the mechanized units for exploitation drilling, and therefore the basic requirement for the payoff of investments for any mechanization arises (Rafet, 2020-b; Jahit et al., 2016)

During the selection of mechanized units for exploitation drilling, namely drilling during the exploitation of ore sources, one can distinguish the impacting factors such as: drilling research capacity, transverse cutting dimensions of objects through which the unit will move, turn radius, schedule (alignment) of drilling and their direction, drilling radius for mines, length of drilling, qualification and preparation of employees.

As it is shown above, with the application of drilling rigs we achieve the complete mechanization of the drilling work for mining. The movement of drilling rigs is completely mechanized and is done through their own engines (electrical or diesel). In addition there is the option of remotely manipulating the operations during the drilling ((Izet et al., 2013; Shyqri et al., 2012). Upon using the drilling rigs the directions can be horizontal, diagonal, and vertical in parallel of fan alignment. The rigs are adapted to the exploitation methods with relatively underground capacities with tight spaces, therefore with the use of drilling units, namely the Simba Junior and Simba Special units it is possible to drill horizontally, diagonally and vertically with a fan alignment. The drilling operations and positioning of drilling equipment in these units are mechanized thus enabling various alignments of drilling for explosives as well as the specification of drilling rig types from the Simba-Atlas series (Figure 1).

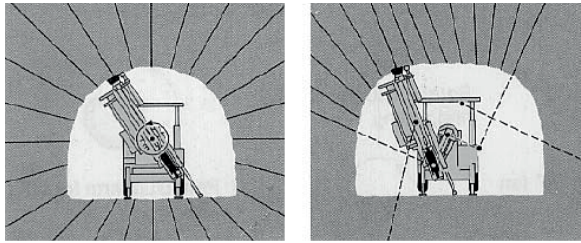
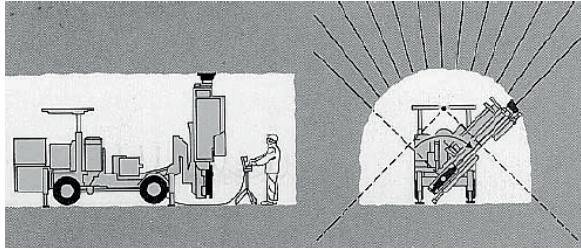


Figure 1, Alignment of drilling for explosives achieved through the use of various types of drilling rigs “Simba-Atlas Copco.

2. ORE BODY DIMENSIONS

The fan drilling system for blasting the ore rock masses can be applied to thin ore bodies as well as the thicker ore bodies which can be exploited in sublevel retreats. The ore block should be mined with fan drilling therefore the position of the gallery should first be determined and then conduct the drilling, in this specific case the gallery should have 3 x 3 m dimensions (Figure 2),

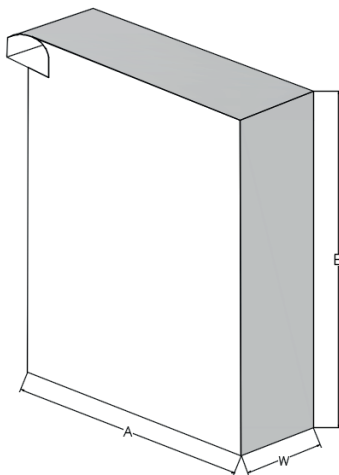


Figure 2. The position of the gallery and the ore block to be mined presented in 3D

The block to be drilled and mined in the sublevel exploitation has the following dimensions, (Kelmendi and Zeqiri 2006; Rafet, Jahir and Festim, 2019):

Block length: $A=6$ m

Block height: $B=10$ m

Block thickness: $w=2$ m

To accomplish the drilling blasting process we take into consideration some technical mining parameters such as:

Drilling capacity coefficient: $m=1$

Explosive specific consumption: $q=0.3$ kg/t

Explosive volume mass: $\rho = 1.2 \text{ kg} / \text{m}^3$

Explosive work capacity coefficient: $e=1.25$

Ore volume mass: $\gamma = 3 \text{ t} / \text{m}^3$

During the filling of the drill holes with explosive charges the explosives must be compressed in the drilling holes with the aim of increasing the density of the explosive charge. Moreover, the explosive working capacity coefficient depends on the compression of the explosive charge in each drill hole.

It is recommended that the compression of the explosive charge in the drill hole is done gradually during the filling process so that the explosive charge has the working capacity during the ignition of the explosive charge and to create satisfactory explosive energy to knock down and fragment the ore.

3. SETTING FAN DRILLING PARAMETERS

The drilling parameters will be adopted based on the dimensions of the work block, such as the drilling diameter and necessary number of holes for the given block (Izet Z., Shyqri K., Jahir G., Rafet Z., Ibrahim K., 2011, Muhamedin H., Rafet Z., 2017). In this analysis we will discuss the option of finding the smallest value of the explosive specific consumption, in which case we will use three types of mining gallery positioning (Gundewar, 2014; Haxhi, 1971).

First case study: Placing the gallery in the ceiling part on the block edges.

Initially we apply the formula that defines the slightest resisting line of the explosives:

$$W = \sqrt{\frac{\pi \cdot d^2 \cdot \rho \cdot e}{4 \cdot q \cdot \gamma \cdot m}} \quad (1)$$

Which are:

d- the filling diameter: [m]

r - explosive volume mass: [gr/m³]

e- explosive work capacity coefficient

q- explosive specific consumption: [kg/t]

g - Ore volume mass: [t/m³]

m- mine drilling capacity coefficient

The coefficient of the blast drilling capacity should not have a value lower than 1 (one).

This coefficient reflects the final status of the blast drilling holes that should be drilled in accordance with the planned depths. Additionally, each drilling hole should be cleaned with compressed air so that it does not contain material fragments created during the drilling.

The blast drilling coefficient is achieved when it is concluded that the drill holes are clear and do not contain any fragments of materials or water.

Within the foregoing parameters we specify the drilling diameter:

$$d = \sqrt{\frac{W^2 \cdot 4 \cdot q \cdot \gamma \cdot m}{\pi \cdot \rho \cdot e}} = \sqrt{\frac{2^2 \cdot 4 \cdot 0.3 \cdot 3 \cdot 1}{3.14 \cdot 1200 \cdot 1.25}} = 55mm \quad (2)$$

According to standard diameters of explosive charges, the closest standard diameter is: d=57[mm], therefore for blasting the block we calculate the total ore volume in the block to be mined

$$Q = A \cdot B \cdot W \cdot \gamma = 6 \cdot 10 \cdot 2 \cdot 3 = 360 \text{ tonnage} \quad (3)$$

Whereas the required amount of explosive for mining is:

$$Q_e = Q \cdot q = 360 \cdot 0.3 = 180 \text{ kg explosive} \quad (4)$$

For using this explosive in holes the drilling has to be performed according to the 0.7 charging coefficient, the entire length of holes for charging is calculated according to the equation:

$$l_u = \frac{4 \cdot Q_e}{d^2 \cdot \pi \cdot \rho \cdot k_p} = \frac{4 \cdot 180}{0.057^2 \cdot 3.14 \cdot 1200 \cdot 0.7} = 50.38 \text{ m} \quad (5)$$

The average length of drilling for blasting is:

$$l_{mes} = \frac{A+B+\sqrt{A^2+B^2}}{3} = \frac{6+10+\sqrt{6^2+10^2}}{3} = 9 \text{ m} \quad (6)$$

For blasting the ore block the following number of holes has to be drilled:

$$n = \frac{l_n}{l_{mes}} = \frac{50.38}{9} = 5.59 - \text{namely } 6 \text{ holes} \quad (7)$$

The holes in the block according to the drilling angle and length of charging with explosives is presented in (Figure 3 and 4).

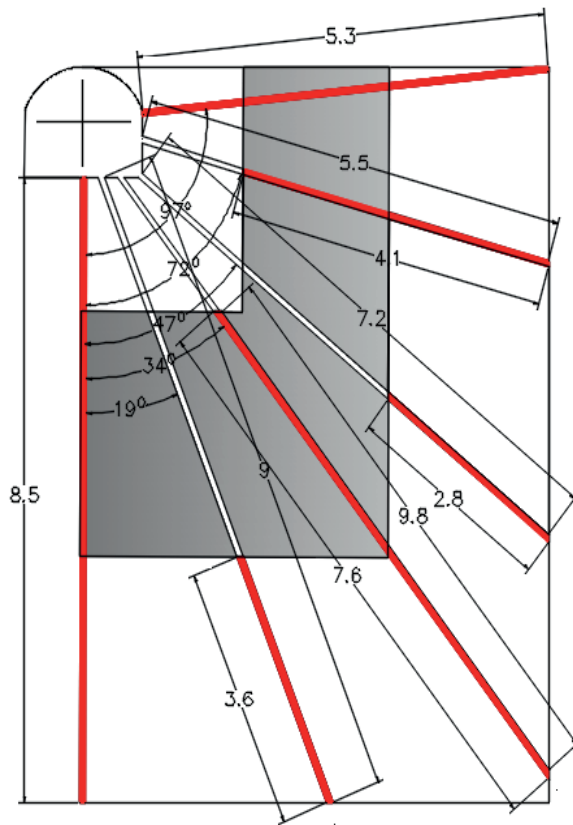


Figure 3. The holes in the block according to the drilling angle and charge length with explosives

For this specific case the total amount of necessary explosives is presented in a table based on the drilling and mining parameters (Table 1).

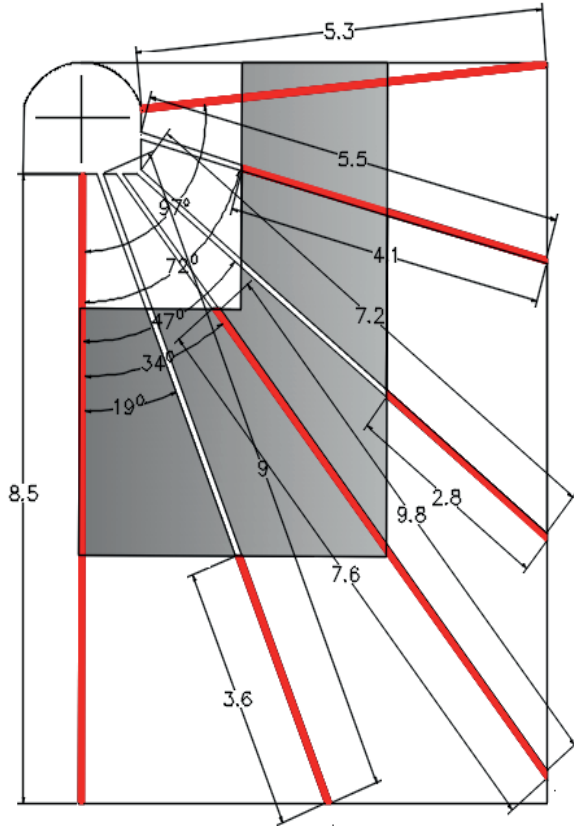


Figure 4. Presentation of explosive holes in the ore block

Second case study: Is analyzed by setting up the gallery in the middle of the ore block whereas the fan drilling angle is adopted in a 30° and the distance between holes is 0,50-0,70 m, and there are 12 holes in total to be drilled whereas the block dimensions remain the same as in (Figure 5 and 6).

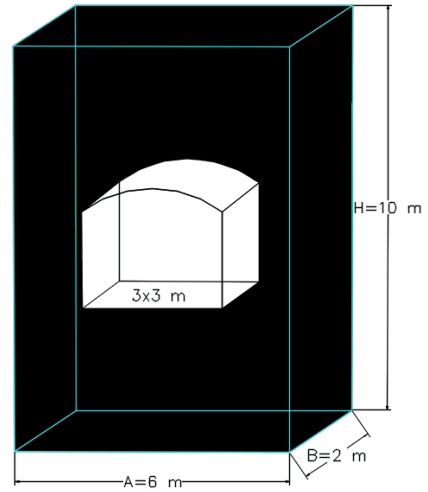


Figure 5. Setting the gallery in the center of the block.

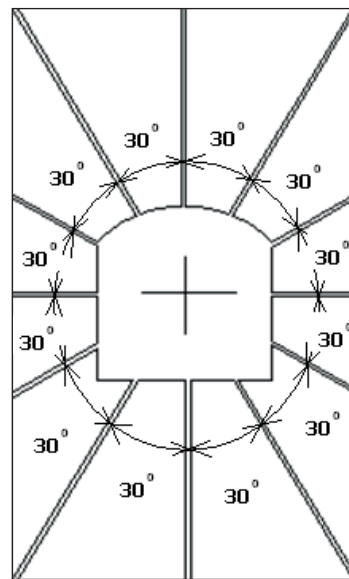


Figure 6. Fan drilling in a 30° angle

Table 1. Mining parameters for the ore block according to the first case study.

Number of drills	Drilling angle [°]	Drilling length [m]	Charge length [m]	Length of charges [m]	Number of charges	Weight of charges [gr]	Explosive amount [kg]
1	0	8.5	8.5	16.35	52	500	26.35
2	19	9	3.6	16.35	22	500	11.16
3	34	9.8	7.6	16.35	46	500	23.56
4	47	7.2	2.8	16.35	17	500	8.68
5	72	5.5	4.1	16.35	25	500	12.71
6	97	5.3	5.3	16.35	32	500	16.43
Total		45.3	31.9		95		97.60

Specific consumption of explosives for the first case study is: $q=97.60/360=0.271$ kg/t.

The drilling and blasting analysis after the second case study has provided various results compared to the first case study, which means that we have a reduction of the specific consumption (Figure 7) and (Table 2).

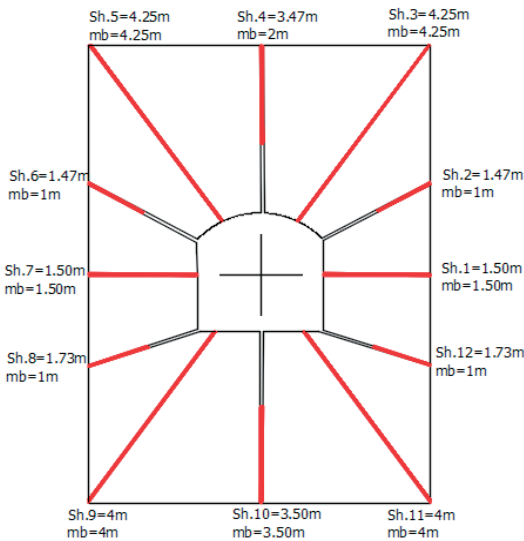


Figure 7. Charging with explosives

Third case study: is also addressed by positioning the gallery in the middle of the ore block whereas the fan drilling is in a varying drilling angle of 140-230 and there is a 30-35 cm distance between

holes. The hole diameter is similar to the first and second case study, as is the diameter of charges but the degree and distance between holes is different (Figure 8) and (Table 3), (Hoek, 2000; Hughes, 2001).

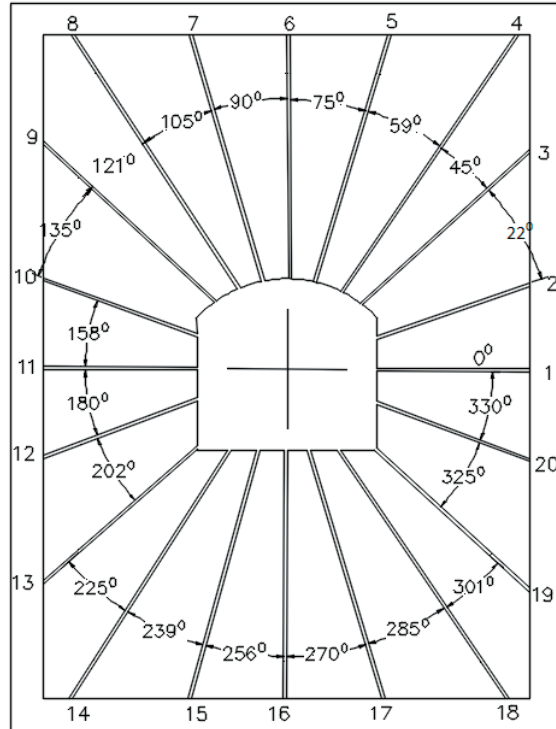


Figure 8. The drilling angle for each hole according to the drilling rig arm rotation

Table 2. Mining parameters for the ore block according to the second case study

No. of drills	Drilling angle [0]	Drilling length [m]	Charging length [m]	Length of charges [m]	Number of charges	Weight of charges [gr]	Explosive amount [kg]
1	30	1.50	1.50	16.35	9	500	4.6
2	30	1.74	1.00	16.35	6	500	3.1
3	30	4.25	4.25	16.35	26	500	13.0
4	30	3.74	2.00	16.35	12	500	6.12
5	30	4.25	4.25	16.35	26	500	13.0
6	30	1.74	1.00	16.35	6	500	3.1
7	30	1.50	1.50	16.35	9	500	4.6
8	30	1.73	1.00	16.35	6	500	3.1
9	30	4.0	4.00	16.35	24	500	12.2
10	30	3.50	2.00	16.35	12	500	6.1
11	30	4.00	4.00	16.35	24	500	12.2
12	30	1.73	1.00	16.35	6	500	3.1
Total		33.68	27.50		168		84.1

Specific consumption of explosives for the second case study is: $q=84 / 360=0.23$ kg / t.

Table 3. Mining parameters for the ore block according to the second case study

No. of drills	Drilling rig arm rotation	Drilling angle for each hole	Drilling length [m]	Charge length [m]	Length of charges [m]	Number of charges	Weight of charges [gr]	Explosive amount [kg]
1	0	0	1.50	0.50	16.35	3	500	1.5
2	22	23	1.64	1.64	16.35	10	500	5.0
3	45	14	2.61	1.50	16.35	9	500	4.6
4	59	16	4.23	4.23	16.35	26	500	12.9
5	75	15	3.65	2.50	16.35	15	500	7.6
6	90	15	3.49	3.00	16.35	18	500	9.2
7	105	16	3.66	2.50	16.35	15	500	7.6
8	121	14	4.23	4.23	16.35	26	500	12.9
9	135	23	2.59	1.50	16.35	9	500	4.6
10	158	22	1.60	1.60	16.35	10	500	4.9
11	180	22	1.50	0.50	16.35	3	500	1.5
12	202	23	1.6	1.60	16.35	10	500	4.9
13	225	14	2.05	1.50	16.35	9	500	4.6
14	239	17	4.07	4.07	16.35	25	500	12.4
15	256	14	3.62	2.50	16.35	15	500	7.6
16	270	15	3.51	3.00	16.35	18	500	9.2
17	285	16	3.63	2.50	16.35	15	500	7.6
18	301	14	4.07	4.07	16.35	25	500	12.4
19	315	23	2.23	1.50	16.35	9	500	4.6
20	338	23	1.64	1.64	16.35	10	500	5.0
Average		17.0						
Total			57.12	46.08		282		140.9

Specific consumption of explosives for the second case study is: $q=140.9 / 360=0.39$ kg / t.

4. CONCLUSION

This scientific paper is of special importance and requires dedication and detailed studying in relation to the application of the drilling and blasting technique. During the study of this problem the drilling rig was selected and based on the block dimensions we chose the drilling diameter, the drilling depth and drilling angle.

While applying the blast drillings we are obliged to observe the rules of mining techniques so that the drill holes are ordered in accordance with the projections of the professional engineers. In addition, the filling of the drilled holes with explosive charges should be done in a controlled and professional manner. The lack of explosive

charges endangers and complicates the ore exploitation, whereas the exceeded concentration of the explosive charge causes shocks to the surrounding rocks that manifest pressures in mine works.

This method of charging the holes may yield good and bad results if the foregoing factors are not analyzed. This hole charging alternative should be applied with the aim of acquiring the desired granulation and keep the specific consumption within satisfactory limits. During our case studies the number of drills, length of drilling, length of charging the holes with explosives were correct and finally we acquired the amount of explosives for each hole and also the specific consumption for all three case studies (Table 4).

Table 4. Results of specific consumption of explosives for the three case studies

Case studies	Ore reserves [t]	Explosive amount [kg]	Specific consumption [kg/t]
First case study-positioning the gallery in the ceiling part of the block	360	98	0.27
Second case study-positioning the gallery in the center of the block with a 300 drilling angle	360	84	0.23
Second case study-positioning the gallery in the center of the block with various drilling angles	360	141	0.39

Based on the foregoing mining parameters for the specific case we prefer and choose the second case study to apply for blasting the ore by positioning the gallery in the center of the block with a 300 drilling angle, in which case we have the minimum specific consumption of explosives compared to the first and third case studies.

REFERENCES

- Gundewar, S.C., 2014. Application of Rock Mechanics in Surface and Underground Mining. Indian Bureau of Mines. p 132.
- Haxhi S., 1971. Mechanics of the rocks I, II, III, Tirane.
- Hoek, E., 2000. Rock Engineering: Course Notes. Baklema of Rotterdam.
- Hughes, J. R., 2001. The Finite Element Method, Linear Static and Dynamic Finite Element Analysis. Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 682 p
- Izet Z., Rafet Z., Selver H., Afete ShM., Jahir G., 2013. The Influence of Ionization of the Air in Underground Woksites. Journal of International Environmental Application and Science, vol. 8, 134-139.
- Izet Z., Shyqri K., Jahir G., Rafet Z., Ibrahim K., 2011. The Exploitation System of Securing Backbone in Upper Levels-” Trepça” Mine Stantërg. International Multidisciplinary Scientific GeoConference, vol. 1, 975-982.
- Jahit., G., Rafet Z., Shehribane A., 2016. Determination Dimensions for Gallery Spirals in Desing Mine with Productiv Machine. International Multidisciplinary Scientific GeoConference, vol. 2, 285-289.
- Jahit., G., Vasil J., Izet Z., Rafet Z., 2016. Concept Paper on Exploited Area Ore Body S-150 of Horizon XI in” Trepça” Stanterg Mine. Journal of International Environmental Application and Science, vol. 11, 366-370.
- Kelmendi., Sh., Zeqiri., I, 2006. Mathematical Methods in Engineering. University of Prishtina, Kosovo
- Muhamedin H., Rafet Z., 2017. Concept Paper on Decline Ramp Opening in Deep Horizons Xith to Xiiiith, of The Mine Trepca in Stanterg. Journal of International Environmental Application and Science, vol. 12, 42-48.
- Rafet, Z., 2020-a. Annual Planning of Ore and Pb, Zn, Ag Metals Production In “Trepça” Mine in Stantërg. Scientific Mining Journal, vol. 59, 2, 129-136.
- Rafet., Z., Jahir G., Muhamedin H., Gzim I., 2016. Distribution of Valuable Metals in Various Horizons of” Trepça” Mine. Journal of International Environmental Application and Science, volume 11, 4, 346-350
- Rafet, Z., 2020-b. Geostatistical Analysis of the Nickel Source in Gllavica Mine, Kosovo. Mining of Mineral Deposits, vol. 14, 2, 53-85
- Rafet Z., Jahir G., Festim K., 2019. Stability Analysis of Security Pillars with Dimension 10 × 10 m Fromed by Ore of Mineral Body During the Exploitation of the “Trepça” Mine in Stantërg. Mining Science, vol. 26, 2019, 37–44
- Rafet., Z., Jahir G., Muhamedin H., Gzim I., 2016. Distribution of Valuable Metals in Various Horizons of” Trepça” Mine. Journal of International Environmental Application and Science, volume 11, 4, 346-350
- Shyqri K., Izet Z., Rafet Z., 2012. Decomposition of Flotation Process-Precondition for Mathematical Modeling. International Multidisciplinary Scientific GeoConference, vol. 2, 365-372.
- Zeqiri, A., R., 2012-c. Geostatistics in Modern Mining Planning. Fray International Symposium, Volume 5, CanCun, Mexico

ISSN 2564-7024



9 772564 702003