

BİLİMSEL

# MADENCİLİK

SCIENTIFIC MINING JOURNAL

ISSN 2564-7024

Cilt / Vol: 57

Sayı / No: 4

Aralık / DECEMBER

2018

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

Serkan Çayırılı  
Hasan Serkan Gökçen  
Volkan Bozkurt  
Yaşar Uçbaş

Orijinal Araştırma / Original Research

## Muskovitin Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Yaş Ögütülmesinde Ögütme Yardımcılarının Etkisi

*The Effect of Grinding Aids on Wet Grinding of Muscovite in a Stirred Ball Mill*

Ayşenur Tuncuk

Orijinal Araştırma / Original Research

## E-Atıklardan Metal Kazanımında Çözücülerin ve Oksitleyicilerin Etkileri

*Effects of Solvents and Oxidants on Metal Recovery from E-Wastes*

Ergin Gülcan  
Özcan Yıldırım Gülsoy

Orijinal Araştırma / Original Research

## Kazı Arını Sınırı Optimizasyonu İçin Geliştirilen Yöntemler ve Örnek Bir Uygulama

*The Developed Methods for Stope Boundary Optimisation and a Relevant Case-Study*

İbrahim Çınar  
Mustafa Altun

Orijinal Araştırma / Original Research

## İlgin Kömürlerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Gazlaşma Özelliklerinin İncelenmesi

*Investigation of Gasification Characteristics of Ilgin Coals by Thermogravimetric Analysis Method*

İlgin Kurşun  
Mert Terzi

Orijinal Araştırma / Original Research

## Isparta Çanaklı Cevherinden Sülfürik Asit Liçi ile Nte Ekstraksiyonunun Deneysel Tasarımı

*Experimental Design of Ree Extraction from Isparta Canakli Ore with Sulphuric Acid Leaching*

Oktay Celep  
Ahmet Deniz Baş  
Ersin Yener Yazıcı  
Hacı Deveci

Derleme / Review

## Altın Cevherlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Mikro Analitik Yöntemler

*Micro-Analytical Methods Used in Characterization of Gold Ores*



TMMOB  
MADEN MÜHENDİSLERİ ODASI

**BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ**  
***Scientific Mining Journal***

---

Cilt / Vol: 57, Sayı / No: 4, Aralık / December, 2018

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. İlkay Bengü Can, Hacettepe Üniversitesi / *Hacettepe University*

Dr. Nuray Demirel, Orta Doğu Teknik Üniversitesi / *Middle East Technical University*

Dr. Mehtap Gülsün Kılıç, Dicle Üniversitesi / *Dicle University*

**Editör Yardımcıları / Editor Assistants**

Dr. Mustafa Erkayaoğlu, Orta Doğu Teknik Üniversitesi / *Middle East Technical 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 biyometalürji, üretim metalürjisi, 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 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](mailto:bilgi@madencilik.org.tr) / [info@mining.org.tr](mailto: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:* 8.11.2018 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

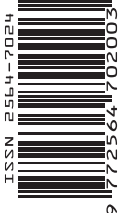
ARALIK  
DECEMBER  
2018

CİLT  
VOLUME  
57

SAYI  
NUMBER  
4

**İÇİNDEKİLER / CONTENTS**

- Serkan Çayırılı 225 Orijinal Araştırma / Original Research  
Hasan Serkan Gökçen  
Volkan Bozkurt  
Yaşar Uçbaş  
**Muskovitin Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Yaş  
Öğütülmesinde Öğütme Yardımcılarının Etkisi**  
*The Effect of Grinding Aids on Wet Grinding of Muscovite  
in a Stirred Ball Mill*
- Ayşenur Tuncuk 233 Orijinal Araştırma / Original Research  
**E-Atıklardan Metal Kazanımında Çözücülerin ve  
Oksitleyicilerin Etkileri**  
*Effects of Solvents and Oxidants on Metal Recovery from  
E-Wastes*
- Gamze Erdogan Erten 247 Orijinal Araştırma / Original Research  
Mahmut Yavuz  
**Kazı Arını Sınırı Optimizasyonu İçin Geliştirilen Yöntemler ve  
Örnek Bir Uygulama**  
*The Developed Methods for Stope Boundary Optimisation and a  
Relevant Case-Study*
- İbrahim Çınar 259 Orijinal Araştırma / Original Research  
Mustafa Altun  
**İlgin Kömürlerinin Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile  
Gazlaşma Özelliklerinin İncelenmesi**  
*Investigation of Gasification Characteristics of Ilgin Coals by  
Thermogravimetric Analysis Method*
- İlgin Kurşun 267 Orijinal Araştırma / Original Research  
Mert Terzi  
**İsparta Çanaklı Cevherinden Sülfürik Asit Liçi ile Nte  
Ekstraksiyonunun Deneysel Tasarımı**  
*Experimental Design of Ree Extraction from Isparta Canakli Ore  
with Sulphuric Acid Leaching*
- Oktay Celep 281 Derleme / Review  
Ahmet Deniz Baş  
Ersin Yener Yazıcı  
Hacı Deveci  
**Altın Cevherlerinin Karakterizasyonunda Kullanılan Mikro  
Analitik Yöntemler**  
*Micro-Analytical Methods Used in Characterization of Gold Ores*







Orijinal Araştırma / Original Research

## MUSKOVİTİN KARIŞTIRMALI BİLYALI DEĞİRMENDE YAŞ ÖĞÜTÜLMESİNDE ÖĞÜTME YARDIMCILARININ ETKİSİ

### THE EFFECT OF GRINDING AIDS ON WET GRINDING OF MUSCOVITE IN A STIRRED BALL MILL

Serkan Çayırılı<sup>a,\*</sup>, Hasan Serkan Gökçen<sup>b,\*\*</sup>, Volkan Bozkurt<sup>b,\*\*\*</sup>, Yaşar Ucbas<sup>b,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Niğde, TÜRKİYE

<sup>b</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE

**Geliş Tarihi / Received** : 05 Nisan / April 2018  
**Kabul Tarihi / Accepted** : 13 Temmuz / July 2018

#### Anahtar Sözcükler:

Muskovite,  
Kariştırmalı değirmen,  
Öğütme yardımcısı,  
Kayma gerilmesi,  
Viskozite.

#### Keywords:

Muscovite,  
Stirred ball mill,  
Grinding aid,  
Shear rate,  
Viscosity.

#### ÖZ

Bu çalışmada, muskovitin kariştırmalı bilyalı değirmende mikronize boyuta ( $d_{50}$ : 15  $\mu\text{m}$ ) yaş öğütülmesinde öğütme yardımcılarının (sodyum hegzametafosfat ve poliakrilik asit sodyum tuzu) etkisi araştırılmıştır. Sonuçlar, özgül enerji tüketimi (kWs/t) ve ürünlerin pülp akış özellikleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir. Deney sonuçlarından, 4000 g/t sodyum hegzametafosfat kullanımı ile özgül enerji tüketiminden %10,4 ve 1000 g/t poliakrilik asit sodyum tuzu kullanımı ile enerji tüketiminden %9,9 enerji tasarrufu sağlanabileceği görülmüştür. Ayrıca, öğütme yardımcılarının pülpün kayma gerilmesi ve viskozite değerlerini azalttığı ancak akış tipini (dilatant) değiştirmedeği tespit edilmiştir. Pülp akış parametrelerindeki bu azalışın enerji tasarrufunun nedeni olduğu sonucuna varılmıştır.

#### ABSTRACT

In this study, the effects of grinding aids (sodium hexametaphosphate and polyacrylic acid sodium salt) on the wet grinding of muscovite to micronized size ( $d_{50}$ : 15  $\mu\text{m}$ ) in stirred ball mill were investigated. The results were evaluated based upon the specific energy consumption (kWh/t) and flow characteristics of the products. Experimental results showed that 10.4% of energy savings can be obtained by using of 4000 g/t sodium hexametaphosphate and 9.9% of energy savings can be obtained by using of 1000 g/t of polyacrylic acid sodium salt. It was also found that the grinding aids reduced the shear stress and viscosity values of the pulp without changing the flow type. It was concluded that reduction in flow parameters of the pulp resulted in energy saving.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: scayirli@ohu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-3348-6601>

\*\* sgokcen@ogu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-5093-6796>

\*\*\* vbozkurt@ogu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8617-5631>

\*\*\*\* yucbas@ogu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-5757-875X>

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.



## GİRİŞ

Mika farklı fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip levhamsı, kompleks bileşimli hidroalüminyum-silikat minerallerine verilen isimdir. Muskovit, flogopit, biyotit ve lepidolit mika grubu içerisinde bilinen minerallerdir. Bu mineraller arasında muskovit  $KAl_2(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$  mükemmel bir dilinimlenme (yapraksı yapı) gösteren, yumuşak ve elastik özelliğe sahip ince levhalara kolayca ayrılabilir (Chevalier, 2008). Günümüzde kullanılan mikaların çoğu mikronize formdadır ve en çok muskovit tercih edilmektedir. Özellikle, çevre açısından zararlı asbestlere alternatif bir malzeme olan mikronize mika kullanımı, endüstriyel hammadde dünyasındaki son gelişmelere bağlı olarak artmaktadır (Willett, 2012). Mikronize mika, izolatörlerde, plastikte dolgu malzemesi olarak, sedefli pigmentlerde, kaplamalar da, polimerlerde ve havacılık endüstrisinde kullanılan cihazlar gibi özel uygulamalara sahiptir. Başlıca kullanım alanları, kaplamalar, plastikler ve sondaj sıvılarıdır. Ülkemizde mikronize mika üretimi yapmaya uygun çok geniş mika yatakları bulunmaktadır (Cayirli vd, 2014).

Gelişen teknoloji ile birlikte ince boyutlu ürünlere olan gereksinimin ve düşük tenörlü cevherlerin değerlendirilmesinin zorunluluğu nedenleriyle ince ve çok ince öğütmenin önemi artmaktadır. Ancak, buna bağlı olarak, öğütmede tüketilen enerji miktarı da artmakta ve dolayısıyla cevher hazırlama maliyetleri de yükselmektedir (Somasundaran ve El-Shall, 1983; El-Shall ve Somasundaran, 1984; Dikmen ve Ergün, 2004). Fazla miktarda enerjinin verimsiz bir şekilde tüketildiği öğütme işlemlerinde yapılacak küçük iyileştirmelerin ne denli büyük ekonomik yararlar sağlayacağı açıktır. Öğütme işlemlerinde öğütme verimi artırılarak, enerji tüketimi bir miktar azaltılabilmektedir. Öğütme verimi de ya elde edilen ince boyutlu tanelerin hemen sistemden uzaklaştırılması (verimli sınıflandırma) ile ya da uygun öğütme yardımcılarının kullanılması ile artırılabilir. Bu nedenle, öğütme yardımcılarını kullanarak daha az enerji tüketimini amaçlayan birçok çalışma yapılmıştır.

Öğütme yardımcılarının kullanılmasıyla, ya belirlenen ürün inceliğinde kapasite artırılabilir ya da aynı kapasitede daha ince ürün elde edilebilmektedir (Jimenez, 1981; Austin vd, 1984; Orumwense ve Forssberg, 1992; Ber-

nhardt vd, 1999; Katsioti vd, 2009). Öğütme yardımcılarının öğütme üzerine olan olumlu etkileri kanıtlanmış olmasına rağmen, etki mekanizmaları tam olarak anlaşılamamış ancak birkaç etki mekanizması ileri sürülmüştür (El-Shall ve Somasundaran, 1982). Bunlar; öğütme yardımcılarının tane yüzeyine adsorbe olması ile tane yüzeyindeki serbest enerjinin azalması (Rehbinder, 1931; Toprak vd, 2014), öğütme yardımcılarının yüzeye yakın düzensizliklere adsorbe olarak yüzeyin sertliğini değiştirmesi (Westwood ve Goldheim, 1968) ve öğütme yardımcılarının tane yüzeyine adsorbe olarak dağıtıcı rol oynaması ile tanelerin akışını arttırmasıdır (Rose ve Sullivan, 1958; Savage vd, 1974; Klimpel ve Manfroy, 1977; Hanna ve Gamal, 1977; Choi vd, 2009, 2010; Gokcen vd, 2015; Altun vd, 2015; Toprak vd, 2018). Yaş öğütme, kuru öğütmeden kullanılan enerji açısından daha verimli bir yöntem olduğundan, çoğu malzemelerin öğütülmesinde yaş öğütme tercih edilmektedir. Malzemelerin yaş öğütülmesi esnasında öğütme yardımcısı kullanıldığında yukarıdaki mekanizmalardan pülp akıcılığının daha etkili olduğu ileri sürülmektedir. Özellikle taneler 10 µm ve daha ince boyuta öğütüldüğünde (örneğin pigmentler), öğütme işleminin verimi tamamen pülp akıcılığıyla ilişkilendirilmektedir. Pülp akıcılığı, tane boyutu inceldikçe azalırken, sıcaklık ve pülpün katı oranındaki değişimler de pülp akıcılığını önemli ölçüde etkilemektedir. İnce öğütme işlemlerinde pülpün kontrolü için birkaç yöntem vardır. Bu yöntemlerin hepsinde kayma gerilmesi değerinin en aza indirilmesi ya da yok edilmesi amaçlanır. Bunun için ya düşük katı oranında malzemeler öğütülür ya da yüksek katı oranında pülp akıcılığı kontrolü amacıyla yaş öğütme yardımcılarını kullanılır (Özkan ve Yekeler, 2001). Çeşitli araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda öğütme yardımcılarının kullanılmasıyla, pülpün kayma gerilmesi değeri arttırılmaksızın pülp yoğunluğunun yükseltilebileceği ve böylece kapasitenin arttırılabileceği belirlenmiştir (Özkan ve Yekeler, 2001; Ateşok vd., 2005). Yaş öğütmede kullanılan bazı öğütme yardımcılarını şunlardır: sodyum silikat, sodyum heksametafosfat, tetrasodyum pyrofosfat, akrilik kopolimer, polikarboksilik asit, sodyum hidroksit, sodyum oleat, sodyum karboksimetilselüloz (Lowrison, 1979; El-Shall ve Somasundaran, 1984; Zheng vd, 1997; Wang ve Forssberg, 2007).

Literatürde birçok malzemenin farklı tip ufalama ekipmanlarında yaş öğütülmesinde akış özellikleri ortaya konmuştur. Muskovitin yaş öğütülmesi ile ilgili çok sınırlı sayıda araştırma olup, kullanılan öğütme kimyasalları ve öğütmede gösterdiği davranış hakkında çalışma bulunmamaktadır. Bu çalışmada, muskovitin karıştırmalı değirmende mikronize boyuta ( $d_{50}$  boyutu: 15  $\mu\text{m}$ ) yaş öğütülmesinde farklı cinsten (inorganik sodyum hegzametafosfat ve organik poliakrilik asit sodyum tuzu) ve miktarda (1000, 2000, 4000 g/t) öğütme yardımcılarının etkileri araştırılmıştır. Deney sonuçları, özgül enerji tüketimi (kWs/t) ve ürünlerin pülver akış özellikleri dikkate alınarak değerlendirilmiştir.

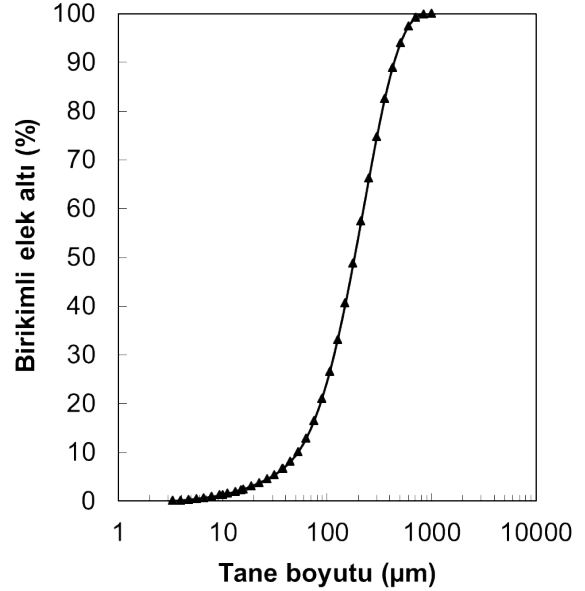
## 1. MALZEME VE YÖNTEM

### 1.1. Malzeme

Deneylerde Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'inden sağlanan ve boyut dağılımı Şekil 1'de verilen muskovit örneği kullanılmıştır. Tane boyut dağılımı ölçümü Malvern Mastersizer 2000 Model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi örneğin  $d_{50}$  boyutu 183  $\mu\text{m}$ 'dir. Örneğin Kaltun Madencilik San. ve Tic. A.Ş.'de XRF cihazı ile yapılan kimyasal analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmiştir. Örnek, muskovitin yanında bir miktar albit ve kuvars içermektedir (Çizelge 1). Deneylerde, öğütme yardımcısı olarak sodyum hegzametafosfat (Aldrich Kimya, %65-70  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; SHMF) ve poliakrilik asit sodyum tuzu (Aldrich Kimya, Mw ~5100; PAASS) kullanılmıştır.

### 1.2. Yöntem

Deneyler Union Process 01-HD araştırma tipi kesikli karıştırmalı değirmende (atritör değirmen) gerçekleştirilmiştir. Değirmen bilgisayar kontrollü olup, öğütme esnasındaki veriler Mint Work Bench Programı ile (tork, karıştırma hızı ve tüketilen güç gibi) zamana bağlı olarak kayıt edilebilmektedir. Değirmende öğütücü ortamı karıştırmak için dikey bir şaft (plastik kaplı) ve bu şaft üzerine monte edilmiş 4 adet karıştırma kolu ( $\text{ZrO}_2$ ) vardır. Karıştırma kolunun uzunluğu 57,15 mm ve şaftın tank tabanından uzaklığı 6,35 mm'dir. Şaft 0,5 HP gücünde bir motora bağlı olup, şaftın dönme hızı 100-600 devir/dakika arasında değiştirilebilmektedir. Deneylerde, 8,06 cm çapında ve 12,15 cm yüksekliğinde alümina tank kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan değirmenin fotoğrafı Şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 1. Deneylerde kullanılan örneğin tane boyut analizi

Çizelge 1. Örneğin kimyasal analizi

Muskovit	Miktar (%)
$\text{SiO}_2$	62,32
$\text{Al}_2\text{O}_3$	22,75
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,85
$\text{TiO}_2$	0,33
CaO	0,88
MgO	1,23
$\text{Na}_2\text{O}$	2,81
$\text{K}_2\text{O}$	5,97
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,50
A.Z.	2,35



Şekil 2. Karıştırmalı değirmen, tankı ve şaftı

Öğütme deneyleri, daha önceki bir çalışmada belirlenen optimum koşullarda (Çizelge 2) gerçekleştirilmiştir (Çayırılı, 2014). Deneylerde izlenen yöntem şu şekildedir: şaft, tank içine yerleştirildikten sonra önce bilyalar tanka doldurulmuş, daha sonra istenilen miktarda su tanka ilave edilerek değirmen istenilen devirde çalıştırılmıştır. Son olarak öğütülecek kuru malzeme değirmene eklenmiş ve değirmen kapağı kapatılarak öğütme süresi başlatılmıştır. Deneyler,  $d_{50}$ 'si 15  $\mu\text{m}$  olan ürünler elde edilinceye kadar devam etmiştir. Her bir deneyde süreye bağlı olarak tork değerleri kaydedilmiş ve ölçülen torkların ortalaması alınarak özgül enerji tüketimi Eşitlik (1) yardımıyla hesaplanmıştır. Deneyler sonunda bilyalar ve malzeme öğütme tankından dışarıya alınmış ve bir elek yardımıyla malzemenin bilyalardan ayrılması sağlanmıştır. Elde edilen malzemenin kurutulduktan sonra Malvern Mastersizer Hydro 2000 kullanılarak boyut analizleri yapılmış ve pülp akış özellikleri incelenmiştir.

Çizelge 2. Öğütme deney koşulları

Karıştırma hızı (d/dk.)	600
Bilya doluluk oranı	0,72
Boşluk doldurma oranı	0,58
Yüzde Katı (% ağırlıkça)	45
Bilya tipi	Alümina
Bilya çapı (mm)	5
Öğütme yardımcısı cinsi	SHMF/PAASS
Öğütme yardımcısı miktarı (g/t)	0/1000/2000/4000

$$E = \frac{94,83 * \text{Tork (Nm)} * \text{Hız(d/dk)} * \text{Süre(sa)}}{\text{Örnek miktarı (gram)}} \quad (1)$$

E=Enerji tüketimi (kWs/t) (Jimenez, 1981).

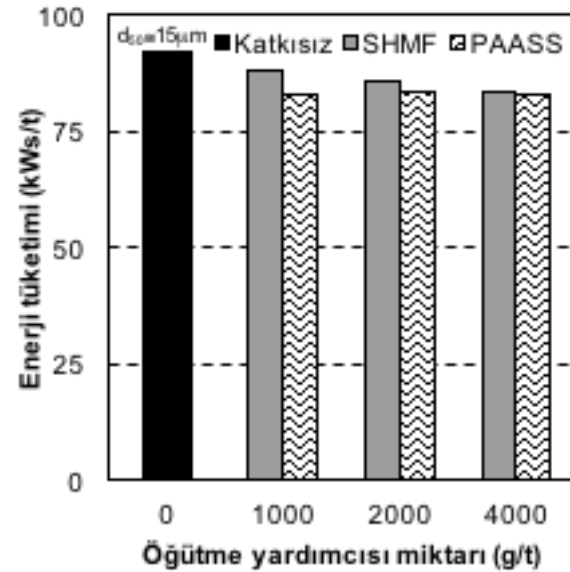
Malzemenin pülp akış özelliklerinin belirlenmesinde Malvern marka Bohlin CVO-100 model reometre cihazında, C25(DIN) boyutlu ortak eksenli silindir (Coaxial cylinders, cup and bob) düzeneği kullanılmıştır. Ölçüm işlemi, ağırlıkça %45 katı oranında hazırlanan pülpün 7 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmasından sonra bir şırınga ile reometre cihazının ölçüm haznesine aktarılmasıyla başlamaktadır. Tanelerin çökme etkisinin azaltılması amacıyla yüksek kayma hızlarından düşük kayma hızlarına doğru ölçümler yapılmış ve her ölçüm öncesinde 10 saniye 1000  $\text{s}^{-1}$  kayma hızında ön karıştırma yapılmış ve 5 saniye beklendikten

sonra ölçümlere başlanmıştır. Ölçümler kayma hızı kontrollü olarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde 1 ile 1000  $\text{s}^{-1}$  kayma hızları arasında 40 adet hız değeri alınarak kayma gerilmesi ve viskozite değerleri kaydedilmiştir. Tüm ölçümler 25°C sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

## 2. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

### 2.1. Özgül Enerji Tüketimi Üzerine Etkisi

Öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının,  $d_{50}$ 'si 15  $\mu\text{m}$  boyutlu ürünlerin elde edilmesindeki enerji tüketimlerine etkileri Şekil 3'de verilmiştir. Şekil 3 incelendiğinde öğütme yardımcısı kullanılmadığında  $d_{50}$  boyutu 15  $\mu\text{m}$  olan bir ürün 92,22 kWs/t enerji tüketimi ile elde edilirken, aynı boyutlu bir ürün 4000 g/t sodyum hegzametafosfat kullanıldığında 82,62 kWs/t enerji tüketimi ile elde edilebilmektedir. Sodyum hegzametafosfat kullanımı ile enerji tüketimi %10,4 azalmıştır.



Şekil 3. Öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının enerji tüketimi üzerine etkisi ( $d_{50}$ : 15  $\mu\text{m}$ )

Poliakrilikası için de durum benzerdir. Poliakrilikası kullanılmadığında  $d_{50}$  boyutu 15  $\mu\text{m}$  olan bir ürün 92,22 kWs/t enerji tüketimi ile elde edilirken, aynı boyutlu bir ürün 1000 g/t poliakrilikası kullanıldığında 83,12 kWs/t enerji tüketimi ile elde edilebilmektedir. Poliakrilikası kullanımı ile enerji tüketimi %9,9 azalmıştır. Poliakrilikası miktarının artırılmasının, enerji tüketimi üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı Şekil 3'de görülmektedir.

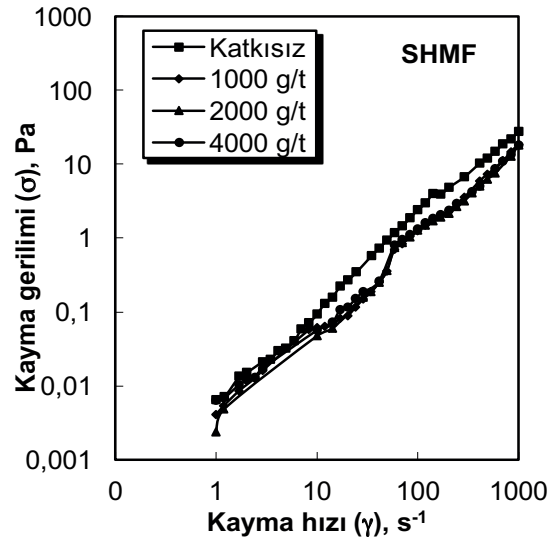
İnorganik sodyum hegzametafosfatın 4000 g/t kullanılmasından elde edilen sonuçlar ile organik poliakrilikasinin 1000 g/t kullanılmasıyla elde edilen sonuçların birbirine çok yakın olması, organik öğütme yardımcılarının inorganik öğütme yardımcılarına göre daha etkin olduğunu göstermektedir. Bazı araştırmacılar tarafından yapılan çalışmalarda da benzer sonuçlara varılmıştır (Zheng vd, 1997; He vd, 2004; He vd, 2006).

Süspansiyonlarda taneler arasındaki van der Waal's çekim kuvvetleri ile elektrostatik ve sterik (organik esaslı dağıtıcı kullanıldığında) itme kuvvetleri en önemli kuvvetlerdir. Van der Waals çekim kuvvetleri ince tane boyutlarında (özellikle  $<1 \mu\text{m}$ ) çok etkilidir ve taneleri bir araya getirmeye çalışır. Bu kuvvetlerin pülpde etkin olması durumunda pülpün viskozitesi ve dolayısıyla değirmen tarafından çekilen güç artar. Tanelerin yüzey yükünden kaynaklanan elektrostatik ve tanelerin yüzeyine adsorbe olan organik gruplardan kaynaklanan sterik itme kuvvetleri ise tanelerin bir araya gelmesini önlemeye çalışır. Bu itme kuvvetleri gerekirse öğütme yardımcıları kullanılarak artırılabilir ve böylece tanelerin bir araya gelmesi engellenerek daha verimli bir öğütme için pülpün akışkanlığı iyileştirilebilmektedir (Klimpel, 1999; Toraman, 2015). Öğütme yardımcısı bulunmaması durumunda süspansiyonların stabilizasyon mekanizması DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) teorisi ile açıklanmaktadır (He vd, 2004).

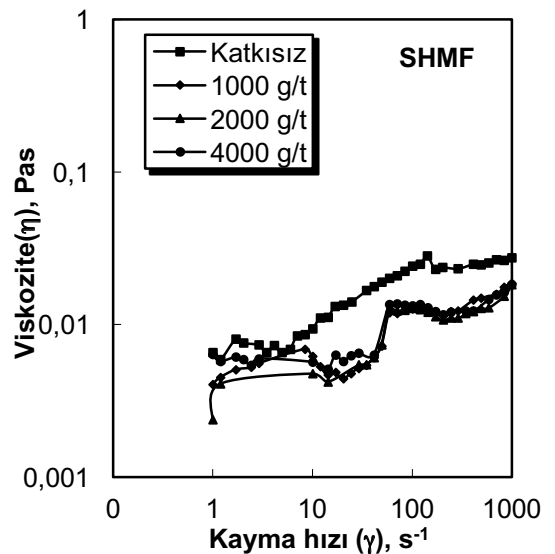
## 2.2. Pülp Akış Özellikleri Üzerine Etkisi

Öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının öğütülmüş muskovitin pülp akış özellikleri üzerine etkisini incelemek amacıyla bir grup deneyler yapılmış ve elde edilen sonuçlar Şekil 4, 5, 6 ve 7'de verilmiştir. Şekiller incelendiğinde, öğütme yardımcısının katıldığı ve katılmadığı tüm ürünlerin dilatant akış tipine uyduğu görülmektedir. Ayrıca, tüm kayma hızlarında, öğütme yardımcısı kullanılması durumunda pülpün kayma gerilmesi ve viskozite değerlerinin azaldığı görülmektedir. Ancak, öğütme yardımcısı cinsi ve miktarının, pülpün akış özellikleri üzerine etkisinin çok belirgin olmadığı görülmektedir. Mevcut çalışma %45 katı konsantrasyonun da gerçekleştirilmiş olup, daha yüksek katı konsantrasyonlarında öğütme yardımcılarının denenmesiyle etkilerin daha net ortaya konabileceği düşünülmektedir.

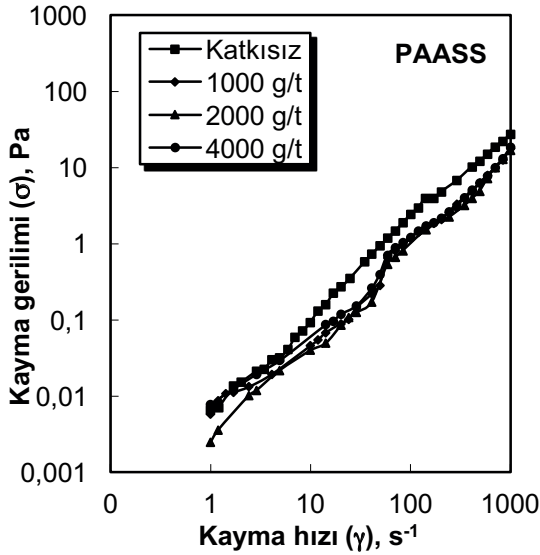
Bazı araştırmacılar, öğütme yardımcılarının pülpün görünür viskozitesini düşürdüğünü (He vd, 2006) ve pülpün kayma gerilmesini azalttığını (Klimpel, 1999) ileri sürmüşlerdir. Öte yandan sıcaklık, pH, tane boyutu ve dağıtıcı molekül ağırlığının da akış üzerine etkisinin olduğu göz ardı edilmemelidir (Zheng vd, 1997; Reinisch vd, 2001; Zhou vd, 2001; Yue ve Klein, 2004). Bu çalışmada elde edilen bulgular, öğütme yardımcılarının kullanımıyla, akış özelliğinin değişmediğini ancak, kayma gerilmesi ve viskozite değerlerinin azaldığını göstermiştir.



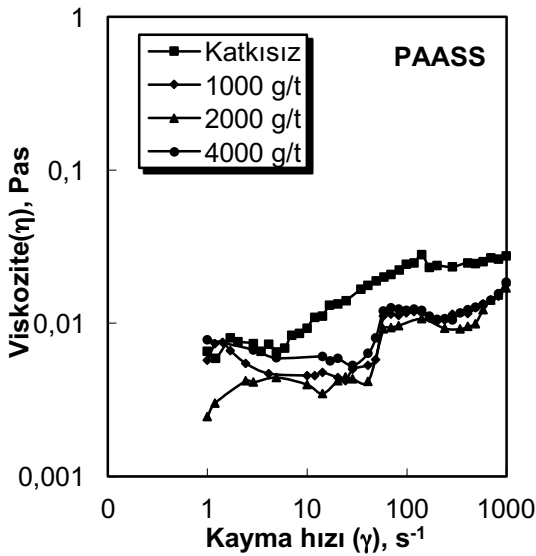
Şekil 4. Kayma geriliminin kayma hızına bağlı değişimi (Sodyum hegzametafosfat)



Şekil 5. Viskozitenin kayma hızına bağlı değişimi (Sodyum hegzametafosfat)



Şekil 6. Kayma geriliminin kayma hızına bağlı değişimi (Poliakrilik asit sodyum tuzu)



Şekil 7. Viskozitenin kayma hızına bağlı değişimi (Poliakrilik asit sodyum tuzu)

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, muskovitin karıştırmalı değirmende yaş öğütülmesinde öğütme yardımcısı kullanımının enerji tüketimi ve ürün pülp akış özellikleri üzerine etkisi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır:

► Karıştırmalı değirmende muskovitin yaş öğütülmesinde öğütme yardımcısı olarak inorganik ve organik kimyasallar kullanıldığında, enerji tük-

etiminden yaklaşık %10 tasarruf sağlanmıştır. Aynı hedef ürün boyutu için kullanılan inorganik öğütme yardımcısı (sodyum hegzametafosfat) miktarının, organik öğütme yardımcısı (poliakrilik asit sodyum tuzu) miktarından 4 kat daha fazla olduğu tespit edilmiştir, bu da organik öğütme yardımcılarının daha etkin öğütme yardımcısı olduğunu göstermektedir.

► Öğütme yardımcılarının cinsi ve miktarının dilatant olan akış tipini değiştirmedeği, ancak pülpün kayma gerilmesi ve viskozite değerlerini azalttığı tespit edilmiştir. Akış parametrelerindeki bu azalışın enerji tasarrufunun nedeni olduğu sonucuna varılmıştır.

## TEŞEKKÜR

Yazarlar bu çalışmaya sağladıkları katkılardan dolayı TÜBİTAK'a (Proje no. 112R008) ve Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi Başkanlığı'na (Proje no. 2013-175) teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

- Altun O., Benzer H., Toprak A., Enderle U., 2015. Utilization of Grinding Aids in Dry Horizontal Stirred Milling. Powder Technology, 286, 610-615.
- Ateşok, G., Mütevelioğlu, N. A., Dinçer, H., Boylu, F., 2005. Bazı Dağıtıcı Kimyasalların Kömürlerin Öğütülebilirliğine Etkisi. Bilimsel Madencilik Dergisi, 44(2), 25-35.
- Austin, L.G., Klimpel, R. R., Luckie, P. T., 1984. Process Engineering of Size Reduction: Ball Milling. SME, New York, 561 p.
- Bernhardt, C., Reinsch, E., Husemann, K., 1999. The Influence of Suspension Properties on Ultra-Fine Grinding in Stirred Ball Mills. Powder Technology, 105, 357-361.
- Cayirli, S., Gokcen, H.S., Ucbas, Y., Kayaci, K., 2014. Fine Grinding of Mica. 14<sup>th</sup> International Mineral Processing Symposium. Kuşadası, Turkey, 39-43.
- Chevalier, M.D., 2008. Effect of Microwave Irradiation on Aspect Ratio of Treated Mica. M.Sc. Thesis, Dalhousie University, Nova Scotia, Canada.

- Choi, H., Lee, W., Kim, S., 2009. Effect of Grinding Aids on the Kinetics of Fine Grinding Energy Consumed of Calcite Powders by a Stirred Ball Mill. *Adv. Powder Technol.*, 20(4), 350–354.
- Choi, H., Lee, W., Kim, D.U., Kumar, S., Kim, S.S., Chung, H.S., Kim, J.H., Ahn, Y.C., 2010. Effect of Grinding Aids on the Grinding Energy Consumed during Grinding of Calcite in a Stirred Ball Mill. *Miner. Eng.*, 23(1), 54–57.
- Çayırılı, S., 2014. Mikanın Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Öğütülmesinde Öğütme Parametrelerinin Etkisinin Araştırılması. Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Ü. Fen Bil. Ens., 160 s.
- Dikmen, S., ve Ergün, Ş.L., 2004. Karıştırmalı Bilyalı Değirmenler. *Madencilik Dergisi*, 43(4), 3-15.
- El-Shall, H., Somasundaran, P., 1982. Mechanisms of Grinding Modification by Chemical Additives: Organic Reagents. Annual Meeting of AIME, Dallas, Texas, 22 p.
- El-Shall, H., Somasundaran, P., 1984. Physico-Chemical Aspects of Grinding: A Review of Use of Additives. *Powder Technology*, 38, 275-293.
- Gokcen, H.S., Cayirli, S., Ucbas, Y., Kayaci, K., 2015. The Effect of Grinding Aids on Dry Micro Fine Grinding of Feldspar. *International Journal of Mineral Processing*, 136, 42-44.
- Hanna, K. M., Gamal, A. E., 1977. The Effect of Dispersing Agents on Fine Grinding of Limestone. *Powder Technology*, 17(1), 19-25.
- He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2004. Slurry Rheology in Wet Ultrafine Grinding of Industrial Minerals: A Review. *Powder Technology*, 147, 94–112.
- He, M., Wang, Y., Forssberg, E., 2006. Parameter Effects on Wet Ultrafine Grinding of Limestone through Slurry Rheology in a Stirred Media Mill. *Powder Technology*, 161(1), 10-21.
- Jimenez, J. L. S., 1981. A Detailed Study on Stirred Ball Mill Grinding. Ph.D. Dissertation, Department of Metallurgy and Metallurgical Engineering, The University of Utah, 211 p.
- Katsioti, M., Tsakiridis, P.E., Giannatos, P., Tsi-bouki, Z., Marinos, J., 2009. Characterization of Various Cement Grinding Aids and their Impact on Grindability and Cement Performance. *Construction and Building Materials*, 23(5), 1954-1959.
- Klimpel, R., Manfroy, W., 1977. Development of Chemical Grinding Aids and their Effect on Selection-for-Breakage and Breakage Distribution Parameters in the Wet Grinding of Ores. XIIth Int. Min. Proc. Cong., Sao Paulo, Brazil.
- Klimpel, R. R., 1999. The Selection of Wet Grinding Chemical Additives based on Slurry Rheology Control. *Powder Technology*, 105, 430–435.
- Lowrison, G. C., 1979. *Crushing and Grinding*. CRC Press Inc., Cleveland, OH, 60 p.
- Orumwense, O. A., Forssberg, E., 1992. Superfine and Ultrafine Grinding - A Literature Survey. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 11, 107-127.
- Özkan, A., Yekeler, M., 2001. Palp Reolojisinin Öğütme İşlemine Etkisi ve Kontrolü. *Madencilik Dergisi*, 40(1), 40-47.
- Rehbinder, P. A., 1931. Hardness Reduction through Adsorption of Surface Active Agents. *Physik, V.*, 72, 191-205.
- Reinisch, E., Bernhardt, C., Husemann, K., 2001. The Influence of Additives during Wet Ultra-Fine Grinding in Agitator Bead Mills: Part 1. General Principles and Experimental. *Ceramic Forum International: Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft*, 78(3), E38-E42.
- Rose, H. E., Sullivan, R. M. E., 1958. *A Treatise on the Internal Mechanics of Ball, Tube, and Rod Mills*. Chemical Publishing Company, New York, NY.
- Savage, K. I., Austin, L. G., Sun, S. C., 1974. Effect of the Environment during the Ultrafine Comminution of Silicon Carbide in a Laboratory Vibratory Mill. *Trans. AIME*, 225, 89-96.
- Somasundaran, P., El-Shall, H., 1983. Mechanochemical Effects in Ultrafine Grinding. SME-AIME, Annual Meeting, Atlanta, Georgia.
- Toprak, N.A., Altun, O., Aydogan, N., Benzer, H., 2014. The Influences and Selection of Grinding Chemicals in Cement Grinding Circuits. *Construction and Building Materials*, 68, 199-205.
- Toprak, N.A., Altun, O., Benzer, H., 2018. The Effects of Grinding Aids on Modelling of Air Clas-

sification of Cement. Construction and Building Materials, 160, 564-573.

Toraman, O. Y., 2015. Karıştırmalı Bilyalı Değirmende Çok İnce Yaş Öğütme: Bölüm: II. Palp Reolojisi ve Duraylılık. Madencilik, 54(1), 25-36.

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

Westwood, A. R. C., Goldheim, D. L., 1968. Occurrence and Mechanism of Rehbinder Effects in  $\text{CaF}_2$ . J. Appl. Physics, 39(7), 3401-3405.

Willett, J.C., 2012. Mica. Minerals Yearbook, USGS.

Yue, J., Klein, B., 2004. Influence of Rheology on the Performance of Horizontal Stirred Mills. Minerals Engineering, 17, 1169–1177.

Zheng, J., Harris, C. C., Somasundaran, P., 1997. The Effect of Additives on Stirred Media Milling of Limestone. Powder Technology, 91, 173-179.

Zhou, Z., Scales, P. J., Boger, D. V., 2001. Chemical and Physical Control of the Rheology of Concentrated Metal Oxide Suspensions. Chemical Engineering Science, 56, 2901-2920.



Orijinal Araştırma / Original Research

## E-ATIKLARDAN METAL KAZANIMINDA ÇÖZÜCÜLERİN VE OKSİTLEYİCİLERİN ETKİLERİ

### EFFECTS OF SOLVENTS AND OXIDANTS ON METAL RECOVERY FROM E-WASTES

Ayşenur Tuncuk<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Süleyman Demirel Üniversitesi, Müh. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, Mineral-Metal Kazanım ve Geri Dönüşüm Araştırma Grubu, Isparta, TÜRKİYE

**Geliş Tarihi / Received** : 07 Haziran / June 2018

**Kabul Tarihi / Accepted** : 19 Temmuz / July 2018

#### ÖZ

#### Anahtar Sözcükler:

Hidrometalürji,  
 E-atık,  
 Metal kazanımı,  
 Atık CPU (merkezi işlemci ünitesi).

Bu çalışma, alternatif çözücüler kullanarak bakır, altın ve gümüşün geri kazanımı için atık merkezi işlemci ünitelerinin (CPU) liç süreciyle ilgilidir. Fiziksel ön işlemler (boyut küçültme, ayıklama) ve hidrometalürjik yöntemler kullanılarak yüksek verimlerle metallerin kazanımı hedeflenmiştir. Kimyasal liç testleri kapsamında 2<sup>3</sup> tam faktöriyel tasarım testleri yürütülmüştür. Metal kazanım verimi üzerine reaktif (I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) derişimi, oksitleyici (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) derişimi, katı/sıvı oranının etkileri, varyans analizi (ANOVA) ile incelenmiştir, etkin değerlere bağlı modeller oluşturulmuştur. Metal kazanımlarını arttırmak amacıyla iki aşamalı reaktör liçi testleri yürütülmüştür. Birinci aşamada H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liçi ile %95,60 bakır, ikinci aşamada I<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> liçi ile %99,92 altın, %99,81 gümüş kazanım verimleri elde edilmiştir.

#### ABSTRACT

#### Keywords:

Hydrometallurgy,  
 E-waste,  
 Metal recovery,  
 Waste CPU (central processing unit).

The study presents the process of leaching waste central processing units (CPU) to recover copper, gold and silver by using alternative solvents. Physical pre-treatments (size reduction, dismantling) followed by hydrometallurgical methods were used to achieve metals recovery with high efficiencies. 2<sup>3</sup> full factorial design tests were conducted in chemical leaching tests. The effects of reagent (I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>) concentration, oxidant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) concentration, solid/liquid ratio on the metal recovery yield were studied by analysis of variance (ANOVA), models related to the effective values were created. In order to improve the metal recovery, two-step reactor leaching tests were conducted. 95.60% copper recovery was obtained in the first step with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leaching, 99.92% gold and 99.81% silver recoveries were obtained in the second step with I<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> leaching.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: [aysenurtuncuk@sdu.edu.tr](mailto:aysenurtuncuk@sdu.edu.tr) • <https://orcid.org/0000-0001-9424-0758>

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.



## GİRİŞ

Hızla gelişen teknoloji ile birlikte elektronik ürünlerin çeşitliliği ve kullanımı hızla artmakta; ancak, bu ürünlerin kullanım ömürleri de aynı hızla azalmaktadır. Dünyada bilgisayar satışları ortalama %10 oranında, ülkemizde ise daha yüksek oranda (>%14) artmaktadır (Kang ve Schoenung, 2005; Yazıcı vd, 2010). Diğer taraftan bir bilgisayarın ömrü 2-3 yıla ve bir merkezi işlemci ünitesi (CPU) ömrü 2 yıla düşmüştür (Betts, 2008; Öztürk, 2015). Tüketimdeki bu hızlı artış ile birlikte hurdaya ayrılan atık elektrik elektronik ekipman (AEEE veya E-atık) miktarı da önemli oranda artmaktadır, hatta yıllık ortalama %3-5 artış hızı ile Avrupa'da en hızlı büyüyen atık türü olarak belirtilmektedir (Hischier vd, 2005). Kişi başına üretilen E-atık miktarının 14-20 kg/yıl olduğu tahmin edilmektedir (Goosey, 2004; Huisman vd, 2007). E-atıklar, evsel atıklara oranla 3 kat daha hızlı artmaktadır ve buna paralel olarak E-atıkların evsel atıklar içindeki payı %8'e ulaşmıştır (Widmer vd, 2005). Özellikle son yıllarda artan çevresel kaygılar nedeniyle dünyada, E-atıklardan geri dönüşüm/kazanım uygulamaları yasal sınırlama ve yükümlülüklerle zorunlu hale gelmektedir. E-atıklardan metallerin geri kazanımını zorunlu hale getiren 2002/96/EC sayılı "Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) (Atık Elektrik ve Elektronik Cihazları)" yönergesi Avrupa Birliği tarafından yayımlanmıştır. Bu yönergeye uyumlu olarak T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı'nca hazırlanan 22 Mayıs 2012 tarihli ve 28300 sayılı "Atık Elektrik Elektronik Eşyaların (AEEE) Kontrolü Yönetmeliği", geri dönüşüm/kazanıma yönelik çeşitli sınırlama ve yükümlülükler getirmiştir. Bu yönetmelikle, ülkemizde de E-atıkların geri dönüşümü/kazanımı yasal olarak zorunlu hale gelmiştir.

E-atıkların geri dönüşümü, en uygun atık yönetimi olarak öngörülmektedir. Dünya'da yapılan çalışmalarda E-atıkların ikincil kaynak olarak değerlendirilmesine yönelik çevresel, teknik ve ekonomik açıdan uygun bir geri dönüşüm yönteminin geliştirilmesi bu çalışmaların en önemli çıktısı olmaktadır. Bunun yanı sıra, E-atıkların toplanması konusunda tüketicilerin bilinçlendirilmesi ve geri dönüşüme tabi tutulacak atık oranlarının artırılması, atıklardan Cu, Au, Ag ve Pd kazanımı başta olmak üzere metalik ürünlerin eldesi, atıkların geri dönüşümü ile atıkların rehabilitasyonu ve dolgu

alanlarına depolanacak atık miktarının azaltılması gibi birçok konuda önem arz etmektedir (Erüst vd, 2013; Akcil, 2016).

E-atıklarda bulunan metallerin önemli bir bölümü bu atıkların baskılı devre kartlarında bulunmaktadır (USGS, 2001; Goosey ve Kellner 2003). İçerdiği Au, Cu, Pd ve Ag metalleri atık baskılı devre kartlarının ekonomik açıdan önemini ortaya koymaktadır. Bu nedenle, geri dönüşümde öncelikli olarak bu metalleri kazanmaya odaklanılmalıdır (Yu vd, 2009; Sahin vd, 2015). Baskılı devre kartları (PCB), merkezi işlemci ünitesi (CPU) ve bellek (RAM) adı verilen iki kısımdan oluşmaktadır. Bu parçalar, atık bilgisayarlardan elle ayrılmaktadır ve özellikle ilgi çekicidir, çünkü diğer bileşenlere göre daha yüksek oranda değerli metaller içerirler. CPU, bilgisayarın birimlerinin çalışmasını ve bu birimler arasındaki veri akışını kontrol eden, veri işleme görevlerini yerine getiren önemli bir elektronik parçadır. CPU'ların kaplama ve pinlerinde, entegre devrelerin mikro tellerinde altın bulunmaktadır (Bidini vd, 2015). PCB'ler 0,2-0,7 g/kg altın ve gümüş içeriklerine sahipken, CPU içeriğinde yaklaşık 2-4 g/kg altın ve gümüş bulunmaktadır (Birloaga vd, 2013). E-atıklardan altın/gümüş kazanımı, cevherlerden kazanım ile kıyaslandığında, e-atıkların çok yüksek değerli metal içerikleri nedeniyle ikincil hammadde olarak tercih edildiği görülmektedir.

Uygulamanın daha zor olduğu ve gelişim aşamasında olan halojen liç reaktifleri ile metal kazanımı nispeten daha sağlıklı, güvenilir ve yüksek kimyasal stabilitesine sahip bir yöntemdir (Tuncuk vd, 2012). Halojen liçi klor, brom ve iyot liçini içermektedir. İyodin liçinin avantajları; (1) hızlı liç, (2) iyi seçicilik, ana metallerden daha az liç miktarı, (3) anotta altın geri dönüştürüldüğü sırada, iyodin indirgenerek daha kolay bir şekilde yeniden üretilmesi, (4) zayıf bir alkal ortam içinde iyodin liçi için korozyon oluşmaması; (5) toksisite oluşmamasıdır. Ayrıca, altın ve iyot ile oluşturulan kompleksler, altın ve halojen ile oluşturulan komplekslere göre en kararlı komplekslerdir (Zhang vd, 2012; Konyratbekova vd, 2015a; Sahin vd, 2015). İyodin liçi, siyanür dışı liç süreçlerinde alternatif bir teknolojidir. Analizlerde altın içerikli materyallerden altının halojen liçi, özellikle de iyodin liçi siyanür prosesine alternatif yöntemler olduğunu göstermiştir. Altın çözeltisinin

$I_2/I^-$  çözeltilerindeki hızı, siyanür çözeltilisinde göre 22 kat, tiyöüre çözeltilisine göre ise 5 kat daha fazladır.  $I_2/I^-$  çözeltileri ekolojik olarak çevreye daha az zararlı çözücülerdir. Cevherlerden veya atıklardan iyodin liçi ile altın kazanımının temel dezavantajı yüksek çözücü maliyetidir. Altın kazanımı için çözücü olarak iyodinin kullanımında, yeniden kullanım ve rejenerasyonu gibi yöntemler dikkate alınarak rekabet gücü artırılmaktadır (Akçil vd, 2015; Konyratbekova vd, 2015b).

Persülfat, bazik çözeltilerde güçlü bir oksitleyici olarak bilinmektedir ve metalin geri kazanımı için alkali çözeltilerde bir liç ajanı olarak kullanılmaktadır (Reed vd, 2005, Park vd, 2007). Persülfat iyonlarının güçlü oksidasyon özellikleri şelatlı demir (Block vd, 2004), demir nanopartiküller (Zhu vd, 2016), bakır iyonları (Liu vd, 2012; Liang vd, 2013) veya güçlü bir baz (Furman vd, 2010) kullanılarak aktive edilebilir. Demir ve bakır aktivasyon yöntemleri, persülfat türlerinin yüksek oranda reaktif sülfat radikallerine ayrışmasını sağlarken, güçlü baz içeren yöntem, doğrudan reaktif oksijen türlerinin oluşumuna yol açmaktadır. Son yıllarda altınla kaplanmış E-atıklardan altın kazanımı için persülfat tuzları kullanılarak bazı stratejiler önerilmiştir (Syed, 2006; Alzate vd, 2016). Yapılan çalışmalarda persülfatın rolü, metalik substratı (Ni, Fe, Cu) okside etmek ve liç işlemi ile çözeltiye almak olmuştur. Oksidasyon işlemi, belirtilen akış hızlarında sıcaklık ve oksijen ilavesiyle güçlendirilmiştir. Bu çalışmalarda metalin kaplandığı yüzeyden kazanılması amaçlanmıştır. Yapılan birçok çalışmada persülfat sistemleri kullanılarak çinko, altın, gümüş ve lityumun geri kazanımı başarılı bir şekilde geliştirilmiştir (Babu vd, 2002; Syed, 2006; Alzate vd, 2016; Hyk ve Kitka, 2017; Ji vd, 2017; Zhong vd, 2017). Amonyum persülfatın,  $SO_4^{2-}$  üretimi için 2.01V'luk yüksek indirgenme potansiyeli nedeniyle altının yüzeyden alınmasında en yüksek etkinliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Alzate vd, 2016). Hidrojen peroksitin amonyum persülfat ile birlikte kullanımının ise reaksiyon hızını arttırdığı ve reaktif tüketimini azalttığı görülmüştür. Optimum koşullarda (0,8mol/l amonyum persülfat derişimi, 1:30 katı/sıvı oranı, 14,45ml hidrojen peroksit ilavesi, 80°C ve 30 dakika) %98,95 altın kazanımı %93,105 saflıkta elde edilmiştir (Lu ve Xu, 2017). Amonyum persülfat, aynı zamanda asidik çözeltiler ile birlikte kullanıldığında (sodyum ve potasyum

persülfat reaktifleri ile kıyaslandığında) yüksek metal (özellikle Cu, Ni, Zn) kazanımları elde edilmesinde etkin bir oksitleyicidir (Babu vd, 2002, Sahu ve Asselin, 2012). Elde edilen literatür bilgileri amonyum persülfatın E-atıklardan metallerin kazanımında kullanılabilir alternatif bir reaktif olduğunu göstermektedir.

Bu çalışmada atık CPU numunesinde bulunan metallerin alternatif reaktifler ile kazanılmasının faktöriyel tasarım yöntemi ile optimizasyonunun yapılması ve farklı parametrelerin metal kazanım verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

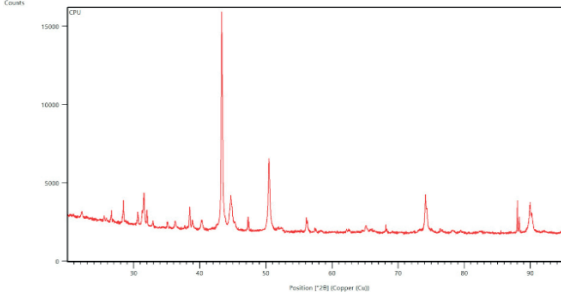
## 1. MALZEME VE YÖNTEM

### 1.1. Malzeme

Deneyisel çalışmalarda kullanılan atık CPU numuneleri Exitcom Recycling Ltd. Şti. (Kocaeli)'den temin edilmiştir. Atık CPU'lara, kimyasal liç testlerine hazırlama amacıyla boyut küçültme işlemleri uygulanmıştır. Uygulanan boyut küçültme işleminin niteliği deneysel çalışmalara bağlı olmakla birlikte kimyasal liç aşamasındaki verim oranları da dikkate alınarak en uygun çalışma boyutu belirlenmiştir. İki aşamada yapılan boyut küçültme işlemlerinin ilk aşamasında yaklaşık 8kg atık CPU örneğinin tamamı ilk olarak tungsten karbür kaplamalı çeneli kırıcıda (Retsch, BB100) kapalı devre olarak kırılmıştır. Sonraki aşamada ise rotorlu öğütücüde (Retsch SK100) -2 mm, -1 mm ve -0,500 mm şeklinde öğütme işlemi gerçekleştirilmiş ve numuneler -0,250 mm elekte elenmiştir. Eleme işleminde numunelerin elek üstünde kalan kısmının (+0,250 mm) tamamını -0,250 mm'ye indirmek için tekrar öğütücüde (Retsch ZM200) öğütme işlemi gerçekleştirilmiştir. Tüm numune hazırlama işlemlerinin sonunda atık CPU numunesinin tamamı -0,250 mm'ye indirilerek kimyasal liç işlemleri için hazır hale getirilmiştir.

Numunenin mikroskopta optik özellikleri ile tanımlanamayacak kadar küçük boyutta olan içeriğinin tanımlanabilmesi için X-ışınları difraktometresi (XRD) analizleri (PANalytical X'Pert3 Powder) yapılmış ve atık CPU numunesinde bakır, altın ve gümüş içerikli bileşenler tespit edilmiştir (Şekil 1). Atık CPU numunesinin kimyasal içeriği Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) cihazı

(Agilent, 240FS) ile belirlenmiştir. Numunelerin içeriğindeki bakır, altın, gümüş ve paladyum gibi metallerin dağılımı kimyasal analiz ile elde edilmiştir. Kimyasal liç testleri süresince belirli zamanlarda alınan örneklerin kimyasal analizleri de AAS cihazı ile yapılmıştır. Atık CPU numunesinin kimyasal içeriği, katı numune örneğinin EPA 3050B yöntemi kullanılarak kral suyu ile çözdürülmesi ve çözültiden metal analizlerinin AAS cihazında yapılması ile belirlenmiştir (Çizelge 1).



Şekil 1. Atık CPU numunesinin XRD analizi

Çizelge 1. Atık CPU numunesinin kimyasal içeriği

İçerik	Derişim (ppm)
Cu	114000
Ag	964
Au	680
Pd	18

## 1.2 Yöntem

### 1.2.1. Tam Faktöriyel Tasarım Kimyasal Liç Testleri

Numunelerin boyut küçültme işlemlerinin ardından bakır, altın ve gümüş bakımından zengin olan atık CPU numunesinin kimyasal liç deneyleri 600ml'lik cam kapaklı reaktörlerde 250ml çalışma hacminde, ısıtıcılı manyetik karıştırıcı (Velp, Arc) ve Dijital Overhead teflon uçlu karıştırıcı (Heidolph, RZR 2021) kullanılarak, sıcaklık ve karıştırma hızı kontrollü şekilde yapılmıştır. Liç işlemleri sonunda yüklü liç çözeltisinden örnekler alınmış, gerekli seyreltmeler yapılarak metal içerikleri AAS cihazı ile belirlenmiştir.

Yates deneysel düzen tekniği ile gerçekleştirilen kimyasal liç testlerinde kullanılan değişken parametrelerin belirlenen değer aralıklarına göre, 2<sup>n</sup> tam faktöriyel deney tasarımı ile 3 farklı faktör dik-

kate alınmış ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılarak kimyasal liç testleri oluşturulmuştur. Tüm kimyasal liç testleri için test edilen faktörler ve seviyeleri Çizelge 2-3'te gösterilmiştir. Deneysel çalışmalarda göz önüne alınan faktörler katı/sıvı oranı, reaktif (I<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve oksitleyici (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, APS) derişimleridir. Liç süreleri iyodin liçi için 2 saat, sülfürik asit ve amonyak liçi için 5 saat olarak sabit tutulmuştur. Seviyeler ANOVA (Analysis of Variance, Varyans Analizi) ile geniş bir yansıma yüzey alanı hesaplamak üzere belirtilen oranlarda seçilmiştir (Montgomery, 2001). Tüm deneysel çalışmalar Yates deneysel düzen tekniği ile tam faktöriyel deney tasarımı çalışması esasına göre yürütülmüş ve sonuçlar ANOVA yöntemiyle değerlendirilmiştir. Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir. ANOVA testi ile, deneysel verilerle ilgili daha kısa zamanda, daha net yorumlar yapılabilmektedir. Çok sayıda kontrol edilmesi gereken değişken parametrelerin olduğu deneysel süreçlerde, tüm parametreleri içermek yerine sadece anlamlı parametrelerin etkisini incelemek üzere geliştirilen bazı matematiksel modellerin kullanımı gerekmektedir. Matematiksel modelin geliştirilmesinde anlamlı parametreler ile verilerin değerlendirilmesi sonucu elde edilen modeller, Yates deneysel düzen tekniğine dayanarak Minitab 14 İstatistik Programı (Minitab, 2004) ile çoklu lineer regresyon metodu kullanılarak oluşturulmuştur.

Çizelge 2. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile I<sub>2</sub> liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	I <sub>2</sub> derişimi (M)	0,5	1,25	2
B	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> derişimi (M)	1	2	3
C	k/s oranı (%)	5	10	15

Çizelge 3. APS ilavesi ile NH<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi testlerinde araştırılan faktörler ve seviyeleri

Kod	Faktör (değişken)	Seviye		
		-1	0	1
A	NH <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> derişimi (M)	0,5	1,25	2
B	APS derişimi (M)	0,5	1	1,5
C	k/s oranı (%)	5	10	15

Kimyasal liç testlerinde her bir test için çözeltiler deneysel planda belirlenen miktarda analitik saf-lıkta kimyasallar kullanılarak ve CPU numunesi eklenerek yürütülmüştür. Her bir test için belirli sürelerde liç çözeltilerinden örnekler alınarak kimyasal içerikleri AAS cihazı ile belirlenmiştir.

### 1.2.2. Reaktör Liçi Testleri

Bu aşamada faktöriyel tasarım testlerinden sonra ANOVA analizi ile belirlenen etkin ana faktörler dikkate alınarak liç koşulları düzenlenmiş, seçimli metal kazanımı amacıyla 2L'lik reaktörlerde iki aşamalı liç deneyleri yapılmıştır. İlk aşamada, liç

çözeltilerinden öncelikle Cu kazanımı için  $H_2O_2$  ilavesi ile  $H_2SO_4$  liçi testleri gerçekleştirilmiştir. İkinci aşamada kimyasal liç testleri ve ANOVA analizi sonuçlarına göre, Au ve Ag kazanımı için  $H_2O_2$  ilavesi ile  $I_2$  liçi için liç koşulları belirlenmiş ve liç testleri gerçekleştirilmiştir. Liç testleri sonunda yüklü çözeltilerden alınan örnekler ile Cu, Au ve Ag içerikleri AAS cihazı ile analiz edilmiştir. Deneysel koşullar ile ilgili detaylar Çizelge 4'te gösterilmiştir. Birinci aşamada gerçekleştirilen her bir test sonrasında (I ve II), katı-sıvı ayırımı yapılarak elde edilen katı numune ile ikinci aşamadaki reaktör liçi testleri (A ve B) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 4. İki aşamalı reaktör liçi testleri için deney koşulları

1. aşama		$H_2SO_4+H_2O_2$ Liçi			
Kod	$H_2SO_4$ (M)	$H_2O_2$ (M)	k/s oranı (%)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)
I	1,2	2,4	10	3	80
II	0,3	1	10	2	Oda sıcaklığı
2. aşama		$I_2+H_2O_2$ Liçi			
Kod	$I_2$ (%)	$H_2O_2$ (%)	k/s oranı (%)	Süre (sa)	Sıcaklık (°C)
A	3	2	5	2	Oda sıcaklığı
B	3	3	5	2	Oda sıcaklığı

## 2. BULGULAR

### 2.1. İyodin Liçi ve ANOVA Analizi

Çizelge 5 tam faktöriyel dizayn esas alınarak oluşturulmuş deneysel koşulları ile iyodin liçi işlemleri sonunda elde edilen Au ve Ag verimlerini (%) göstermektedir. Testler Yates metodu ile

uyumlu olarak numaralandırılmıştır. Çizelge 5'te (a) faktörü,  $I_2$  derişiminin yüksek seviyede, diğer faktörlerin düşük seviyede kullanıldığını; (bc) faktörü,  $H_2O_2$  derişimi ve katı/sıvı oranı değerlerinin yüksek,  $I_2$  derişiminin düşük seviyede olduğunu belirtmektedir. Faktörlerde görülen (+) ve (-) işaretler de sırasıyla faktörlerin yüksek ve düşük se-

Çizelge 5.  $I_2$  liçi 23 tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Au ve Ag kazanım verimleri

Test no	İşlem	A ( $I_2$ )	B ( $H_2O_2$ )	C (k/s oranı)	A (%)	B (%)	C (%)	Au (%)	Ag (%)
1	(1)	-	-	-	0,5	1	5	50,00	62,55
2	a	+	-	-	2	1	5	97,06	71,99
3	b	-	+	-	0,5	3	5	71,47	82,16
4	ab	+	+	-	2	3	5	97,35	90,66
5	c	-	-	+	0,5	1	15	22,94	35,68
6	ac	+	-	+	2	1	15	43,82	42,32
7	bc	-	+	+	0,5	3	15	62,94	64,00
8	abc	+	+	+	2	3	15	76,47	71,37
9	I	0	0	0	1,25	2	10	66,18	73,44
10	II	0	0	0	1,25	2	10	69,71	73,96
11	III	0	0	0	1,25	2	10	67,94	74,27

viyede kullanıldığını göstermektedir. (0) ile gösterilen işlemler, orta nokta (orta seviye) deneylerini temsil etmektedir. İyodin liçi verilerine göre; en yüksek Au ve Ag kazanım verimleri %2 I<sub>2</sub> derişimi, %3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi, %5 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığında ve 2 saat liç süresi sonunda sırasıyla %97,35 ve %90,66 olarak (ab testinde) elde edilmiştir.

Ana etkiyi ve girişimleri belirlemek üzere çeşitli faktörlerin çalışıldığı durumlarda tam faktöriyel

dizayn çalışmalarına uygulanan ANOVA yöntemi, etkili, gerçek bir değerlendirme yöntemidir (Özensoy, 1982; Milton ve Arnold, 1995; Montgomery, 2001). Yates deney düzeneği oluşturulurken ANOVA yöntemine göre yapılan hesaplamalar sonucu elde edilen veriler Çizelge 6-7'de verilmiştir. Hesaplamalar sonucu elde edilen etki değerleri ve Au ve Ag kazanım verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Şekil 2-3'te gösterilmiştir.

Çizelge 6. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan I<sub>2</sub> liçi sonunda elde edilen Au kazanım verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Au <sup>a</sup> (%)	I	II	III	Etki (5)/2 <sup>4-1</sup>	(5 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (7)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	Au <sup>b</sup> (%)
-	50,00	147,1	315,9	522,1					51,72
a	97,06	168,8	206,2	107,4	26,84	1440,6	464,7	99,8%	95,34
b	71,47	66,8	72,9	94,4	23,60	1114,2	359,4	99,7%	69,74
ab	97,35	139,4	34,4	-28,5	-7,13	101,7	32,8	97,1%	99,08
c	22,94	47,1	21,8	-109,7	-27,43	1504,4	485,3	99,8%	21,22
ac	43,82	25,9	72,6	-38,5	-9,63	185,6	59,9	98,4%	45,56
bc	62,94	20,9	-21,2	50,9	12,72	323,6	104,4	99,1%	64,68
abc	76,47	13,5	-7,4	13,8	3,46	23,9	7,7	89,1%	74,74

<sup>a</sup> Deneysel Au (%) kazanım verimi

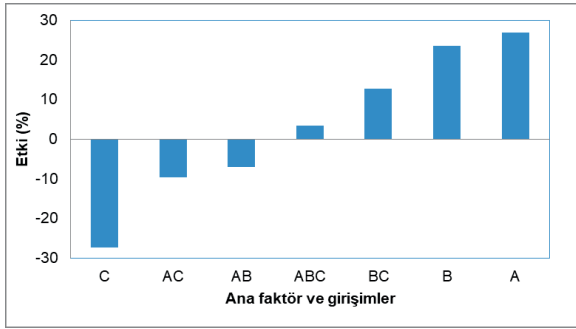
<sup>b</sup> Hesaplanan Au (%) kazanım verimi

Çizelge 7. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan I<sub>2</sub> liçi sonunda elde edilen Ag kazanım verimlerinin ANOVA analizi

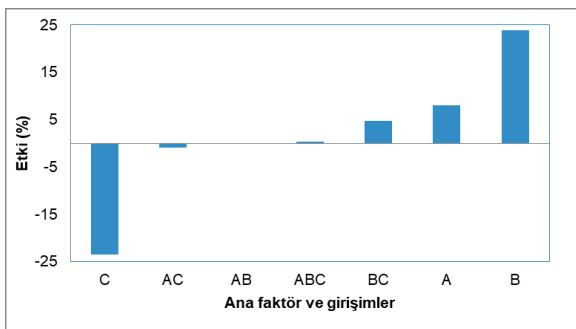
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Ag <sup>a</sup> (%)	I	II	III	Etki (5)/2 <sup>4-1</sup>	(5 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (7)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	Ag <sup>b</sup> (%)
-	62,55	134,5	307,4	520,7					60,89
a	71,99	172,8	213,4	32,0	7,99	127,6	41,2	97,7%	68,87
b	82,16	78,0	17,9	95,6	23,91	1143,5	368,9	99,7%	84,81
ab	90,66	135,4	14,0	-0,2	-0,05	0,0	0,0	2,9%	92,79
c	35,68	9,4	38,3	-94,0	-23,50	1104,1	356,2	99,7%	37,39
ac	42,32	8,5	57,4	-3,9	-0,99	1,9	0,6	48,8%	45,37
bc	64,00	6,6	-0,9	19,1	4,77	45,5	14,7	93,8%	61,31
abc	71,37	7,4	0,7	1,7	0,41	0,3	0,1	22,9%	69,29

<sup>a</sup> Deneysel Ag (%) kazanım verimi

<sup>b</sup> Hesaplanan Ag (%) kazanım verimi



Şekil 2. I<sub>2</sub> liçi deneylerinden elde edilen Au kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler



Şekil 3. I<sub>2</sub> liçi deneylerinden elde edilen Ag kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Test edilen deneysel koşullarda Au ve Ag kazanım verimleri üzerinde I<sub>2</sub> (A), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B) ve katı/sıvı oranı (C) ana faktörlerinin etkin olduğu görülmüştür. I<sub>2</sub> (A), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (B) derişimleri Au ve Ag kazanım verimi üzerinde pozitif etki yaparken, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif etki yaptığı görülmüştür. Yüksek I<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişim değerlerinde yüksek verimler elde edilmekte ve katı/sıvı oranı ile ters orantılı şekilde Au ve Ag kazanım verimi de artmaktadır. Sahin vd, (2015) yapmış oldukları çalışmada da baskılı devre kartlarından altının iyodin liçi ile kazanımında katı oranının negatif etkili olduğu belirtilmiştir. Ag kazanım verimleri üzerinde girişim faktörlerinin etkin olmadığı görülmüştür ancak Au kazanım verimleri üzerinde özellikle H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi (B) ve katı/sıvı oranı (C) faktörlerinin girişim etkisinin (BC) pozitif etkin olduğu görülmektedir. Yani, katı/sıvı oranı arttıkça Au kazanım verimleri düşmektedir ancak yüksek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve yüksek katı/sıvı oranı değerlerinin birlikte kullanıldığı durumlarda yüksek Au

kazanım verimleri elde edilebilmektedir. Önem testlerinde >%95 güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.

F olasılık dağılımından elde edilen önem düzeyi değerlerine göre deneylerde etkin olan parametreler belirlenmiş ve ana faktör ve girişimler dikkate alınarak Minitab 14 İstatistik Yazılımı ile bir model oluşturulmuştur. Oluşturulan modele göre Au ve Ag kazanım verimleri için elde edilen ampirik denklemler (Denklem 1 ve 2) ile liçi verimleri tahmin edilmiş, deney sonuçları ile tahmin edilen veriler arasındaki tutarlılık, regresyon katsayısı (R<sup>2</sup>) ile değerlendirilmiştir.

$$Y_{Au} = 65,26 + 13,42X_1 + 11,80X_2 - 13,71X_3 - 3,57X_1X_2 - 4,82X_1X_3 + 6,36X_2X_3 \quad (R^2:0,99) \quad (1)$$

$$Y_{Ag} = 65,09 + 3,99X_1 + 11,96X_2 - 11,75X_3 \quad (R^2:0,91) \quad (2)$$

Elde edilen ampirik denklemlerde belirlenen önem düzeyinden (<%95 güven aralığı) düşük faktörler ve girişimler dikkate alınmamıştır. Denklem 1 ve 2'de belirtilen X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub> değişkenleri, test edilen üç faktörü temsil eden kodlanmış boyutsuz faktörlerdir. Buna göre, elde edilen modellerin deneysel sonuçlarla uyumlu olduğu, oksitleyici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığı I<sub>2</sub> ile yapılan liçi deneylerinde başarılı bir şekilde uygulanabileceği görülmektedir.

## 2.2. Amonyum Persülfat Varlığında Sülfürik Asit Liçi ve ANOVA Analizi

Amonyum persülfat (APS) varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deney koşulları ve elde edilen Cu ve Ag kazanım verimleri Çizelge 8'de gösterilmiştir. Tüm liçi testlerinde liçi süresi 5 saat olarak sabit tutulmuştur.

APS varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi verilerine göre; en yüksek Cu ve Ag kazanım verimleri 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1,5M APS, %5 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığında ve 5 saat liçi süresi sonunda sırasıyla %42,46 ve %81,61 olarak (ab testinde) elde edilmiştir.

APS varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneyleri sonucunda düşük Cu kazanım verimleri elde edildiğinden, Ag kazanım verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge 9'da verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 4'te gösterilmiştir.

Çizelge 8. APS varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi 2<sup>3</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Cu ve Ag kazanım verimleri

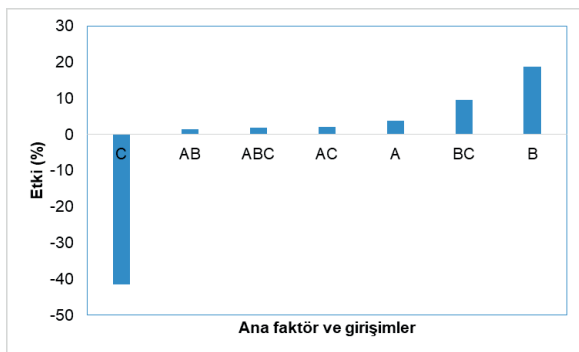
Test no	İşlem	A (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	B (APS)	C (k/s oranı)	A (M)	B (M)	C (%)	Cu (%)	Ag (%)
1	(1)	-	-	-	0,5	0,5	5	22,02	70,89
2	a	+	-	-	2	0,5	5	26,84	72,78
3	b	-	+	-	0,5	1,5	5	37,19	80,23
4	ab	+	+	-	2	1,5	5	42,46	81,61
5	c	-	-	+	0,5	0,5	15	8,39	19,34
6	ac	+	-	+	2	0,5	15	10,61	21,93
7	bc	-	+	+	0,5	1,5	15	20,61	44,27
8	abc	+	+	+	2	1,5	15	27,72	53,67
9	I	0	0	0	1,25	1	10	37,11	80,04
10	II	0	0	0	1,25	1	10	37,02	80,02
11	III	0	0	0	1,25	1	10	37,54	80,00

Çizelge 9. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan APS varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi sonunda elde edilen Ag kazanım verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Ag <sup>a</sup> (%)	I	II	III	Etki (5)/2 <sup>4-1</sup>	(5 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (7)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	Ag <sup>b</sup> (%)
-	70,89	143,7	305,5	444,7					69,93
a	72,78	161,8	139,2	15,3	3,81	29,1	9,4	90,8%	73,75
b	80,23	41,3	3,3	74,8	18,71	700,2	225,9	99,6%	79,01
ab	81,61	97,9	12,0	6,3	1,57	5,0	1,6	66,7%	82,83
c	19,34	1,9	18,2	-166,3	-41,57	3456,8	1115,1	99,9%	18,73
ac	21,93	1,4	56,7	8,7	2,18	9,5	3,1	77,8%	22,55
bc	44,27	2,6	-0,5	38,5	9,63	185,4	59,8	98,4%	47,05
abc	53,67	9,4	6,8	7,3	1,83	6,7	2,2	72,0%	50,87

<sup>a</sup> Deneysel Ag (%) kazanım verimi

<sup>b</sup> Hesaplanan Ag (%) kazanım verimi



Şekil 4. APS varlığında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi deneylerinden elde edilen Ag kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> derişimi (A) ve APS derişimi (B) ana faktörlerinin Ag kazanım verimi üzerinde pozitif yönde, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif yönde etkili olduğu gözlenmiştir. APS derişimi ile katı/sıvı oranının birlikte (BC) girişim etkisinin pozitif yönde etkili olduğu görülmüştür, bu durumda yüksek katı/sıvı oranı değerlerinde, yüksek APS derişiminin etkisiyle Ag çözünmesi gerçekleşmektedir. Amonyum persülfatın oksitleyici reaktif olarak kullanıldığı bir çalışmada (Babu vd, 2002) sodyum ve potasyum persülfat reaktiflerine göre daha iyi oksitleyici olduğu belirtilmiştir. Önem testlerinde >%90 güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.

$$Y_{Ag} = 55,59 + 1,91X_1 + 9,35X_2 - 20,79X_3 + 4,81X_2X_3$$

$$(R^2:0,75) \quad (3)$$

Regresyon katsayıları ( $R^2$ ) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirildiğinde test edilen liç şartlarında liç etkinliğinin tahmin edilmesinin kısmen mümkün olduğu görülmektedir.

### 2.3. Amonyum Persülfat Varlığında Amonyak Liçi ve ANOVA Analizi

APS varlığında  $NH_3$  liçi deney koşulları ve elde edilen Cu ve Ag kazanım verimleri Çizelge 10'da

gösterilmiştir. Tüm liç testlerinde liç süresi 5 saat olarak sabit tutulmuştur. APS varlığında  $NH_3$  liçi verilerine göre; en yüksek Cu ve Ag kazanım verimleri %2  $NH_3$  derişimi, 1,5M, APS, %5 katı/sıvı oranı, oda sıcaklığında ve 5 saat liç süresi sonunda sırasıyla %83,51 ve %8,13 olarak (ab testinde) elde edilmiştir. APS varlığında  $NH_3$  liçi deneyleri sonucunda düşük Ag kazanım verimleri elde edildiğinden, Cu kazanım verimlerini etkileyen ana faktör ve girişim etkileri Çizelge 11'de verilen etki değerleri dikkate alınarak Şekil 5'te gösterilmiştir.

Çizelge 10. APS varlığında  $NH_3$  liçi 2<sup>3</sup> tam faktöriyel dizayn deney koşulları ve Cu ve Ag kazanım verimleri

Test no	İşlem	A ( $NH_3$ )	B (APS)	C (k/s oranı)	A (M)	B (M)	C (%)	Cu (%)	Ag (%)
1	(1)	-	-	-	0,5	0,5	5	64,91	1,20
2	a	+	-	-	2	0,5	5	65,53	2,42
3	b	-	+	-	0,5	1,5	5	79,56	6,34
4	ab	+	+	-	2	1,5	5	83,51	8,13
5	c	-	-	+	0,5	0,5	15	27,02	<1
6	ac	+	-	+	2	0,5	15	36,05	<1
7	bc	-	+	+	0,5	1,5	15	51,23	0,17
8	abc	+	+	+	2	1,5	15	52,81	0,27
9	I	0	0	0	1,25	1	10	75,09	7,76
10	II	0	0	0	1,25	1	10	74,65	7,89
11	III	0	0	0	1,25	1	10	74,65	7,89

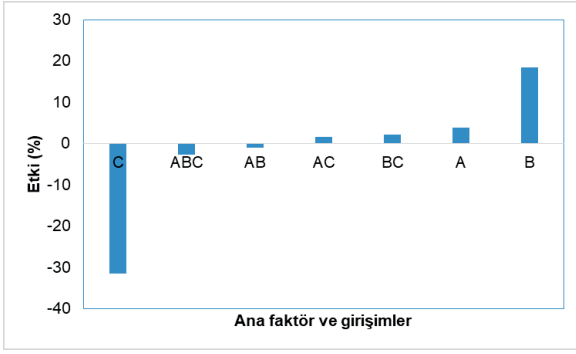
Çizelge 11. Yates deneysel düzen metoduna göre yapılan APS varlığında  $NH_3$  liçi sonunda elde edilen Cu kazanım verimlerinin ANOVA analizi

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Yates düzeni	Cu <sup>a</sup> (%)	I	II	III	Etki (5)/2 <sup>4-1</sup>	(5 <sup>2</sup> )/16	F <sub>hesap</sub> (7)/S <sup>2</sup>	Önem (%)	Cu <sup>b</sup> (%)
-	64,91	130,4	293,5	460,6					62,28
a	65,53	163,1	167,1	15,2	3,79	28,8	9,3	90,7%	66,08
b	79,56	63,1	4,6	73,6	18,40	677,1	218,4	99,5%	80,68
ab	83,51	104,0	10,6	-4,1	-1,03	2,1	0,7	50,5%	84,48
c	27,02	0,6	32,6	-126,4	-31,60	1997,2	644,3	99,8%	30,68
ac	36,05	3,9	41,0	6,1	1,51	4,6	1,5	65,2%	34,48
bc	51,23	9,0	3,3	8,3	2,08	8,7	2,8	76,4%	49,08
abc	52,81	1,6	-7,5	-10,8	-2,70	14,6	4,7	83,7%	52,88

<sup>a</sup> Deneysel Cu (%) kazanım verimi

<sup>b</sup> Hesaplanan Cu (%) kazanım verimi





Şekil 5. APS varlığında NH<sub>3</sub> liçi deneylerinden elde edilen Cu kazanım verimlerine etki eden ana faktörler ve girişimler

Test edilen deneysel koşullarda Cu kazanım verimleri üzerinde NH<sub>3</sub> (A), APS (B) derişimleri ve katı/sıvı oranı (C) ana faktörlerinin etkin olduğu görülmüştür. NH<sub>3</sub> (A), APS (B) derişimleri Cu kazanım verimi üzerinde pozitif etki yaparken, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif etki yap-

tığı görülmüştür. Yüksek NH<sub>3</sub> (A), APS (B) derişimleri derişim değerlerinde yüksek verimler elde edilmekte ve katı/sıvı oranı ile ters orantılı şekilde Cu kazanım verimi de artmaktadır. Cu kazanım verimleri üzerinde girişim faktörlerinin etkin olmadığı görülmüştür. Önem testlerinde >%90 güven aralığı değerleri dikkate alınmıştır.

$$Y_{Cu} = 57,58 + 1,90X_1 + 9,20X_2 - 15,80X_3 \quad (R^2: 0,78) \quad (4)$$

Regresyon katsayıları (R<sup>2</sup>) modelin uygunluğunu test etmek amacıyla değerlendirildiğinde test edilen liç şartlarında liç etkinliğinin tahmin edilmesi kısmen mümkün olduğu görülmektedir

#### 2.4. Reaktör Liçi Testleri ve Metal Kazanımı

Atık CPU numunesinde bulunan bakırın, altın ve gümüş kazanımından önce seçimli olarak çözeltiye alınması ve sonrasında değerli metallerin (Au ve Ag) kazanılması amacıyla, reaktör liçi testleri iki aşamalı olarak gerçekleştirilmiştir (Çizelge 12).

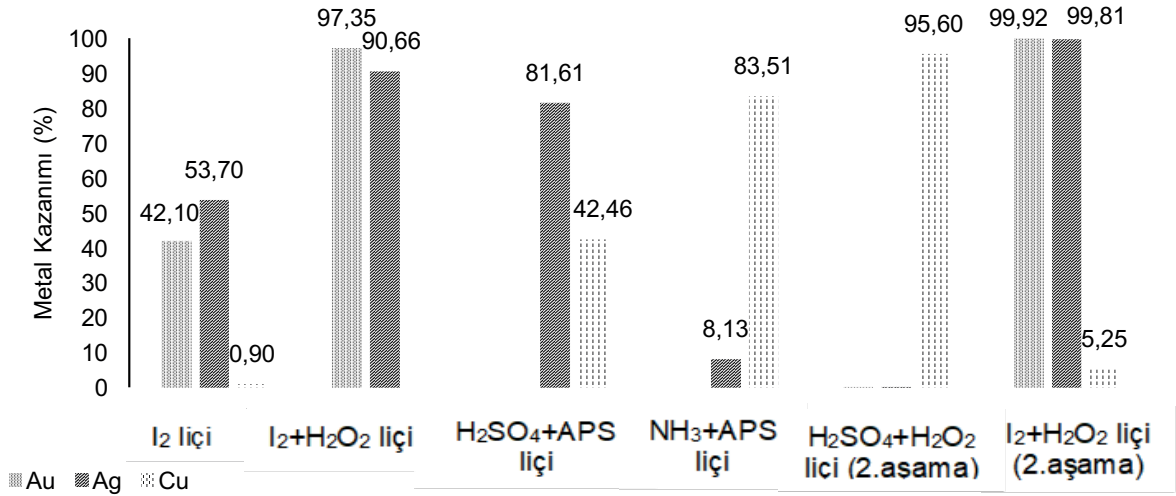
Çizelge 12. İki aşamalı reaktör liçi testleri ve metal kazanım verimleri

Test no	1. aşama	Cu (%)	Au (%)	Ag (%)	2. aşama	Cu (%)	Au (%)	Ag (%)
1	I	91,55	0,02	0,01	A	3,20	95,06	98,32
2	I				B	3,24	99,76	98,32
3	II	95,60	0,03	0,02	A	4,41	99,20	97,17
4	II				B	5,25	99,92	99,81

Tam faktöriyel tasarım kimyasal liç testlerinden elde edilen veriler değerlendirildiğinde, atık CPU'daki metallerin (Cu, Au ve Ag) tamamına yakınının kazanılması için uygun iki aşamalı liç testlerine gerek duyulduğu belirlenmiştir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin oksitleyici olarak kullanıldığı I<sub>2</sub> liçi testlerinde, peroksit pozitif etkin ana faktör olarak belirlenmiştir. Aynı zamanda peroksit ilavesiz, %3 I<sub>2</sub>, %5 katı/sıvı oranı, 2 saat liç süresi ile gerçekleştirilen I<sub>2</sub> liçi testleri sonunda %42,06 Au, %53,68 Ag ve %0,91 Cu kazanım verimleri elde edilmiştir. Sonuçlar kıyaslandığında peroksit ilaveli liç testlerinde daha yüksek verimlerin elde edildiği görülmüştür. Bunun için öncelikle Cu kazanımı amacıyla 1. aşamanın gerçekleştirilmesi amaçlanmıştır. APS ilavesi ile NH<sub>3</sub> liçi testlerinden elde

edilen ANOVA analizleri değerlendirildiğinde Cu kazanımının gerçekleştiği (%83,5) ancak liç etkinliği tahmininin kısmen mümkün olduğu görülmüştür. Bu nedenle 1. aşamada Cu kazanım veriminin yüksek olduğu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Sonrasında filtrasyon ile ayrılan katı kısım ile tam faktöriyel tasarım iyodin liçi testlerinden elde edilen veriler değerlendirilerek H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi ile I<sub>2</sub> liçi gerçekleştirilmiştir. İki aşamalı reaktör liçi testleri sonunda 1. aşamada Cu (%95,60) ve 2. aşamada Au (%99,92) ve Ag (%99,81) metalleri yüksek kazanım verimleri ile seçimli olarak elde edilmiştir.

Kimyasal liç testleri sonunda elde edilen metal kazanım verimleri Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Kimyasal liç testlerinden elde edilen metal kazanım verimleri (%)

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemizde ve dünyada doğal kaynaklar hızla tükenmekte, çevresel kaygılar giderek artmakta ve bunların sonucu olarak metal endüstrisinin sürdürülebilir gelişimi açısından atık yönetimi giderek önem kazanmaktadır. Bu çalışma ile atık CPU'lardan stratejik öneme sahip bakır, altın ve gümüşün kazanımı yüksek verimler ile sağlanmıştır.

Bu çalışmada, atık CPU'lar, kırma, öğütme gibi boyut küçültme işlemlerine tabi tutulmuştur. Gerçekleştirilen fiziksel ve kimyasal karakterizasyon sonuçlarına göre atık CPU içeriğinde önemli ölçüde bakır, altın ve gümüş metalleri saptanmıştır. Kimyasal kazanım prosedürleri oluşturularak; metal kazanım verimlerini etkileyen parametrelerin (reaktif derişimi, oksitleyici derişimi, katı/sıvı oranı) etkisi belirlenmiş, deneysel tasarım yöntemlerinden elde edilen verilerle yapılan ANOVA analizlerinde ana etkiler ve girişimler göz önünde bulundurulmuş ve Minitab 14 İstatistik Programı ile çoklu lineer regresyon metodu kullanılarak etkin değerlere bağlı modeller oluşturulmuştur. Reaktif derişimi (A), oksitleyici derişimi (B) ana faktörlerinin metal kazanım verimleri üzerinde pozitif, katı/sıvı oranı (C) ana faktörünün ise negatif etkin olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveli I<sub>2</sub> liçi testlerinde Au kazanımı için ve APS ilaveli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi testlerinde Ag kazanımı için oksitleyici (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / APS) derişimi ile katı/sıvı oranının birlikte (BC) girişim etkisinin pozitif etkin olduğu belirlenmiştir.

Yapılan testlerin sonunda bakırın, altın ve gümüş kazanımı öncesinde elde edilmesi ve sonrasında yüksek kazanım verimleri ile altın ve gümüş kazanımı amacıyla iki aşamalı reaktör liçi testleri gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveli H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile bakırın, değerli metallerden seçimli olarak çözeltilmeye alınması amaçlanmıştır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> derişimi ve katı oranı ayarlanarak bakır, altın ve gümüşten seçimli olarak kazanılmıştır (%95,60 Cu'ya karşı %0,03-0,02 Au-Ag kazanımı; 0,3M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oda sıcaklığı, %10 katı/sıvı oranı, 2 saat). İkinci aşamada gerçekleştirilen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilaveli I<sub>2</sub> liçi ile yüksek altın ve gümüş kazanım verimlerine (%99,92 Au, %99,81 Ag kazanımı; %3 I<sub>2</sub>, %3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, oda sıcaklığı, %5 katı/sıvı oranı, 2 saat) ulaşılmıştır.

Alternatif reaktifler siyanür liçi ile karşılaştırıldığında, liç süreleri bakımından tercih edilebilir reaktifler olduğu söylenebilir. Özellikle altın kazanımı bakımından siyanür ve iyodin liçi kıyaslandığında daha kısa liç süresinde (2 saat), yüksek Au kazanım verimi (>%99) nedeniyle I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile birlikte kullanıldığında tercih edilebilir bir reaktiftir. Reaktif fiyatlarına bakıldığında ise, I<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaCN'e göre daha pahalı reaktiflerdir ancak altın kazanımı için çözücü olarak iyodinin kullanımında, yeniden kullanım ve rejenerasyonu gibi yöntemler dikkate alınarak siyanüre alternatif uygun prosesler geliştirilebilir. Gümüş kazanımında ise alternatif reaktif olarak H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'in APS ile birlikte kullanımı önerilebilir. İyodin liçine göre de daha az maliyetli olan testlerin optimum süresi biraz daha uzundur (5 saat). APS özellikle yüzeydeki

metallerin kazanımında aktif bir oksitleyici olarak kullanılmaktadır. Cevhrelere kıyasla E-atıklarda, özellikle yüzeyi metal kaplamalı parçalar için, tercih edilebilecek alternatif bir reaktiftir.

## TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK 116M012 No'lu Proje) teşekkür ederim. Ayrıca atık CPU numunesinin temininde yardımları ve destekleri için Exitcom Recycling Ltd. Şti. (Kocaeli) yetkililerine, çalışmaya olan katkılarından dolayı Prof. Dr. Ata Akçil, Yük. Müh. Ceren Ünal, Yük. Müh. Yahya İbrahim ve Müh. Levent Nacar'a teşekkür ederim.

## KAYNAKLAR

Akcil, A., Erust, C., Gahan, C.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.

Akcil, A., 2016. WEEE: Booming for Sustainable Recycling. *Waste Management*, 57, 1-2.

Alzate, A., López, M.E., Serna, C., 2016. Recovery of Gold from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) using Ammonium Persulfate. *Waste Management*, 57, 113-120.

Babu, M.N., Sahu, K.K., Pandey, B.D., 2002. Zinc Recovery from Sphalerite Concentrate by Direct Oxidative Leaching with Ammonium, Sodium and Potassium Persulphates. *Hydrometallurgy*, 64, 119-129.

Betts, K., 2008. Producing Usable Materials from E-Waste. *Environmental Science and Technology*, 42, 6782-6783.

Bidini, G., Fantozzi, F., Bartocci, P., Alessandro, B.D., Amico, M.D., Laranci, P., Scozza, E., Zagaroli, M., 2015. Recovery of Precious Metals from Scrap Printed Circuit Boards through Pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 111, 140-147.

Birloaga, I., Michelis, I.D., Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F., 2013. Study on the Influence of Various Factors in the Hydrometallurgical Processing of Waste Printed Circuit Boards for Copper and Gold Recovery. *Waste Management*, 33, 935-941.

Block, P.A., Brown, R.A., Robinson, D., 2004. Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate in situ Chemical Oxidation. In: *Proceedings of the 4th International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds*.

Erüst, C., Akcil, A., Gahan, C.S., Tuncuk, A., Deveci, H., 2013. Biohydrometallurgy of Secondary Metal Resources: A Potential Alternative Approach for Metal Recovery. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (12), 2115-2132.

Furman, O.S., Teel, A.L., Watts, R.J., 2010. Mechanism of Base Activation of Persulfate. *Environmental Science Technology*, 44 (16), 6423-6428.

Goosey, M., Kellner, R., 2003. Recycling Technologies for the Treatment of End of Life Printed Circuit Boards (PCBs). *Circuit World*, 29 (3), 33-37.

Goosey, M., 2004. End-of-Life Electronics Legislation — an Industry Perspective. *Circuit World*, 30, 41-45.

Hischier, R., Wager, P., Gauglhofer, J., 2005. Does WEEE Recycling Make Sense from an Environmental Perspective? The Environmental Impacts of the Swiss Take-Back and Recycling Systems for Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE). *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 525-539.

Huisman, J., Magalini, F., Kuehr, R., Maurer, C., Ogilvie, S., Poll, J., Delgado, C., Artim, E., Szlezak, J., Stevels, A., 2007. 2008 Review of Directive 2002/96 on Waste Electrical and Electronic Equipment. ENV.G.4/ETU/2006/0032, United Nations University, Bonn, Germany, s. 347.

Hyk, W., Kitka, K., 2017. Highly Efficient and Selective Leaching of Silver from Electronic Scrap in the Base-Activated Persulfate – Ammonia System. *Waste Management*, 60, 601-608.

Ji, Z.Y., Zhao, M.Y., Zhao, Y.Y., Liu, J., Peng, J.L., Yuan, J.S., 2017. Lithium Extraction Process on Spinel-Type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and Characterization based on the Hydrolysis of Sodium Persulfate. *Solid State Ionics*, 301, 116-124.

Kang, H-Y., Schoenung, J., 2005. Electronic Waste Recycling: A Review of U.S. Infrastructure and Technology Options. *Resources. Conservation and Recycling*, 45 (4), 368-400.

- Konyratbekova, S.S., Baikonurova, A., Ussoltseva, G.A., Erust, C., Akcil, A., 2015a. Thermodynamic and Kinetic of Iodine-Iodide Leaching in Gold Hydrometallurgy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (11), 3774-3783.
- Konyratbekova, S.S., Baikonurova, A., Akcil, A., 2015b. Non-Cyanide Leaching Processes in Gold Hydrometallurgy and Iodine-Iodide Applications: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 36: 198–212.
- Liang, H., Zhang, Y., Huang, S., Hussain, I., 2013. Oxidative Degradation of Pchloroaniline by Copper Oxidate Activated Persulfate. *Chemical Engineering Journal*, 218, 384-391.
- Liu, C.S., Shih, K., Sun, C.X., Wang, F., 2012. Oxidative Degradation of Propachlor by Ferrous and Copper Ion Activated Persulfate”, *Science of the Total Environment*, 416, 507-512.
- Lu, Y., Xu, Z., 2017. Recycling Non-Leaching Gold from Gold-Plated Memory Cards: Parameters Optimization, Experimental Verification, and Mechanism Analysis. *Journal of Cleaner Production*, 162, 1518-1526.
- Milton, J., Arnold, J., 1995. *Introduction to Probability and Statistics*. McGraw-Hill, 505p, New York.
- Minitab. 2004. *Statistical Software*. Minitab Inc., Deneme sürümü 14.12.0., USA.
- Montgomery, D. C., 2001. *Design and Analysis of Experiments*. 5th ed., Wiley, New York, USA.
- Ozturk, T., 2015. Generation and Management of Electrical-Electronic Waste (E-Waste) in Turkey. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 17, 411-421.
- Özensoy, E., 1982. *Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri*. M.T.A. Enstitüsü Yayınları, 24, Ankara, s. 118.
- Park, K.H., Mohapatra, D., Reddy, B.R., Nam, C.W., 2007. A Study on the Oxidative Ammonia-Ammonium Sulfate Leaching of a Complex (Cu-Ni-Co-Fe) Matte. *Hydrometallurgy*, 86 (3-4), 164-171.
- Reed, W.A., Garnov, Y.A., Rao, L., Nash, K.L., Bond, A.H., 2005. Oxidative Alkaline Leaching of Americium from Simulated High-Level Nuclear Waste Sludges. *Separation Science and Technology*, 40 (5), 1029-1046.
- Resmi Gazete. Atık Elektrikli ve Elektronik Eşyaların Kontrolü Yönetmeliği. <http://www.resmigazete.gov.tr/eskiler/2012/05/20120522-5.htm>, Son erişim tarihi: 25 Aralık 2015.
- Sahin, M., Akcil, A., Erust, C., Altynbek, S., Gahan, C.S., Tuncuk, A., 2015. A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-Waste: Iodine Leaching. *Separation Science and Technology*, 50 (16), 2587-2595.
- Sahu, S.K., Asselin, E., 2012. Effect of Oxidizing Agents on the Hydrometallurgical Purification of Metallurgical Grade Silicon. *Hydrometallurgy*, 121-124, 120-125.
- Syed, S., 2006. A Green Technology for Recovery of Gold from Non-Metallic Secondary Sources. *Hydrometallurgy*, 82 (1-2), 48-53.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012. Aqueous Metal Recovery Techniques from E-Scrap: Hydrometallurgy in Recycling. *Minerals Engineering*, 25, 28-37.
- USGS, 2001. *Obsolete Computers, Gold Mine or High-Tech Trash? – Resource Recovery from Recycling*, USGS (US Geological Survey), Fact Sheet, July.
- Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Boni, H., 2005. Global Perspectives on E-Waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 436-458.
- Yazıcı, E., Deveci, H., Alp, I., Akcil, A., Yazıcı, R., 2010. Characterisation of Computer Printed Circuit Boards for Hazardous Properties and Beneficiation Studies. XXV International Mineral Processing Congress (IMPC) Brisbane, Qld, Australia, 6 - 10 September, 4009-4015.
- Yu, J., Williams, E., Ju, M., 2009. Review and Prospects of Recycling Methods for Waste Printed Circuit Boards, *Sustainable Systems and Technology*. ISSST '09. IEEE International Symposium.
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, S., Zeng, X., Li, J., 2012. Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *The 7th International Conference on Waste Management and Technology*, *Procedia Environmental Sciences*, 16, 560-568.

Zhong, H., Tian, Y., Yang, Q., Brusseau, M.L., Yang, L., Zeng, G., 2017. Degradation of Landfill Leachate Compounds by Persulfate for Groundwater Remediation. *Chemical Engineering Journal*, 307, 399-407.

Zhu, C., Fang, G., Dionysiou, D.D., Liu, C., Gao, J., Qin, W., Zhou, D., 2016. Efficient Transformation of DDTs with Persulfate Activation by Zero-Valent Iron Nanoparticles: A Mechanistic Study. *Journal of Hazardous Materials*, 316, 232-241.



Orijinal Araştırma / Original Research

## KAZI ARINI SINIRI OPTİMİZASYONU İÇİN GELİŞTİRİLEN YÖNTEMLER VE ÖRNEK BİR UYGULAMA

THE DEVELOPED METHODS FOR STOPE BOUNDARY OPTIMISATION AND A RELEVANT CASE-STUDY

Gamze Erdogan Erten<sup>a,\*</sup>, Mahmut Yavuz<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Eskişehir, TÜRKİYE

**Geliş Tarihi / Received** : 26 Mart / March 2018  
**Kabul Tarihi / Accepted** : 29 Haziran / June 2018

### ÖZ

#### Anahtar Sözcükler:

Yeraltı madenciliği,  
Optimizasyon,  
Algoritmalar,  
Sezgisel yaklaşım,  
Kazı arını sınırı optimizasyonu.

Kazı arını sınırı optimizasyonu, yeraltı maden planlama ve tasarım sürecindeki optimizasyon çalışmalarının başlangıç noktası olarak düşünülmekte ve mümkün olan en iyi kazı arını düzenini; madenin işletme, jeoteknik ve fiziksel kısıtlamalarını hesaba katarak seçip, ekonomik kârın en üst düzeye çıkarılmasına odaklanmaktadır. Son 20-25 yıldır dikkat çekmeye başlayan bu alan için çok sayıda algoritma ve teknik geliştirilmiş olmakla birlikte, bunlar açık ocak madenciliği için yapılan çalışmalarının oldukça gerisinde kalmıştır. Bu makale, öncelikle kazı arını sınır optimizasyonu için günümüze kadar geliştirilen yöntemler üzerine ayrıntılı bir literatür analizi yapmakta, ardından bir cevher kütlesi modeli üzerinde seçilen bir algoritmanın uygulanmasını göstermektedir. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, şimdiye kadar kazı arını sınırlarının optimizasyonu için geliştirilmiş yöntemlerin hiçbirinin, henüz üç boyutta (3D) tam optimum sonuçları garanti edemediğini, çoğunun sezgisel birer yöntem olarak kaldığını göstermektedir.

### ABSTRACT

#### Keywords:

Underground mining,  
Optimisation,  
Algorithms,  
Heuristics,  
Stope boundary optimisation.

The stope boundary optimisation which could be considered as a starting point for the underground planning and design optimisation process focuses on maximizing the economic profit by selecting the best possible stope layout by considering operational, geotechnical and physical constraints. Although the numerous algorithms and techniques have been developed for this area, which has received attention for the last 20-25 years, they have been far behind the studies of open pit mining. This article first analyses the literature on the methods developed for the stope boundary optimization in detail, and then demonstrates the implementation of a selected algorithm on an actual ore body model. Results show that none of the methods developed for the stope boundary optimization up to now have could yet guaranteed the exact optimum results in three dimensions (3D) and most of them remained as a heuristic method.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: Gamze Erdogan Erten: [gerdogan@ogu.edu.tr](mailto:gerdogan@ogu.edu.tr) • <https://orcid.org/0000-0001-9481-4256>

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.

## GİRİŞ

Günümüzde açık ocak maden tasarımlarını modellemek ve optimize etmek için geliştirilen yöntemlerin verimli bir şekilde kullanıldığı bilinmektedir. Yeraltı maden tasarımlarının optimizasyonu da benzer bir potansiyele sahip olmasına rağmen bu alan; uygulamada farklı yeraltı madencilik yöntemlerinde karşılaşılan farklı problemlerden, sondaj maliyetlerinden (dolayısıyla cevher kütlesi verilerinin eksikliğinden), yeraltı madencilik temelinde yatan karmaşıklıklardan ve açık ocak madencilik yöntemlerinin daha yaygın olarak kullanılmasından dolayı çok gelişmemiştir (Little vd., 2012). Yine de son çalışmalar bu konuda akademik camianın bir ilerleme arayışında olduğunu göstermektedir. Ancak ülkemizde bu konuyla ilgili herhangi bir çalışma henüz yapılmamıştır.

Genel anlamda bir yeraltı maden projesinin bazı sıralı adımları takip ettiği bilinmektedir. Cevherin bulunduğu olası alanlar jeolojik gözlemler ile belirlendikten sonra sondaj çalışmaları ile cevherleşme ayrıntılı olarak modellenmeye çalışılmaktadır. Buradan sonra yatağın nasıl işletileceğini ise rezervlerin büyüklüğü, derinliği, jeolojisi, jeoteknik özellikleri ve çıkarılacak madenlerin ekonomik pazarı belirlemektedir.

Yeraltı ocağında uygulanacak olan madencilik yöntemine ilişkin bir mühendislik kararı verildikten sonra, sondaj temel verilerinden geliştirilen kaynak model analiz edilerek, kazı arınlarının konumları ve geometrileri belli bir doğrulukta belirlenebilmektedir. Kazı arınlarının yeri belirlendiğinde, bu konumlardan cevher erişim noktaları, ardından yeraltı hazırlık işlemleri ve üretimin programlanması yapılabilmektedir. Nitekim yeraltı maden planlama ve tasarım optimizasyonu için şimdiye kadar yapılan çalışmalar temelde; kazı arını sınırının optimizasyonu (*stope boundary optimisation*), hazırlık işlemlerinin optimizasyonu (*underground development optimisation*) ve üretimin planlaması optimizasyonu (*underground scheduling optimisation*) olmak üzere üç temel başlık altında toplanmıştır (Sens ve Topal, 2009).

Bunlardan üretimin planlaması optimizasyonu; üretim yöntemi, kazı arını boyutu, eğim, doğrultu, duraylılık gibi birçok sınırlamayı temel olarak kazı arınlarının belirli bir sırada çıkarılmasını belirleyen işlemler olarak tanımlanabilmektedir. Bu optimizasyon alanı genellikle madenin Net Bugünkü Değeri'nin en büyüklenmesi veya üretim hedefle-

rinden sapmaların en küçüklenmesi gibi amaçlara göre yürütülmektedir (Kuchta vd., 2004). Bu optimizasyon süreçleri sırasında temelde iki ana kısıt vardır. Bunlar kaynak kısıtları ve öncelik kısıtlarıdır. Kaynak kısıtları, kullanılabilir bir kaynak için bir zaman periyodunda yürütülen faaliyetlerin sayısını sınırlamakta, öncelik kısıtları ise belirlenen bir faaliyetin öncesinde tamamlanması gereken faaliyetlerin sırasını belirlemektedir (O'Sullivan ve Newman, 2014). Üretimin planlaması optimizasyonunda Trout (1995)' un çok kısıtlı problemleri ele alan Karma Tamsayı Programlama (*Mixed Integer Programming*) modelini kullanmasının ardından, bu alanda yapılan çalışmaların çoğunda bu modelin kullanıldığı görülmektedir (Winkler, 1996; Carlyle ve Eaves, 2001; Topal, 2003; Nehring ve Topal, 2006; Little, 2007; Nehring vd., 2012). Ancak bu çalışmalar genellikle özel maden alanlarıyla sınırlı kalmış ve çok az sayıda endüstriyel uygulamada kullanılmıştır. Günümüzde ticari ulaşılabilirliği olan kapsamlı bir yaklaşım henüz geliştirilmemiştir. Yeraltı madenlerinin üretim planlaması halen tüm zaman planlama kurallarının birleşiminin yarattığı karmaşıklığı çözemeyen ve optimal sonuçları garanti edemeyen klasik yöntemlerle sürdürülmektedir (Little vd., 2013).

Hazırlık faaliyetlerinin optimizasyon araştırmaları ise temel olarak maliyetleri en aza indirmeye odaklanmaktadır. Başka bir ifadeyle, yeraltında elverişli çözüm alanlarının üzerinde bir maliyet fonksiyonunu optimize etmeye çalışmaktadır. Bu nokta da probleme önerilen analitik çözümler genellikle şebeke optimizasyon (*network optimization*) modelini kullanmaktadır. Bir maden hazırlık şebekesi genel olarak yatay galerileri, eğimli rampaları ve düşey kuyuları içermektedir. Bu şebekeyi belirleyecek ana tasarım genel olarak, cevher çekme noktalarına ulaşımı ve çıkarılan cevheri yeryüzünde bulunan cevher hazırlama tesislerine ulaştıracak nakliye yollarını sağlamayı amaçlamaktadır. Burada cevher çekme noktaları ve yüzey başlangıç noktaları, kazı arınlarının tasarımlarından sonra tahmin edilebilmektedir (Brazil ve Thomas, 2007).

Galerilerin ve açılan ocak içi yolların hem yapım hem de nakliye maliyetleri tüm maden harcamaları içerisinde çok önemli bir bölümü oluşturmaktadır. Bu yüzden rampaların ve galerilerin tasarımı ile bağlantılı maliyetlerin en aza indirgenmesi, madenin ekonomik verimliliği üzerinde çok büyük öneme sahiptir (Brazil vd., 2002). Buna

rağmen yeraltı üretimlerinin hazırlık faaliyetlerinin optimizasyonu ile ilgili yapılan çalışmalar sınırlı sayıda olup halen gelişme aşamasındadır. İlk olarak Lee (1989), yeraltı maden tasarımlarının hazırlık maliyetlerinin üç boyutlu modellenmesi ve optimize edilmesi üzerine şebeke optimizasyonu tabanlı bazı sezgisel yaklaşımlar ortaya koymuştur. Bunu temel olarak sırayla; Brazil ve arkadaşlarının (1998), (2001), (2002), (2005), ve Brazil ve Thomas (2007)'in çalışmaları takip etmiştir.

Son olarak; yeraltı maden tasarımında kullanılan bu iki alanın başlangıç noktası olarak da kabul edilen kazı arını sınırının optimizasyonun, maden projelerinin ekonomisi üzerinde doğrudan bir etkiye sahip olduğu bilinmektedir. Burada kazı arını, basitçe cevherin kazıldığı yeraltı açıklığı olarak tanımlanabilmektedir. Kazı arını sınırı optimizasyonu, minimum ve maksimum kazı arını boyutu, kabul edilebilir kazı arını şekilleri ve yönleri ve topuk genişlikleri üzerinde boyutsal kısıtlamalarını göz önüne almaktadır. Ayrıca, kazı arınlarında bulunan cevher miktarı; madencilik, nakliye, cevher hazırlama ve pazarlama maliyetlerini ve kazı arınına erişmek için gerekli olan ilgili maden hazırlıklarını kapsamaya yeterli olmalıdır. Bu makalede kazı arını sınırı optimizasyonu için şimdiye kadar yapılan çalışmalar detaylı bir şekilde incelemiş ve Sens ve Topal'ın (2009) geliştirdiği sezgisel algoritma bir altın yatağı üzerinde uygulanıp, sonuçları tartışılmıştır.

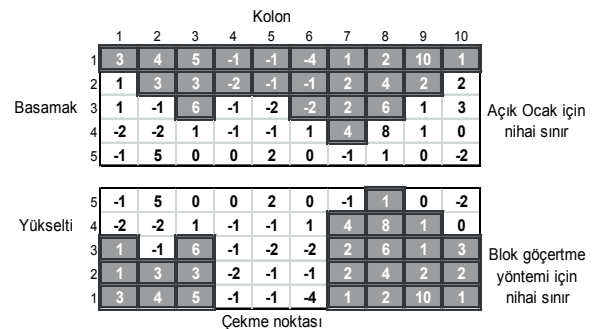
## 1. KAZI ARINI SINIRI OPTİMİZASYONU

Genel amacı çıkarılacak cevher kütlesinden elde edilen ekonomik sonuçları en üst düzeyde tutmak olan ve yeraltı maden planlama sürecinde kritik bir rol oynayan kazı arını sınırının optimizasyonu için şimdiye kadar geliştirilen yöntemler; kesin (*rigorous*) ve sezgisel (*heuristic*) olmak üzere iki kategoriye ayrılmaktadır (Ataee-Pour, 2005). Kesin yöntemler matematiksel kanıtlarla desteklenmekte ve yeterli zaman verilirse bulacağı çözümler genellikle optimal olmaktadır. Ayrıca kesin yöntemler genellikle kısmi tabanlı olup bir pano veya cevher kütlesinin yalnızca bir bölümüne uygulanabilmektedir. Öte yandan sezgisel yöntemler optimal çözümleri üretmeyi garanti edemekte sadece yaklaşık çözümler bulabilmektedir. Bununla birlikte sezgisel yöntemler, cevher kütlesinin tamamına uygulanabilmektedir. Takip eden bölümde bu iki sınıfa ait şimdiye kadar yapılmış önemli yöntemler sırayla anlatılmıştır.

## 1.1. Kesin (Rigorous) Yöntemler

### 1.1.1. Dinamik Programlama Çözümü

Riddle (1977) blok göçertmeli madencilik yöntemlerinde optimum kazı arını sınırlarını tanımlamak için dinamik programlama tabanlı bir çözüm önermiştir. Bu yaklaşım yeraltı maden üretim sınırlarını optimize eden ilk girişimlerden biridir ve nihai açık ocak sınır optimizasyonu için geliştirilen bir algoritmanın (Johnson ve Sharp, 1971) yeniden düzenlenmiş halidir. Açık ocak yönteminde, madencilik yüzeydeki bloklardan başlamakta ve tek-blok adımlar halinde ilerletilmektedir. Blok göçertme yönteminde ise madencilik, bir kazı arını kenarı içerisinde herhangi bir yükseklikten başlatılabilmektedir. Bu başlangıç noktası yatay olarak değişmektedir. Ayrıca bu yöntemde kazı yüksekliği çekme kontrolü ile (açık ocaktaki şev açısı yerine) sağlanmaktadır. Bunlara ek olarak sınır kesmeler bir bölge boyunca birkaç konumda tanımlanmaktadır, böylece değersiz alanlar taban taşı olarak bırakılmaktadır. Şekil 1, aynı blok model örneği için açık ocak ve blok göçertme yöntemleriyle optimize edilmiş optimum nihai sınırları göstermektedir.



Şekil 1. Açık ocak ve Blok göçertme yöntemlerinin karşılaştırılması (Riddle, 1977)

Bu çözüm optimizasyonun başlangıcında hiç taban taşı olmadığını varsaymakta ve maksimum kâr herhangi bir taban taşı tasarımı olmaksızın elde etmektedir. Daha sonra, bölge tanımlanan bir taban taşı ile ayrılmakta ve madencilik yapılacak ve yapılmayacak bölgelerin tüm elverişli kombinasyonları incelenmektedir. Eğer elde edilen kâr, başlangıçta hiç taban taşı yokken varsayılan maksimum kârdan daha yüksek veya eşitse işlemlere devam edilmektedir. Bu durum artık daha kârlı veya daha elverişli taban taşı durumu kalmayınca kadar devam ettirilmektedir (Riddle



1977). Ancak yaklaşımın yalnızca iki boyutta ve blok göçertme yönteminde çözüm bulabilme dezavantajı bulunmaktadır.

### 1.1.2. Jeostatistiksel Yaklaşım

Deraisme vd. (1984) tarafından ortaya koyulan yaklaşımda, Jeostatistiksel yöntemler aracılığıyla yatağın iki boyutlu sayısal modelinin oluşturulması ve kazılabilir cevher sınırının tanımlanabilmesi amaçlanmıştır. Bu yaklaşımda koşullu benzetim ile oluşturulan veriler, üç farklı yeraltı madencilik yöntemi (Kes-Doldur, Ara-katlı Kazı ve Karma Ara-katlı Kazı) için seçimliliği, üretilebilirliği ve karlılığı karşılaştırmak ve işletilebilir cevherin ana hatlarını tanımlamak üzere ele alınmıştır. Burada matematiksel biçimbilim (*mathematical morphology*) içerisinde bulunan “imge dönüştürme” teknikleri ile (Serra, 1982) sınır tenör değeri üzerinde bulunan cevher bloklarının imgeleri, kazı arını geometri kısıtlarını sağlayan imgelere (yeraltı üretim yönteminin belirlediği) dönüştürülerek optimum sonuçlar bulunmaya çalışılmaktadır. Yaklaşımın en büyük avantajı tenör belirsizliğini optimizasyon aşamasına katabiliyor olmasıdır. Ancak yöntem, yalnızca kazı arını geometrisini kontrol etmekte bunların ekonomik kârını dikkate almamaktadır. Dahası iki boyutlu çözüm üretmekte ve belli madencilik yöntemleriyle sınırlı kalmaktadır.

### 1.1.3. Dal ve sınır (*Branch and Bound*) Algoritması

Kazı arını düzenin belirlenmesi için “Dal ve Sınır Algoritması”nın kullanılması Ovanic ve Young (1995) tarafından ortaya konulmuştur. Yazarlar optimum kazı arını sınırını madenin başlangıç ve bitiş (blokların her dizininde) konumlarını optimize ederek geliştirmişlerdir. Bu iki konumun belirlenebilmesi için, blokların her dizininde iki parçalı doğrusal kümülatif fonksiyonlar kullanılmıştır. Fonksiyonlardan ilki başlangıç konumunu, ikincisi ise bitiş konumunu optimize etmekte ve bu iki fonksiyon modelin her dizininde blokların kümülatif ekonomik değerleri hesaplamaktadır. Daha sonra kümülatif değerler her satırda maksimize edilmeye çalışılmaktadır. Bu optimizasyon için “Tıp-İki Özel Sıralı Setler” (*Type - Two Special Ordered Sets*) olarak bilinen karma tamsayı programlama tekniğinden yararlanılmaktadır. Dal ve sınır algoritmasında blokların tüm halde değerlendirilme zorunluluğu bulunmamakta, bloklar parçalı halde

nihai tasarıma katılabilmektedir. Böylece bloklar jeolojik değişkenlikleri ve düzensizleri takip edebilmektedir. Ancak, algoritma madencilik yönü boyunca tek boyutta modellenen dezavantajını taşımaktadır.

### 1.1.4. Şebeke Akış (*Network Flow*) Algoritması

Bai ve arkadaşları (2013) yeraltı kazı arını optimizasyonu için grafik teorisi ve şebeke akış (*network flow*) yöntemini temel alan ve ara katlı kazı yönteminde uygulanmış bir algoritma geliştirmişlerdir. Algoritmada öncelikle serbest yüzey olarak düşünülen başyukarının geliştirileceği bir başlangıç konumu ve kapsamı belirlenmekte, ardından belirlenmiş konum etrafında silindirik bir koordinat sistemi tanıtılmaktadır. Silindirik sistem; tavan ve taban taşı eğimindeki jeoteknik kısıtları sağlamak için maden blokları arasındaki öncelik bağlantılarını kurmaktadır. Daha sonra kazı arını karı, başyukarının konum ve yüksekliğinin bir fonksiyonu olarak optimize edilmeye ve sonunda başyukarılar için en iyi konum ve yükseklik tespit edilmeye çalışılmaktadır. Algoritmanın performansı hareketli kazı arını algoritmasıyla karşılaştırılmış ve daha iyi sonuçların bulunduğu gözlenmiştir. Buna rağmen, algoritmanın daha geniş çaplı cevher kütlelerinde ve diğer maden üretim yöntemlerinde kullanılabilmesi için genişletilmesi ve bunlara uyarlanması gerekmektedir. Dahası, algoritma düşey başyukarı ile kısıtlanmaktadır bu da gerçekte çoğunlukla görülen eğimli yataklarda, yüksek oranda seyrelmelere neden olacaktır.

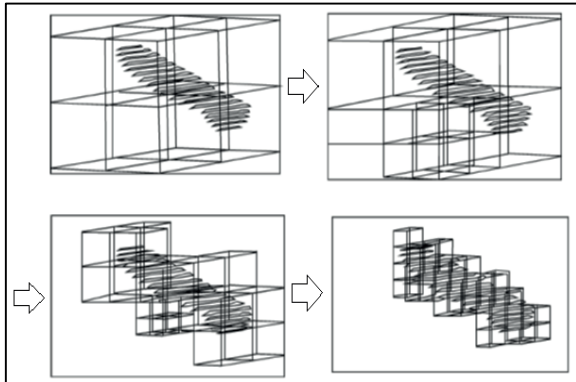
## 1.2. Sezgisel (*Heuristic*) Yöntemler

### 1.2.1. Sekizli Ağaç Bölme (*Octree Division*) Algoritması

Cheimanoff vd. (1989) tarafından geliştirilen “Sekizli Ağaç Bölme Algoritması”, üç boyutta cevherin işletilebilir hacimlerini tanımlamaktadır. Algoritma öncelikle; sondaj verileri, jeostatistiksel analiz verileri ve jeolojik nesnelere şekilleri gibi bilgileri bir araya getirmektedir. Toplanan veriler daha sonra, jeolojik kaynakları ekonomik değerlendirmelere dayanarak rezervlere dönüştüren geometrik bir model oluşturmak için kullanılmaktadır. Son olarak algoritma rezervleri daha sonraki ekonomik değerlendirmeler için alt hacimlere ayırmaktadır.

Bu algoritma, değerlendirmelerinde blok modelden ziyade damar birleştirme (*vein amalgamation*) olarak adlandırılan bir işlem kullanılarak oluşturulan bir set yatay kesit kullanmaktadır. Damar birleştirmenin etrafını işletilebilir büyük bir başlangıç hacmi ile sarılmakta ve bu hacim alt sekiz hacme bölünmektedir. Daha sonra bu alt hacimler değerlendirilmekte (ekonomik ve hacimsel olarak) ve nihai işletilebilir blokta kalmasına, çıkarılmasına ya da bölünüp tekrar değerlendirilmesine karar verilmektedir.

Şekil 2'de algoritmanın bir uygulaması gösterilmektedir. Sekizlik ağaç bölümü algoritması kazı arını geometrisi için üç boyutta sezgisel bir sonuç sağlayabilmektedir. Ancak algoritma, alt hacimlerin birbiriyle olan ilişkisini düşünmediğinden nihai maden tasarımının daha fazla pasa içermesine neden olmaktadır. Bundan ziyade, algoritma en uygun maden tasarımını garanti etmemekte ve kazı arını tavan ve taban taşı eğimlerini gibi önemli maden kısıtlamalarını dikkate almamaktadır.

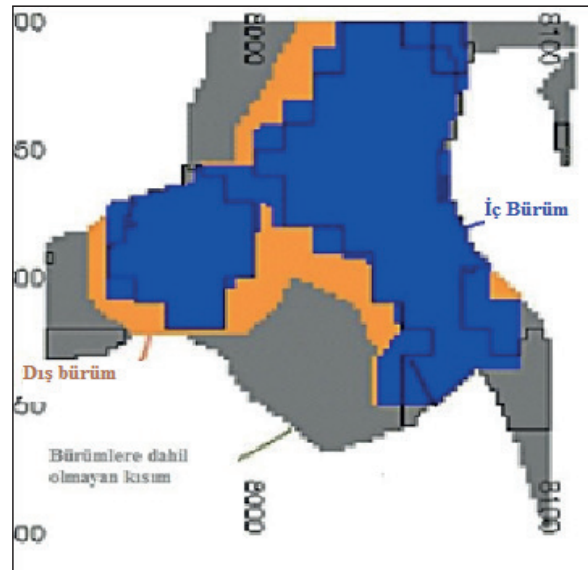


Şekil 2. Alt hacim değerlendirme aşamalarının başarılı bir şekilde takip edildiği bir örnek (Cheimanoff vd., 1989)

### 1.2.2. Hareketli Kazı Arını (*Floating Slope*) Algoritması

"Hareketli Kazı Arını Algoritması", Alford (1995) tarafından geliştirilmiştir ve DATAMINE adlı yazılım programında ticari kullanılabilirliği (MRO tasarım aracı vasıtasıyla) bulunmaktadır. Algoritmanın tasarımı, açık ocak optimizasyonları için geliştirilmiş hareketli koni (*Floating Cone*) yönteminin benzeridir. Hareketli kazı arını algoritması, optimizasyonun başında bir sınır tenör ve baş tenöre (*head grade*), ayrıca minimum kazı arını boyutlarının tanımlanmasına ihtiyaç duymaktadır.

Algoritma daha sonra en yüksek değere sahip kazı arını konumunu bulmak için bir kazı arını şeklini blok model boyunca hareket ettirmekte ve alternatif tüm kazı arınıları bu yolla belirlenmektedir. Kazı arını şeklinin hareket ettirilmesi işlemi esnasında iç ve dış olarak ifade edilen iki bürüm (*envelope*) tanımlanmaktadır. İç bürüm sınır tenör üzerindeki en iyi tenör değerli kazı arını şekillerinin birliği olarak ifade edilmektedir. Dış bürüm ise sınır tenör üzerindeki her bloğun olası tüm kazı arını konumlarının birleşimidir. Nihai kazı arını iç bürüm oldukça yakın olması, dış bürüm ve içi bürüm sınırları arasında yer alması istenmektedir. Şekil 3' de iç ve dış bürümler kesit üzerinde bir örnek ile gösterilmektedir.



Şekil 3. Tek bir bloğa ait iç ve dış bürüm

Algoritma, maden tasarımları için üç boyutlu bir değerlendirme sağlasa da blokların paylaşıldığı üst üste örtüşen çok sayıda kazı arını oluşturmaktadır. Fiziksel olarak bir blok birden fazla kazı arınına dâhil olamayacağından, bu blokların el yordamı ile nihai sınırlardan çıkarılması gerekebilmektedir; buda yaklaşımın sezgisel bir yöntem olarak değerlendirilmesine neden olmaktadır.

### 1.2.3. Çok Geçişli Hareketli Kazı Arını Algoritması (*Multiple Pass Floating Slope Algorithm*)

Hareketli kazı arını algoritmasının eksiklerini gidermek ve Datamine yazılımının işlevselliğini arttırmak amacıyla Cawrse (2001) "Çok Geçişli

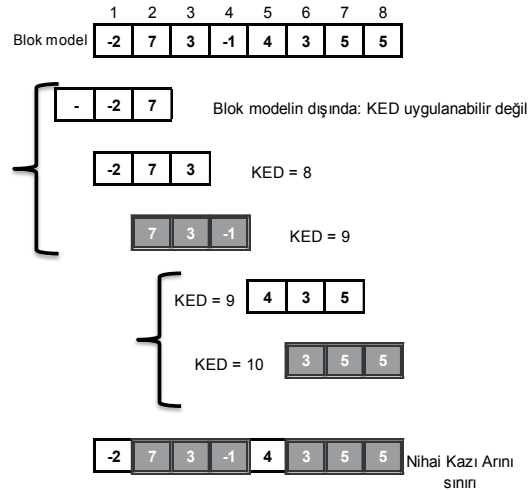
Hareketli Kazı Arını” algoritmasını geliştirmiştir. Algoritma, Hareketli Kazı Arını algoritmasından farklı olarak çoklu optimizasyon işlemleri uygulamakta, böylece daha fazla bürüm oluşturulmasına izin vermektedir. Bu yöntemde, girdi parametreleri kullanıcı tarafından tanımlanmakta ve örneğin baş tenör, sınır tenör, maksimum pasa gibi sayısız parametre setine sahip olabilmektedir. Girdi parametrelerinin tanımlanmasının ardından, algoritma her bir parametre seti için ekonomik bürümler oluşturmaktadır. Oluşturulan bürümler cevher kütlesi hakkında ekstra bilgi sağlamaktadır. Bu bilgi tasarımcıların maden tasarım süreci boyunca kullanılabilirliği gibi, maden tasarımlarının verimliliğini ve dolayısıyla kârlılığını geliştirmeye de yardımcı olacaktır. Buna rağmen geliştirilen bu yöntem “Hareketli Kazı Arını” algoritmasının dezavantajlarını ortadan kaldırmamıştır (Cawrse, 2007).

#### 1.2.4. Maksimum Değerli Komşuluk (Maximum Neighbourhood Value) Algoritması

Ataee-Pour (2000), kazı arını sınırlarını üç boyutta optimize etmek amacıyla “Maksimum Değerli Komşuluk Algoritması (MVN)” olarak adlandırılan sezgisel bir algoritma geliştirmiştir. MVN algoritması cevher kütlesinin üç boyutlu ekonomik blok modeli üzerinde çalışmakta ve belirli jeoteknik ve madencilik kısıtları (minimum kazı arını boyutu gibi) altında blokların en iyi kombinasyonunu, maksimum net ekonomik değeri sağlamak amacıyla aramaktadır. Algoritmada madencilik kısıtlamalarını sağlamak için kazılabilecek ardışık bloklardan oluşan set, komşuluk düzenini ifade etmektedir. Optimizasyon aşamasında, bir bloğun en uygun komşuluğunu belirlemek için, her Komşuluğun Ekonomik Değeri (KED) hesaplanmakta ve bu hesaplardan bir komşuluk değer seti oluşturulmaktadır. Daha sonra bu komşuluk değerleri maksimum komşuluk değerini bulmak için birbiriyle karşılaştırılmaktadır. Son olarak belirlenen maksimum KED, kazı arınına dâhil edilip üyeleri “1” olarak işaretlenmektedir.

Şekil 4’ de algoritmanın uygulanmasına dair bir boyutlu örnek gösterilmektedir. Bu örnekte komşuluk düzeni sayısı üç olarak alınmış, böylece her blok için üç mümkün komşuluk değerlendirilmiştir. Değerlendirmede, ilk blok negatif olduğundan ikinci bloğa geçilmiş ve bu blok için KED değerleri

hesaplanmıştır. Bunların arasından üçüncü komşuluk en yüksek değere sahip olduğundan işaretlenerek kazı arını sınırına dâhil edilmiştir. Ardından, 2. , 3. ve 4. bloklar işaretlenmiş olduğundan 5. bloğa geçilmiş ve burada ikinci komşuluk en yüksek değere sahip olduğundan onu oluşturan bloklar işaretlenerek kazı arını sınırına dâhil edilmiştir. Son adımdan sonra artık incelenen blok kalmadığından işaretlenmiş bloklarla nihai bir kazı arını sınırı çizilmiştir.



Şekil 4. Maksimum Değerli Komşuluk algoritmasının örnek bir uygulaması

Maksimum Değerli Komşuluk algoritması, Minesight yazılımı içerisinde uygulanabilmektedir. Hareketli Kazı Arını algoritmasındaki kazı arınılarının üst üste örtüşmesi probleminin bu algoritmada giderildiği görülmektedir. Ancak algoritmada başlangıç noktası değiştirildiğinde, aynı cevher kütlesi için nihai kazı arını sınırlarının düzeni değişmektedir. Ayrıca, MVN algoritması sabit bir blok model kullanılmaktadır. Bu model kazı arını boyutlarını temel alan kazı arını maliyet faktörlerini incelememekte, yalnızca blokların tek tek olan maliyetlerini hesaba katabilmektedir.

#### 1.2.5. Sens ve Topal Sezgisel Yaklaşımı

Sens ve Topal (2009), kazı arını sınırının optimizasyonu için sezgisel bir yaklaşım ortaya koymuşlardır. Algoritmanın optimizasyon işlemleri için öncelikle birden fazla blok boyutu içeren blok model, blokların tek bir boyutta olduğu modele çevrilmiştir. Daha sonra dönüştürülmüş bu modele ek olarak farklı kazı arını boyut aralıkları,

cevher fiyatları, metre küp başına madencilik maliyetleri ve kazı arını üretimine başlatma maliyeti algoritmada girdi parametresi olarak ele almaktadır.

Kazı arınının optimizasyonunda, öncelikle mevcut en küçük kazı arını, blok model boyunca hareket ettirilmekte ve olası her konumda bir değer hesaplanmaktadır. Daha sonra bu hesaplamalardan, pozitif değerli kazı arınlarının konumları ve gelirlerini içeren bir kazı arını listesi oluşturulmaktadır. Ardından bir sonraki en büyük kazı arını boyutuna geçilip aynı işlemler tekrarlanmaktadır. Bu işlemler tüm farklı kazı arını boyutları değerlendirilinceye kadar devam etmektedir. Buradan sonra oluşturulan listeden, en yüksek değerli kazı arınından başlaması gibi, farklı seçim ölçütleriyle maksimum karı verecek bir kazı arını düzeni seçilmektedir. Burada bir kazı arını seçildikten sonra bu arına dâhil olan bloklar, tekrar seçilmemek üzere kazı arını listesinden kaldırılmaktadır. Ardından listeden bir diğer mevcut en iyi kazı arını seçilmekte ve bu kazı arınına dâhil blokların işaretlenip işaretlenmediği, kazı arını listeden kaldırılıp kaldırılmadığı kontrol edilip nihai kazı arını tablosuna eklenmektedir. Son olarak görselleştirme aracıyla tüm kazı arınlarının nihai sınırının üç boyutlu modeli çıkarılmaktadır.

Bu algoritma, tek sabit bir kazı arını boyutu veya bir dizi kazı arını boyutu kullanarak optimizasyon işlemini gerçekleştirebilmektedir. Ayrıca en uygun kazı arını boyutunu bulup buna göre kazı arınlarının sınırını da oluşturabilmektedir. Maksimum Değerli Komşuluk Algoritması gibi üst üste örtüşen kazı arınları da oluşturmamaktadır. Ancak, yaklaşım kazı arınları kullanıcının tercih sırasına göre, örneğin kazı arını kâr değerlerinin azalacak sırada olduğu durumda seçilebilmektedir. Bu da kazı arını tasarımlarının tüm kombinasyonlarının hesaba katılmamasına neden olmaktadır.

Topal ve Sens (2010), kazı arını seçim sırasını kullanıcının tercihine bırakmasından dolayı oluşan dezavantajı gidermek için, önceki çalışmalarına (Sens ve Topal, 2009) yeni bir kısıt daha eklemiştir. Bir önceki çalışmada farklı kısıtlara göre kazı arınlarını seçmeden önce, olası her kazı arınının etrafında bir bürüm (envelope) oluşturmuşlar ve bu bürümlere ait ortalama bir değer hesaplamışlardır. Geliştirilmiş yeni çalışmada kazı arınlarını seçilirken, artık onun en yüksek ortalama

bürüm değerine sahip olup olmadığı da kontrol edilmiştir. Seçim esnasında ortalama bürüm değerinin kullanılmasında, algoritmanın optimum kazı arını kombinasyonu seçmesine yardımcı olması amaçlanmıştır.

### 1.2.6. Sandanayake vd. Sezgisel Yaklaşımı

Kazı arını sınırını üç boyutta optimize etmek amacıyla Sandanayake vd. (2015 a, 2015 b) tarafından sezgisel bir algoritma geliştirilmiştir. Bu algoritma fiziksel ve jeoteknik kısıtlamalar altında, kazı arını tasarımının ekonomik değerini en büyükle-yen tek bir çözüm bulmayı hedeflemektedir. Algoritmada ilk adım; blok modeli, eşit boyutlu bloklar içeren bir modele dönüştürmektedir. Daha sonra bu jeolojik model, verilen ekonomik parametreler ile bir ekonomik blok modele dönüştürülmektedir. Üçüncü adımda ekonomik blok model girdi olarak kullanılarak, istenilen kazı arını boyutlarında olası tüm kazı arınlarının seti oluşturulmakta ve bu kazı arınlarına ekonomik değer, öz kütle, tenör gibi özellikler atamaktadır. Daha sonra, olası tüm kazı arınları değerlendirilmekte ve negatif değerli kazı arınlarını hesaplamalardan çıkararak bir set pozitif değerli kazı arını oluşturmaktadır.

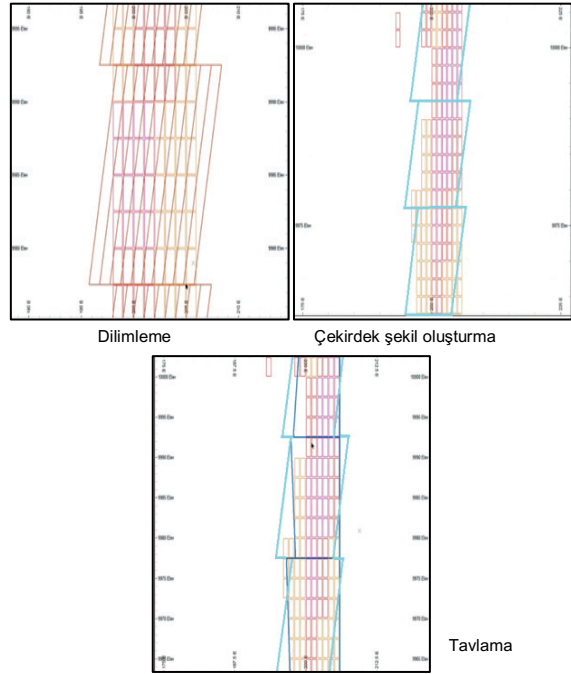
Algoritma bundan sonraki adımda pozitif değerli kazı arınlarının seti üzerinde, verilen maden senaryoları için kazı arınlarının üst üste örtüşmediği farklı çözümler üretmektedir. Son olarak olası çözümler arasından en yüksek ekonomik değerli olanı seçmekte ve bu seçimi görselleştirmektedir. Burada ele alınan maden senaryoları; değişken boyutlardaki kazı arınlarının, maden üretim katlarının, topukların tasarımını içermektedir. Bunlara ek olarak algoritma, optimizasyon işlemi tamamlandıktan sonra kazı arını şekillendirici olarak adlandırılan bir süreç ile nihai şekli düzenleyebilmektedir (Sandayaneke, 2014). Bu sezgisel yaklaşım, değişken kazı arını boyutlarını, topukları hesaba katarak veya katmayarak ele almakta, tek ve örtüşmeyen kazı arınları düzeni oluşturmaya çalışmaktadır. Ancak, en uygun çözümü bulmak için algoritmanın tüm olası tek kombinasyonları değerlendirmesi gerekmektedir. Değerlendirme geniş ölçekteki uygulamalarda önemli ölçüde bilgisayar gücü gerektirmekte olup, algoritmanın en uygun çözümleri daha geniş veri setlerinde bulmasını sınırlamaktadır (Erdoğan vd., 2017).

### 1.3. MSO (Mineable Shape Optimiser) Tasarım Aracı

Bu bölüme kadar bahsedilen kesin ve sezgisel yöntemlerin yanı sıra, DATAMINE yazılımının geliştirdiği MSO (Mineable Shape Optimiser) tasarım aracı da kazı arını sınırlarının optimize edilebilmesi üzerine çalışmalar yürütmektedir. İşletilebilir maden bölgelerinin optimizasyonunu yapan bu tasarım aracı, maden kaynağının ekonomik değer (veya tenör) ve yoğunluk değerlerini sağlayan bir blok modeli girdi olarak kullanmakta, ardından sunduğu farklı optimizasyon yöntemlerinden birini (sınır tenör değer optimizasyonu, ekonomik değer optimizasyonu vb.) bu model üzerinde uygulamaktadır. MSO tasarım aracı öncelikle blok modeli kullanarak birbirini takip eden kesitlerde, tavanda dört ve tabanda dört nokta ile tanımlanan dizgiler oluşturmakta ve bu dizgileri birbirine bağlayarak bir tel kafes şekli çıkarmaktadır. Bu şekil blok model boyunca, içerisinde işletilebilir cevher şekillerinin oluşturulacağı hacmi tanımlamakta ve taslak şekil olarak adlandırılmaktadır.

Taslak şekil oluşturulurken cevher kütlelerinin eğim ve doğrultu bilgilerini içeren yönlenme ayarları yapılmakta ve kabul edilen kat ve kesit aralığı (kazı arını yüksekliği ve genişliğini) tanımlanmaktadır. Ardından taslak şekil içerisinde kazı arınının yaklaşık boyutu, konumu ve temel şekli (çekirdek şekil - seed shape) kullanıcı tarafından ayarlanan bazı tasarım sınırlarına göre oluşturulmaktadır. Bu çekirdek şekil, cevher kütlelerinin bahsedilen eğim ve doğrultusu boyunca atanmış dilimler kullanılarak oluşturulmaktadır.

MSO sınır tenörün üzerinde, dilimlerin optimal birleşiminden çekirdek şekilleri oluşturmayı hedefler ancak bu şekiller oldukça basit ve yalnızca potansiyel kazı arınları ve topuklarını tanımlayabilmektedir. Bu yüzden çekirdek şekillere tavlama (annealing) olarak bilinen bir benzetim yöntemi uygulanarak, bu şekiller kazı ve topuk geometri sınırlarına uyan nihai kazı arını şekillerine dönüştürülmektedir. Burada sabit kazı arını yüksekliği ve kazı arını boyu dikkate alınarak köşe noktaları hareket ettirilmekte ve sınır tenör değerini yakalayan en büyük kazı arını şekli aranmaktadır. Şekil 5' de tipik bir dilimleme, çekirdek şekli oluşturma ve tavlama işlemleri örnek kesit üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 5. Dilimleme, çekirdek şekli oluşturma ve tavlama işlemlerine ait örnekler

Bu tasarım aracı tavan ve taban taşı eğimlerine, kazı arını genişliklerine, paralel kazı arınları arasındaki topuk kısıtları gibi birçok sınırlamanın tanımlanmasına izin veren oldukça detaylı bir optimizasyon işlemidir. Daha önemlisi bu optimizasyon aracı masif, dikey ve düşey yataklar için çözümler sağlayabilmektedir. Ancak yöntem maden planlama ve tasarım işlemlerinin en başında bir sınır tenör belirlenmesini gerektirir, bu durum algoritmanın kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu bağlamda MSO direk final kazı arını tasarımında kullanılmaktansa, maden tasarım işlemleri esnasında bir rehber olarak kullanılmalıdır (Wang ve Webber, 2012).

## 2. ÖRNEK BİR OPTİMİZASYON YÖNTEMİNİN UYGULAMASI

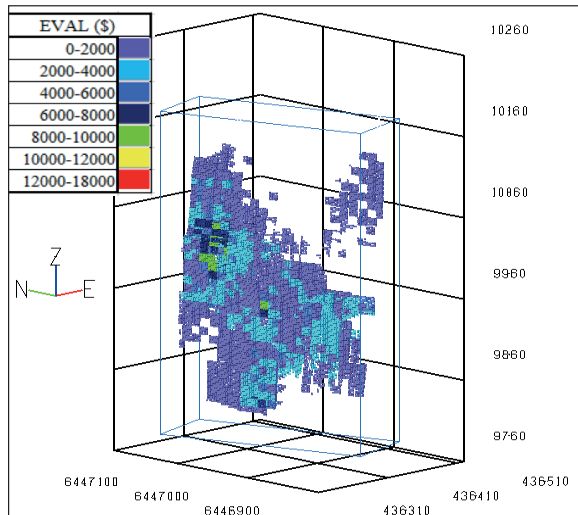
Önceki bölümlerde bahsedilen birçok algoritmadan Sens ve Topal (2009) tarafından geliştirilen sezgisel yaklaşım, Ara-Katlı Kazı yöntemi ile üretilen bir altın yatağının blok model verisi üzerinde uygulanmıştır. Bunun için 3.00 GHz ve 4.00 GB RAM ile çalışan bir Intel çift çekirdekli işlemci kullanılmıştır.

## 2.1. Çalışılan Blok Modelin Özellikleri

İncelenen blok modelde blokların tamamı aynı boyutta olmak üzere, sırasıyla X, Y ve Z yönünde  $1 \times 2,5 \times 2,5$  m' dir. Yeraltı madenlerinin optimizasyonları üzerine şimdiye kadar geliştirilen çalışmaların çoğu, yatağı oluşturan her cevherin tenör değerinden ziyade seçilen tek bir tenör değeri üzerinde çalışmaları yürütebilmektedir. Bu çalışma kapsamında cevher yatağını için oluşturulan her blok için, dört farklı metal tenör değerinin (altın, gümüş, çinko ve kurşun) tek bir tenör değeriyle ifade edildiği altın eşdeğer tenörü (EQUAU) hesaplanmıştır. Ardından, algoritmanın uygulanması için bu jeolojik blok model, ekonomik blok modele dönüştürülmüştür. Ekonomik blok modelin hesabı için EQUAU ve yürütülen maden projesinin ekonomik değerlerinden yararlanılmıştır. Oluşturulan ekonomik blok modelde, blokların ekonomik değerleri (EVAL) -1458,99 AUD\$ ile 17796,375 AUD\$ arasında değişiklik göstermektedir (Şekil 6).

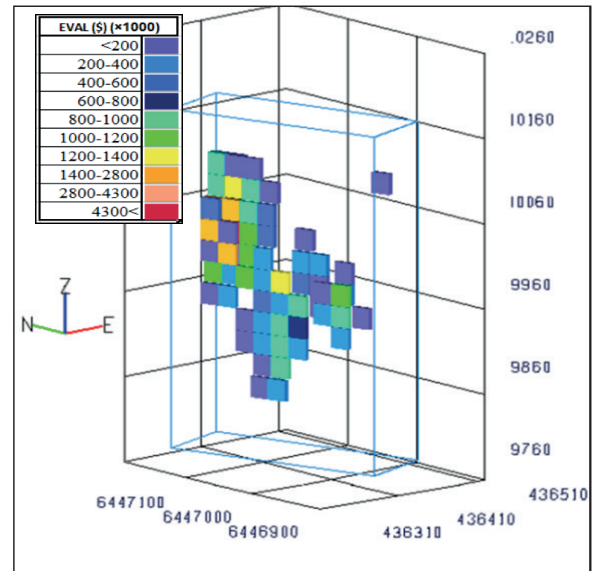
## 2.2. Sens ve Topal (2009) Sezgisel yaklaşımının uygulanması

Sens ve Topal (2009) sezgisel yaklaşımı optimizasyon işlemlerine farklı boyuttaki blokların tek bir boyuta dönüştürülmesi süreciyle başlasa da, incelenen blok model zaten düzenli boyuttaki bloklardan oluştuğundan bu adım atlanmış ve optimizasyonda yatağın ekonomik blok modeli kullanılmıştır. Ardından en önemli girdi parametresi



Şekil 6. Ekonomik değeri 0' dan büyük olan blokların gösterildiği üç boyutlu ekonomik blok model

olarak X, Y ve Z yönünde sırayla  $6 \text{ m} \times 20 \text{ m} \times 25 \text{ m}$  olmak üzere sabit kazı arını boyutları ele alınmıştır. Optimizasyon esnasında bu kazı arını blok model boyunca hareket ettirilmiş ve pozitif değerli kazı arınlarının konumları ve gelirlerini içeren bir kazı arını listesi oluşturulmuştur. Daha sonra bu listeden kazı arınları, kâr değerlerinin azalacağı bir sırada seçilmiş ve sonuçlar Minesight yazılımı aracılığı ile görselleştirilmiştir. Yaklaşımın üç boyutlu çıktısı Şekil 7' de, kazı arınlarının ekonomik değerleri ile birlikte görülebilmektedir. Bunun yanında algoritma, 66 noktaya kazı arını yerleştirmenin (toplam 447 817 tonluk bir bölge) uygun olacağı sonucuna varmıştır. Ayrıca optimizasyon işlemlerini 10 saniyede tamamlamış ve belirlediği kazı arını düzeninden elde edilecek karı 43 666 673 AUD olarak hesaplamıştır.



Şekil 7. Sens ve Topal yaklaşımı sonuçlarının, kazı arınlarının ekonomik değerleri ile birlikte üç boyutlu görüntüsü

Algoritma verilen girdi parametreleri ile en ekonomik olduğunu düşündüğü bölgenin etrafında bir sınır oluşturmaya çalışırken sezgisel yöntemlerden yararlanmaktadır. Ayrıca, yaklaşımın nihai sınırı oluşturmak için kazı arınlarını kullanıcının tercih sırasına göre seçmesi, sonuçların optimum olduğunu söylemeye engel olmaktadır. Bunun yanında, algoritma pratik madencilik kısıtlarından yalnızca farklı kazı arını boyutlarını tanımlayabilmekte, diğer bir çok parametreyi hesaba katamamaktadır (Erdoğan, G., 2017).

### 3. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yeraltı maden tasarımlarının günümüzde genellikle planlama mühendislerin tecrübelerine ve yargılarına dayanan klasik yöntemlerle yürütüldüğü bilinmektedir. Bu yöntemler, sonuçlarına uzun bir deneme yanılma sürecinin ardından ve çoğunlukla tüm koşulları dikkate alamadan ulaşabilmektedir. Bu dezavantajların önüne geçmek için de optimizasyon yöntemlerine ve yazılımlarına olan talep giderek artmaktadır. Bu çalışmada, yeni yeni dikkat çekmeye başlayan yeraltı maden planlama ve tasarlama süreciyle ilgili şuna kadar yapılan çalışmalardan kısaca bahsedilip, kazı arını sınırı optimizasyonu yöntemleri kesin ve sezgisel olmak üzere iki kategoride toplanarak, detaylı bir şekilde anlatılmıştır.

Burada kesin yöntemlerin çözümlerinin optimal olduğu söylenebilir de, bunların genellikle üç boyutlu problemlerde başarısız kaldığı görülmektedir. Öte yandan sezgisel yöntemler problemleri üç boyutta ele alabilmekte; ancak sonuçları genellikle optimal olmamaktadır. Bu yüzden, üç boyutlu kazı arını sınırı optimizasyonunda kazı arını boyut değişkenliğini, topuk ve katların tasarımını tanımlayabilen; ayrıca tavan ve taban taşı eğimi, cevher doğrultu ve dalımı (eğimini), kazı arını yüzeylerindeki seyrelme kısıtları gibi birçok madencilik kısıtını aynı anda ele alabilen kesin bir algoritmaya (aynı zamanda bir yazılıma) olan ihtiyaç halen devam etmektedir. İlerleyen yıllarda bu konuda yapılacak optimizasyon çalışmalarının, açık ocak madenciliğinde elde edilebilmiş optimum sonuçları yakalayabilmesi hedeflenmelidir.

Bu çalışmanın ikinci kısmında Sens ve Topal (2009) sezgisel yaklaşımının bir maden verisi üzerine uygulanması gösterilmektedir. Bahsedilen yaklaşım, üst üste örtüşmeyen ekonomik bir kazı arını seti oluşturabilmiştir; ancak optimizasyon esnasında birçok madencilik kısıtını dikkate almadığından ve kazı arının düzenin seçimini kullanıcının tercih sırasına bıraktığından, sonuçların optimum olmadığı ortaya konmuştur. Bundan sonraki çalışmalarda, şunda her biri ayrı ayrı optimize edilmeye çalışılan ancak birbiri üzerinde etkisi olan kazı arını sınırının optimizasyonu, üretimin planlanması optimizasyonu ve hazırlık işlemlerinin optimizasyonu entegre edilebilmelidir. Entegre edilmiş bir optimizasyonda, sonuçların optimuma daha yakın olacağı düşünülmektedir.

Nitekim Little ve arkadaşlarının (2013) kazı arını sınırı ve üretimin planlanmasını optimizasyonları bir arada düşündükleri çalışmada daha ekonomik sonuçlar elde edildiği gözlenmiştir.

Bunların yanında ülkemizde yeraltı üretim yöntemlerine optimizasyon çalışmalarının uygulanması ve algoritmaların geliştirilmesi, doğal kaynakların etkin şekilde kullanılmasına ve madencilik sırasında ortaya çıkan maliyetlerin azaltılmasına büyük ölçüde katkı sağlayacaktır.

### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 201415A107 numaralı proje ile desteklenmiştir.

### KAYNAKLAR

Alford, C., 1995. Optimisation in Underground Mine Design, 25th Application of Computers and Operations Research in The Mineral Industry, The Australian Institute of Mining and Metallurgy, pp. 213-218.

Ataee-Pour, M., 2000. A Heuristic Algorithm to Optimize Stope Boundaries, PhD thesis, University of Wollongong, Australia, pp. (2) 24-60, (3) 18-36.

Ataee-Pour, M., 2005. A Critical Survey of the Existing Stope Layout Optimization Techniques, Journal of Mining Science, 41(5):447-466.

Bai, X., Marcotte, D., Simon, R., 2013. Underground Stope Optimization with Network Flow Method, Computer and Geoscience, (52), pp. 361-371.

Brazil, M., Thomas, D.A., Weng, J.F., 1998. Gradient-Constrained Minimal Steiner Trees, DIMACS: Series in Discrete Mathematics and Theoretical Computer Science, 40: 23-38.

Brazil, M., Rubinstein, J. H., Thomas, D. A., Weng J. F., Wormald, N. C., 2001. Gradient-Constrained Minimum Networks. I. Fundamentals, Journal of Global Optimization, 21 (2):139-155.

Brazil, M., Lee D.H., Rubinstein, J. H., Thomas, D.A., Weng, J.F., , 2002. Optimisation in the Design of Underground Mine Access, The Transactions of the South African Institute of Electrical Engineers, 93(2): 97-103.

- Brazil, M., Thomas, D.A., Weng, J.F., Lee, D.H., Rubinstein, J.H., 2005. Cost Optimization for Underground Mining Networks, *Optimization and Engineering*, 6(2): 241–256.
- Brazil, M., Thomas, D.A., 2007. Network Optimisation for the Design of Underground Mines, *Networks*, 49: 40–50.
- Carlyle, M., Eaves, 2001. Underground Planning at Stillwater Mining Company, *Interfaces*, 31(4): 50-60.
- Cawrse, I, 2001. Multiple Pass Floating Stope Process, 4th Biennial Strategic Mine Planning Conference, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, pp. 87-94.
- Cawrse, I., 2007. Multiple Pass Floating Stope Process, Strategic Mine Planning Conference, Perth, Australia, pp. 87–94.
- Cheimanoff, N. M., Deliac, E. P., Mallet, J. L., 1989. GEOCAD : An Alternative CAD and Artificial Intelligence Tool that Helps Moving From Geological Resources to Mineable Reserves, 21st Application of Computers and Operations Research in the Mineral Industry : 21st International APCOM Symposium, pp. 471-478.
- Deraisme, J., De Fouquet, C., Fraisse, H, 1984. Geostatistical Orebody Model for Computer Optimization of Profits from Different Underground Mining Methods, 18th APCOM Symposium London, England, pp. 583-590.
- Erdoğan, G., 2017. Yeraltı Ocaklarında Bilgisayar Destekli Maden Tasarımı ve Kazı Arınlarının Optimizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi.
- Erdogan, G., Cigla, M., Topal, E., Yavuz, M., 2017. Implementation and Comparison of Four Stope Boundary Optimisation Algorithms in an Existing Underground Mine, *International Journal of Mining, Reclamation and Environment* 31 (6), 389-403
- Kuchta M., Newman, A., Topal, E, 2004. Implementing a Production Schedule at LKAB's Kiruna Mine, *Interfaces*, 34(2): 124-134.
- Lee, D. H., 1989. Industrial Case Studies of Steiner Trees, NATO Advanced Research Workshop on Topological Network Design, Denmark.
- Little J., 2007. A New Approach to Using Mixed-Integer Programming for Scheduling Optimisation in Sublevel Stope Mining, Bachelor thesis, University of Queensland, Brisbane.
- Little J., Knights P., Topal E., 2013. Integrated Optimization of Underground Mine Design and Scheduling, *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 113, pp. 775–785.
- Nehring, M., Topal E., 2006. Production Schedule Optimisation in Underground Hard Rock Mining Using Mixed Integer Programming, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Project Evaluation, Melbourne, Australia, pp. 169-175
- Nehring, M., Topal, E., Kizil, M., Knights, P., 2012. Integrated Short- and Medium-Term Underground Mine Production Scheduling, *The Journal Of The Southern African Institute Of Mining And Metallurgy*, 112, pp 365-378.
- O'Sullivan D., Newman A., 2014. Optimization-based Heuristics for Underground Mine Scheduling, *European Journal of Operational Research*, 241, pp. 248–259.
- Ovanic, J., Young, D. S., 1995. Economic Optimization of Stope Geometry using Separable Programming with Special Branch and Bound Techniques, Third Canadian Conference on Computer Applications in the Mineral Industry, McGill University, Montreal, pp. 129-35.
- Riddle, JM., 1977. A Dynamic Programming Solution of a Block Caving Mine Layout, *Proceedings The 14th APCOM Symposium*, Society of Mining Engineers-American Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum Engineers, New York, pp. 767-780.
- Sandanayake, D., 2014. Stope Boundary Optimization in Underground Mining Based on a Heuristic Approach, PhD Thesis, Curtin University.
- Sandanayake D, Topal E, Asad M., 2015a. Designing an Optimal Stope Layout for Underground Mining Based on a Heuristic Algorithm, *International Journal of Mining Science and Technology* 25, pp. 767–772.
- Sandanayake D, Topal E, Asad M., 2015b. A Heuristic Approach to Optimal Design of an Underground Mine Stope Layout, *Applied Soft Computing*, 30, pp. 595–603.



Serra, J., 1982. *Image Analysis and Mathematical Morphology*, Academic Press, New York.

Sens, J., Topal, E., 2009. A New Algorithm for Stope Boundary Optimisation, Ausimm New Leaders Conference, 2009(4), pp. 25-28.

Topal E., 2003. *Advanced Underground Mine Scheduling Using Mixed Integer Programming*, PhD thesis, Colorado School of Mines.

Topal, E., Sens, J., 2010. A New Algorithm for Stope Boundary Optimization, *Journal of Coal Science & Engineering*, 16 (2), pp. 113-119.

Trout L.P., 1995, *Underground Mine Production*

*Scheduling Using Mixed Integer Programming*, Proceedings in the 25th International APCOM Symposium, The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Melbourne, pp. 395-400.

Wang, H., Webber, T., 2012. An Innovation of Practical Underground Stope Design Optimization and Cut-off Grade Calculation, SME Annual Meeting, WA.

Winkler, B., 1996. Using MILP to Optimize Period Fix Costs in Complex Mine Sequencing and Scheduling Problems, APCOM Symposium, Pennsylvania State University, pp. 441–446.



Orijinal Araştırma / Original Research

## ILGIN KÖMÜRLERİNİN TERMOGRAVİMETRİK ANALİZ YÖNTEMİ İLE GAZLAŞMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

INVESTIGATION OF GASIFICATION CHARACTERISTICS OF ILGIN COALS BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS METHOD

İbrahim Çınar<sup>a,\*</sup>, Mustafa Altun<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, KONYA

**Geliş Tarihi / Received** : 09 Şubat / February 2018

**Kabul Tarihi / Accepted** : 20 Nisan / April 2018

### Anahtar Sözcükler:

Kömür,  
Kömür gazlaştırma,  
Kömür gazlaşma hızı,  
Termogravimetrik analiz.

### Keywords:

Coal,  
Coal gasification,  
Coal gasification rate,  
Thermogravimetric analysis.

### ÖZ

Kömür oluşumu itibarıyla heterojen bir yapıya sahiptir. Bundan dolayı kömürün gazlaşmasını etkileyen birçok etken vardır. Isıl analiz kömürün gazlaşma özelliklerinin belirlenmesinde ve bu etkenlerin kömürün gazlaşma özellikleri üzerindeki etkilerinin incelenmesinde en iyi yöntemlerden birisidir. Bu çalışmada Ilgın kömürlerinden alınan numunelerle belirlenen sıcaklıklarda dönüşüm süreleri ve gazlaşma hızları termogravimetrik analiz yöntemiyle belirlenmiş sıcaklığın bu faktörler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Ilgın kömürleri 700°C, 750°C, 800°C ve 850°C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> atmosferinde termogravimetrik analiz cihazı kullanılarak gazlaştırılmış dönüşüm oranları ve gazlaşma hızları incelenmiş ve numuneler arasında karşılaştırmalar yapılmıştır. Ilgın kömürünün 800°C sıcaklıkta diğer sıcaklıklara göre daha kısa sürede dönüşümünün tamamlandığı görülmüştür.

### ABSTRACT

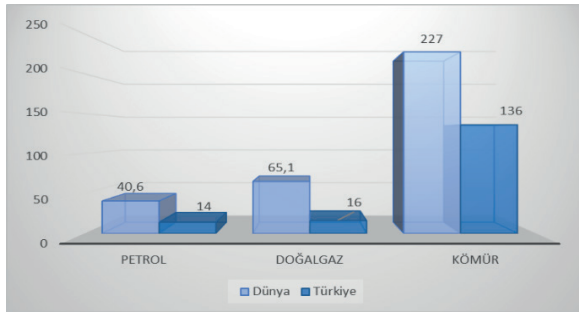
Coal formation has a heterogeneous structure. Therefore, there are many factors affecting the coal gasification. Thermal analysis in determining the properties of the coal gasification and the effects on characteristics of the coal gasification these factors is one of the best procedure for the evaluation. In this study, the transformation times and gasification rates of the samples taken from the Ilgın coal were determined by thermogravimetric analysis and the effects of temperature on these factors were investigated. Conversion time and gasification rates of Ilgın coals were investigated using thermogravimetric analyzer at 700°C, 750°C, 800°C and 850°C in CO<sub>2</sub> atmosphere and comparisons were made between samples. It was observed that the conversion time of the Ilgın coal at 800°C was shorter than the other temperatures.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: icinar@selcuk.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-3814-7273>

\*\* altunm@selcuk.edu.tr

## GİRİŞ

Fosil yakıtlar içerisinde dünya petrol kaynaklarının, bu yüzyılın ortalarında tükeneceği öngörülmektedir. Bir diğer fosil yakıt olan kömür rezervleri ise petrol rezervlerine göre çok daha uzun ömürlü olduğu anlaşılmaktadır (Şekil 1). Kömür; dünyada gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelerde büyük rezervler halinde bulunduğu için, ucuz olması ve fiyatlarında diğer fosil yakıtlar gibi istikrarsızlık olmadığından, ülkelerin enerji üretiminde yer alan enerji kaynakları arasında önemini korumaktadır.



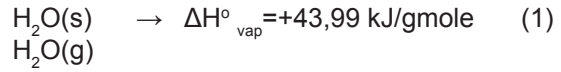
Şekil 1. Fosil rezervlerin ömrü (Kömür Çalışma Grubu, 2007)

Kömürün düşük maliyeti ve geniş kömür rezervlerinin sağlamış olduğu avantajlar ile ekonomik gelişmeye katkısının uzun süreli olacağı öngörülmektedir. Fakat kömürden enerji üretimi sırasında doğanın olumsuz yönde etkilenmesi bu alandaki en büyük sorun teşkil eden konulardandır. Geleneksel enerji üretim yöntemleriyle kömürden enerji üretimi sırasında çevreye salınan sülfür ve azot oksit gazları asit yağmurlarına, karbondioksit iklim değişikliğine, yanma sonucu kalan artıklar ise atık depolama sorunlarına neden olmaktadır. Bu sorunları ortadan kaldırmak veya bu sorunların etkisini azaltmak için temiz kömür teknolojileri alanında yoğun çalışmalar yapılmaktadır. Bu çalışmalardan birisi de kömür gazlaştırma alanındaki çalışmalardır ve kömür gazlaştırma çalışmaları temiz kömür teknolojileri alanında ilk sırada yer alan çalışmalardandır (Aranda vd., 2016, Jayaraman vd., 2015, Hou vd., 2012).

## 1. KÖMÜR GAZLAŞTIRMA YÖNTEMLERİ

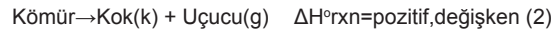
Kömür gazlaştırma; kömürün doğrudan yakılması yerine, termokimyasal bir yöntemle, CO, H<sub>2</sub> ve CH<sub>4</sub> gibi gaz bileşenlerine dönüştürülme işlemidir.

Kömür gazlaştırma süreci, kömürün gazlaştırıcıya girip, içeriğindeki nemin buharlaşması ile başlar (Eşitlik 1).



Bu safha kimyasal reaksiyonları tanımlamak için kullanılacak formatta yazılmıştır. Suyun buharlaşması, özellikle yüksek nemli, düşük dereceli kömür gazlaştırıldığında veya kömür su ile birlikte reaktöre beslendiğinde tüm gazlaştırma termodinamiği üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Bitümlü kömürlerde ise kuru besleme gazlaştırıcıyla gazlaştırıldıklarında, kömürdeki suyun buharlaşmasının gazlaştırma termodinamiği üzerinde etkisi düşük dereceli kömürlere nispeten daha azdır (Bell vd., 2011).

Buharlaşmadan sonraki adım piroliz safhasıdır. Eşitlik (2)'de karmaşık ve değişken bir reaksiyon serisinin basit hali verilmiştir.



320°C'den yüksek sıcaklıklarda, karbon-karbon bağları ve karbon-oksijen, nitrojen, sülfür veya organik bileşiklerin yapısı bozulur. Reaksiyonun başlangıcında kararsız moleküler yapılar oluşur. Bu yapılar daha sonra pirolizleşebilir veya daha kararlı bileşikler oluşturmak için reaksiyona girerler. Ortam soğutulduğunda, gazlar, kömür katranı şeklindeki sıvılar veya is şeklindeki katılardan meydana gelen pirolitik ürünler oluşacaktır (Bell vd., 2011).

Gazlaştırma sürecinde, yakıtın piroliz ve gazlaşma özelliklerini anlamak; reaktör performansını tahmin etmek ve pilot tesisleri optimize etmekte yararlıdır. Bu yüzden pilot ölçekli çalışmalar yapılmadan önce yakıtların termogravimetri davranışları incelenir.

Saha vd. (2013), yüksek kül içeren Hindistan linyitinin özelliklerinin ve operasyonel koşulların 900 ve 1000°C sıcaklık aralığında gazlaşma reaktivitesi üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Piroliz aşamasında sıcaklığın artması kömür reaktivitesinin azalmasına neden olmuştur. Gazlaşma sıcaklığının artması ise kömür yüzey alanını arttırdığını, buna bağlı olarak kömür reaktivitesini de arttırdığını gözlemlemişlerdir.

Huo vd. (2014), testere tozu ve pirinç samanından üretilmiş iki biyokütle çarı, Neimeng linyiti, Shenfu bitümlü kömürü and Zunyi antrasiti ve Sinopec Shanghai Gaoqiao şirketinin petrokoklarının CO<sub>2</sub> gazlaştırma kinetiklerini TGA ile incelemiştir. Çalışmanın sonunda, nispeten daha düşük boyutlu car parçacıklarının (<46 µm) daha yüksek reaktiviteye sahip olduğu sonucuna varılmıştır.

Zuo vd. (2015), TGA ile 1:3, 1:1, ve 3:1 oranlarında karıştırılmış biyokütle çarı ile kömür çarınının 900, 950 ve 1000°C sıcaklıklarda CO<sub>2</sub> atmosferinde gazlaşma özelliklerini incelemiştir. Rastgele gözenek modeli kullanılarak belirlenen biyokütle çarınının ve kömür çarınının gazlaştırma aktivasyon enerjisi sırasıyla 126,7 kJ/mol ve 210,2 kJ/mol olarak bulunmuştur.

Wang vd. (2015), yeni tasarlanmış bir kuvarz tüp reaktöründe düşük miktarda oksijen varlığında ve oksijen yokluğunda, buhar miktarının Çin Shengli kahverengi kömürünün gazlaştırma davranışına etkilerini araştırmışlardır. Buhar yoğunluğundaki değişimin reaksiyon sıcaklıklarına ve oksijenin varlığına bağlı olarak kömür dönüşümünde önemli bir etkisi olduğunu gözlemlemiştir.

Jayaraman ve Gokalp (2015), 60, 800 µm ve 3 mm boyutlarındaki yüksek küllü Hindistan ve Türk kömürlerinin 850, 900 ve 950°C sıcaklıklarında TGA ve MS cihazlarıyla gazlaşma davranışlarını ve değişik reaksiyon bölgelerindeki uçucuların oluşumunu incelemiştir. 750°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda kömür parçacıkları buharla reaksiyona girmeye başlayıp CO<sub>2</sub>, CO ve H<sub>2</sub> ürettiğini ve 950°C civarında gazlaştırma reaksiyonlarının tamamlandığını gözlemlemiştir. Yüksek sıcaklıklarda tane boyutunun etkisinin çok fazla olmadığını belirtmişlerdir.

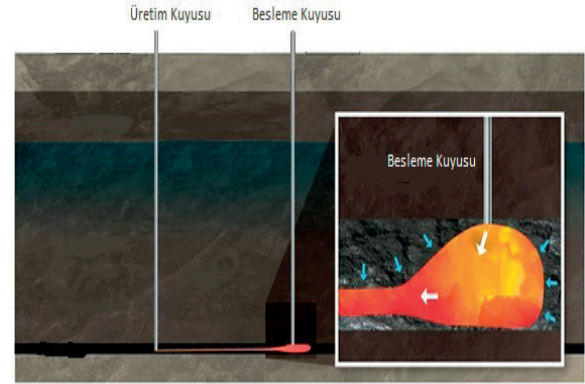
Kömür gazlaştırma yöntemlerini; kömürü yer yüzeyine çıkarmadan bulunmuş olduğu kaynaktan yani yerinde gazlaştırma ve yerüstüne çıkartılan kömürü özel dizayn edilmiş gazlaştırıcılarda gazlaştırma olarak ikiye ayırabiliriz.

### 1.1. Yeraltı kömür gazlaştırma yöntemleri

1800'lü yıllarda William Siemens ve Dimitri Mendeleev tarafından kömürü yeraltında gazlaştırma önerileri ileri sürülmüştür. 1930'larda Sovyetler Birliği'nde yoğun araştırma ve geliştirme çalışmaları yapılmıştır. 1960'larda Sovyetler Birliği 5 adet aktif yer altı kömür gazlaştırma tesisine sahiptir.

Yeraltı kömür gazlaştırma girişimleri 1960'lar da Amerika'da, 1980'lerde Çin'de ve 1990'larda Avustralya Yeni Zelanda ve Avrupa'da başladı (Burton vd., 2007; Shafirovich ve Varma, 2009).

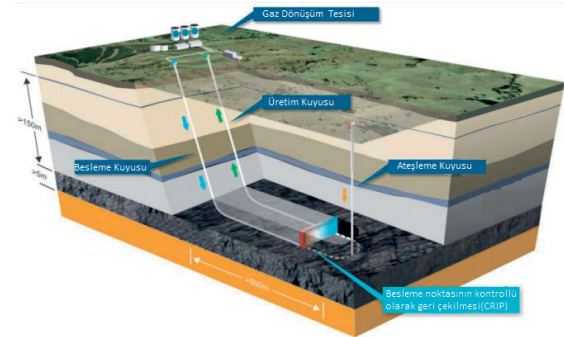
Bağlantılı dikey kuyu yöntemi ile kömür dikey kuyulardan birinden ateşlenir ve diğer kuyudan hava gönderilerek yanma cephesinin havaya doğru hareket etmesi sağlanır (geri yanma). Şekil 2'de ateşlemeden sonra gazlaştırmanın gerçekleştiği temsili resim verilmiştir.



Şekil 2. Bağlantılı dikey kuyu yöntemi ile gazlaştırma

Bu yöntem genellikle sıg ve geçirgenliği yüksek kömür damarlarına uygulanmaktadır. Özbekistan, Güney Afrika, Çin ve Yeni Zelanda'daki projelerde bu yöntem kullanılmıştır (Blinderman vd., 2008; Mostade, 2011).

Besleme noktasının kontrollü olarak geri çekilmesi yöntemi ile, yönlü damar delme yöntemi kullanılarak yatay kömür damarı boyunca açılan kuyunun sonunda başlatılır. Bu yöntemde enjeksiyon noktasının konumu hassas bir şekilde kontrol edilebilir ve kömür damarı boyunca geriye çekilebilir. Şekil 3'de besleme noktasının kontrollü olarak geri çekilmesi gösterilmiştir.



Şekil 3. Besleme noktasının kontrollü olarak geri çekilmesi yöntemi (CarbonEnergy, 2014)

## 1.2. Kömürün yerüstünde gazlaştırılması

Kömür, yeraltından yer yüzeyine çıkartıldıktan sonra özel dizayn edilmiş gazlaştırıcılarda gazlaştırılabilir. Bu gazlaştırma sistemlerini kömür özelliklerine göre değerlendirirsek endüstride yaygın olarak kullanılan:

- Sabit yataklı kömür gazlaştırma
- Akışkan yataklı kömür gazlaştırma
- Sürüklemeli yataklı gazlaştırma sistemleri olarak üç şekilde yapılabilmektedir (Tarakçıoğlu, 2015; Phillips, 2006).

## 2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada; tüvenan olarak ocaktan alınan kömür numuneleri kırıcı ve değirmende boyut küçültme işlemine tabi tutulduktan sonra elde edilen -212 mikron boyutundaki numunelerin farklı deney koşullarında, termogravimetrik analiz cihazı ile CO<sub>2</sub> gazı atmosferi ortamında gazlaşma özellikleri incelenmiştir. Numuneler üzerinde yapılan CO<sub>2</sub> gazlaştırma deneylerinde, 100°C/dk sabit ısıtma hızıyla son sıcaklık olan 700, 750, 800, 850°C'ye kadar ısıtılmıştır. Son sıcaklık değerlerine ulaşan numuneler bu sıcaklıklarda izotermal koşullarda CO<sub>2</sub> atmosferi altında 60 dakikalık süreç boyunca gazlaşma özellikleri incelenmeye çalışılmıştır (Altun, 2017).

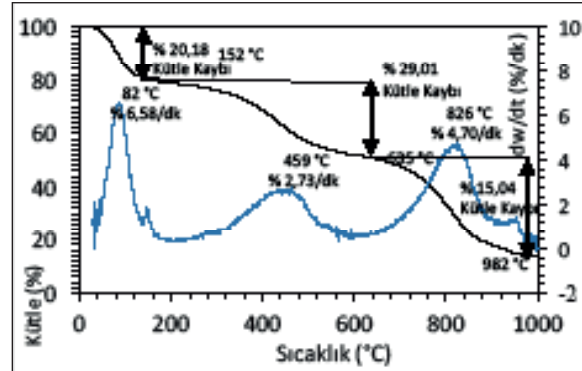
Kömür dönüşüm proseslerinin daha iyi anlaşılabilmesi için kömürün kalorisi ve kısa analiz sonuçlarından elde edilebilen uçucu madde miktarı, bünyesindeki sabit karbon, kül ve nem içerik değerleri tespit edilmiş ve Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Ilgın kömürü (tüvenan) kısa analiz ve ısıl değerleri

	Nem (%)	Uçucu Madde (%)	Sabit Karbon (%)	Kül Miktarı (%)	Isıl Değer ((cal/g
Ilgın	32,56	31,45	14,62	21,37	3034

Ilgın kömürünün CO<sub>2</sub> atmosferinde 25°C'den 1000°C'ye kadar olan tepkime bölgeleri, tepkime bölgelerindeki kütle kayıpları, maksimum kütle kayıp oranları, pik sıcaklıkları TG/DTG eğrileri oluşturularak belirlenmiştir. TG eğrisindeki

eğim değişiklikleri, DTG eğrisinde oluşan piklerle uyumlu olduğu ve birbirini desteklediği gözlemlenmiştir (Şekil 4).



Şekil 4. Ilgın kömürünün CO<sub>2</sub> atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 25°C'den 1000°C'ye kadar olan TG/DTG eğrileri

Ilgın kömürü için çizilen TG/DTG eğrilerinden şu sonuçlar çıkartılmıştır; birinci bölgede %20,18'lik ilk kütle kaybı gerçekleşmiştir. Bu bölgedeki kütle kaybı, nem miktarı ve uçucu madde miktarının bir kısmını teşkil etmektedir. DTG eğrisinde 138°C ile 162°C sıcaklık aralığında gerçekleşen pik noktası nem kaybının bitiş bölgesi ile uçucu maddelerin kömürün yapısından uzaklaşmaya başladığı bölgenin kesişme alanlarıdır. Bu kesişme bölgedeki kütle kayıp miktarı çok az olduğundan ve reaksiyon bölgeleri arasında zaman gecikmesi olmadığı için buradaki kütle kayıp miktarı birinci bölgede değerlendirilmiştir. Birinci bölgede maksimum kütle kayıp oranı %6,58/dk olarak 82°C sıcaklıkta gerçekleşmiş ve 82°C'lik sıcaklık bu bölgenin pik sıcaklığı olarak belirlenmiştir. 152°C ile 635°C sıcaklık aralığında yer alan ikinci bölgede ise uçucu maddeler kömürden uzaklaşmış %29,01'lik kütle kaybı meydana gelmiştir. Birinci bölgede maksimum kütle kayıp oranı %6,58/dk iken ikinci bölgede maksimum kütle kayıp oranının % 2,73/dk değerine düştüğü ve pik sıcaklığının 439°C olduğu tespit edilmiştir. 635°C ile 982°C sıcaklık aralığında yer alan üçüncü bölgede ise kömürün yapısındaki karbonların gazlaşma reaksiyonlarının gerçekleştiği bölge olarak tayin edilmiştir. Bu bölgede %15,04'lük kütle kaybı gözlenmiş, maksimum kütle kayıp oranı %4,70 ve pik sıcaklığı 826°C olarak tespit edilmiştir.

Kömür gazlaştırma sırasında elde edilen sonuçların tek bir aşamada değerlendirilmesi karışık

ve anlam açısından olumsuz sonuçlara neden olacaktır. Bu durumundan dolayı ve deneysel koşulların gerçekçi bir şekilde karşılaştırılıp değerlendirilebilmesi için karbon dönüşüm oranı (Eşitlik 3) ve dönüşüm hızı (Eşitlik 4) her bir deney için hesaplanmıştır.

Karbon dönüşüm oranı:

$$X = \frac{W_i W_t}{W_s W_t} \quad (3)$$

= Karbon dönüşüm oranı

$W_i$  = Piroлиз sonrası, gazlaşma başlangıcındaki numune ağırlığı

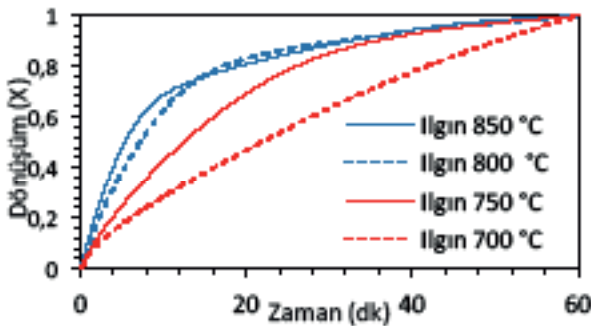
$W_t$  = Numunenin t anındaki ağırlığı

$W_s$  = Gazlaşma aşamasından sonra kalan ağırlık

Dönüşüm hızı (Gazlaşma hızı):

$$r = \frac{dX}{dt} \quad (4)$$

TGA cihazıyla Ilgın kömürü,  $CO_2$  atmosferinde  $100^\circ C/dk$  ısıtma hızıyla  $25^\circ C$ 'den  $700^\circ C$ ,  $750^\circ C$ ,  $800^\circ C$  ve  $850^\circ C$ 'ye kadar ısıtıldıktan sonra bu sabit sıcaklıklarda ayrı ayrı yapılan deneylerle 60 dakikalık süre zarfında meydana gelen gazlaşma özellikleri incelenmiştir. Elde edilen veriler aracılığıyla dönüşüm grafikleri oluşturulmuş ve numunelerin %50 ve %80'inin dönüşümlerinin tamamlanma süreleri her bir sıcaklık için ayrı ayrı belirlenip karşılaştırmaları yapılmıştır. Şekil 5'de Ilgın kömürüne ait 4 farklı sıcaklıktaki dönüşüm-zaman eğrileri tek bir grafikte karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

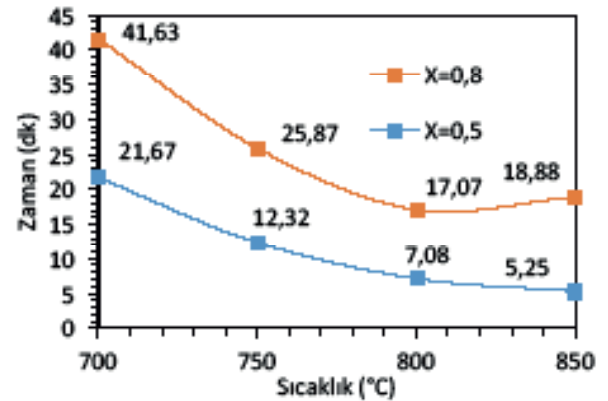


Şekil 5. Ilgın kömürünün farklı sıcaklıklardaki zamana bağlı dönüşüm oranları

%80 dönüşüm oranından sonra özellikle  $750^\circ C$ ,  $800^\circ C$  ve  $850^\circ C$  sıcaklıktaki dönüşüm

oranlarının birbirlerine yakın değerlerde olduğu gözlemlenmiş ve bu durum değerlendirilmeye alınmamıştır. Çünkü daha yüksek dönüşümde, daha hafif kömür numunelerindeki ölçüm belirsizliğinin artmasından dolayı parametre değerlendirilmesinde diğer araştırmacılar tarafından uygulanan  $0 \leq X \leq 0,8$  arasındaki reaksiyon verileri oranı kullanılmıştır (Zou vd., 2007; Malekshahian ve Hill, 2011).

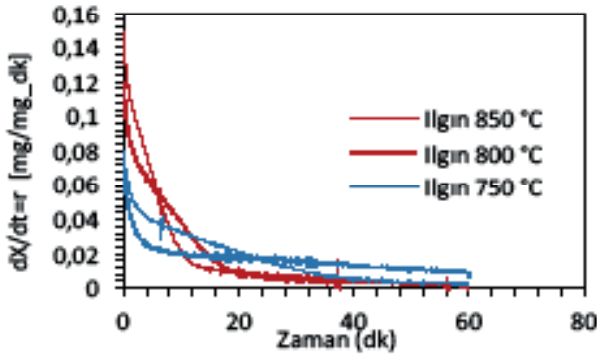
Şekil 6'da Ilgın kömürünün 4 farklı sıcaklıktaki %50 ve %80 dönüşümün tamamlandığı süreler verilmiştir.  $700^\circ C$  sıcaklıktaki %50 dönüşüm 21,67 dakikada tamamlanırken  $750^\circ C$  sıcaklıkta bu sürenin 12,32 dakika,  $800^\circ C$  sıcaklıkta 7,08 dakika ve  $850^\circ C$  sıcaklıkta 5,25 dakika olduğu, sıcaklık arttıkça sürenin azaldığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde  $700^\circ C$  sıcaklıktaki %80 dönüşüm 41,63 dakikada tamamlanırken  $750^\circ C$  sıcaklıkta bu sürenin 25,87 dakika,  $800^\circ C$  sıcaklıkta 17,07 dakika ve  $850^\circ C$  sıcaklıkta 18,88 dakika olduğu,  $850^\circ C$ 'ye kadar sıcaklık arttıkça sürenin azaldığı gözlemlenmiştir.



Şekil 6. Ilgın kömürünün 4 farklı sıcaklıktaki %50 ve %80 dönüşümlerinin tamamlanmış olduğu süreler

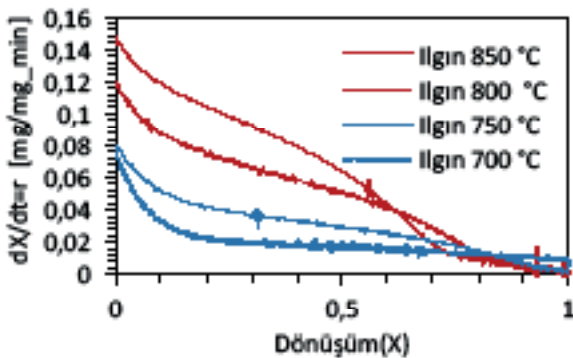
Şekil 7'de Ilgın kömürüne ait 4 farklı sıcaklıktaki zamana bağlı gazlaşma hızı ( $r=dX/dt$ ) grafiği verilmiştir. Bu grafikten  $850^\circ C$  sıcaklıktaki en yüksek gazlaşma hızının  $0,1478 \text{ mg/mg\_dk}$ ,  $800^\circ C$  sıcaklıkta  $0,1179 \text{ mg/mg\_dk}$ ,  $750^\circ C$  sıcaklıkta  $0,0763 \text{ mg/mg\_dk}$ ,  $700^\circ C$  sıcaklıkta  $0,0753 \text{ mg/mg\_dk}$  oldukları ve en yüksek gazlaşma hızlarının  $t=0$  anında gözlemlendiği ve bu gazlaşma hızlarının sıcaklık arttıkça arttığı görülmüştür. Daha sonra  $850^\circ C$  sıcaklıktaki ilk andaki  $0,1478 \text{ mg/mg\_dk}$  olan gazlaşma hızının  $0,01 \text{ mg/mg\_dk}$  değerinin altına düşmesi 15 dakika sürmüştür,  $800^\circ C$

sıcaklıktaki ilk andaki 0,1179 mg/mg\_dk olan gazlaşma hızının 0,01 mg/mg\_dk değerinin altına düşmesi 19 dakika sürmüştür. Bu sürelerden sonra yaklaşık 40 dakikalık süre zarfında bu iki sıcaklık değeri için gazlaşma hızlarında çok az miktarda azalma görülmüştür. 750°C sıcaklıkta ise gazlaşma hızının 0,01 mg/mg\_dk değerinin altına düşmesi 30. dakikadan sonra gözlemlenmiştir. 700°C sıcaklıktaki gazlaşma hızının ise 8. dakikalarda 0,02 mg/mg\_dk değerlerine düştüğü bundan sonra ise gazlaşma hızının yatay bir seyir gösterdiği grafikten net bir şekilde gözlemlenmektedir. 700°C sıcaklıktaki gazlaşma hızının diğer sıcaklıklara göre daha düşük olması sıcaklığın düşük olmasına bağlı bir durumdur.



Şekil 7. Ilgın kömürünün 4 farklı sıcaklıktaki zamana bağlı gazlaşma hızı ( $r=dX/dt$ )

Şekil 8'de Ilgın kömürüne ait 4 farklı sıcaklıktaki dönüşüm oranı-gazlaşma hızı ( $r=dX/dt$ ) grafiği verilmiştir. Bu grafik; dönüşüm oranlarına göre dönüşüm hızlarındaki değişimin incelenmesi için elde edilmiştir.



Şekil 8. Ilgın kömürünün 4 farklı sıcaklıktaki Dönüşüm(X)-Gazlaşma hızı ( $r=dX/dt$ ) grafiği

## SONUÇLAR

Kömür gazlaştırma, kompleks bir yapıya sahip olan kömürün belli koşullar altında termokimyasal süreçten geçirilmesi ile yapısındaki karbonun CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> gibi ısıl değere sahip gazlara dönüştürme işlemidir. Elde edilen ürün gazlarından elektrik enerjisi üretimi, sıvı yakıtlar üretilmesi ve endüstride kullanılan çeşitli kimyasallara dönüştürülmesi mümkündür.

Bu çalışmada CO<sub>2</sub> atmosferinde Ilgın kömürlerinin farklı sıcaklıklarda gazlaşma özelliklerinin belirlenmesi amaçlanmıştır. CO<sub>2</sub> atmosferinde ve belirlenen sabit sıcaklıklarda termogravimetrik analiz cihazında gazlaştırılan kömürlerin karbon dönüşüm ve gazlaşma hızı gibi özellikleri incelenmiştir.

Ilgın kömürü için dönüşüm oranının ilk 14 dakika süre zarfında 850°C'de en yüksek değerlerde olduğu, 14. dakikada 800°C ve 850°C sıcaklıktaki dönüşüm oranları birbirlerine eşitlendiği ve bundan sonraki süre zarfında her iki sıcaklık için birbirlerine yakın dönüşüm değerleri gözlemlenmiştir. 700°C ve 750°C sıcaklıklar için ise bu iki sıcaklıktaki dönüşüm oranlarının 800°C ve 850°C sıcaklıktaki dönüşüm oranlarına göre daha düşük dönüşüm değerlerine sahip olduğu gözlemlenmektedir. 700°C sıcaklıktaki dönüşüm oranından yüksek olduğu ve aralarında büyük bir farkın olduğu görülmektedir.

Ancak 850°C sıcaklıkta %80 dönüşüm süresinin 18,88 dakika olduğu, 800°C sıcaklıktaki dönüşüm oranının 17,07 dakika olduğu, sıcaklığın 800°C'den 850 °C'ye çıkmasına rağmen sürenin azalmadığı hatta bir miktar arttığı görülmüştür. Bu durum Ilgın kömürünün çok düşük ranklı olmasından dolayı 800°C'den yüksek sıcaklıklarda gazlaştırma için uygun olmadığı ya da bu sıcaklıklardan yüksek gazlaştırma sıcaklıklarının ekstra maliyet getirmesi olarak yorumlanabilir.

Gazlaşma hızları %60'lık dönüşüm tamamlanmaya kadar 850°C sıcaklıkta en yüksek olduğu ve sıcaklığın azalmasıyla birlikte gazlaşma hızlarının da azaldığı gözlemlenmiştir. 850°C ve 800°C sıcaklıklarda %15'lik dönüşüm tamamlanmaya kadar hızlarda sert düşüşler gözlemlenmiş %15 ve %60'lık dönüşümün tamamlandığı aralıkta ise hızlarda %0 - %15 dönüşüm aralığına göre daha

yavaş düşüşler gözlemlenmiştir. 700°C ve 750°C sıcaklıklarda başlangıçtaki gazlaşma hızlarına göre %0 - %15 dönüşüm aralığında sert bir düşüş gözlemlenmiş ve özellikle %20 dönüşüm tamamlandıktan sonra gazlaşma hızları (sabit) eğrileri neredeyse yatay olarak seyretmiştir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın yapılmasını maddi olarak destekleyen Selçuk Üniversitesi Öğretim Üyesi Yetiştirme Programı Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederiz.

## KAYNAKLAR

Altun, M., 2017. Bazı Kömürlerin Termogravimetrik Analiz Yöntemi ile Gazlaşma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.

Aranda, G., Grootjes, A. J., van der Meijden, C. M., van der Drift, A., Gupta, D. F., Sonde, R. R., Poojari, S., Mitra, C. B., 2016. Conversion of High-ash Coal under Steam and CO<sub>2</sub> Gasification Conditions, *Fuel Processing Technology*, 141, 16-30.

Bell, D. A., Towler, B. F., Fan, M., 2011. Chapter 3 - Gasification Fundamentals, In: *Coal Gasification and its Applications*, Eds, Boston: William Andrew Publishing, p. 35-71.

Blinderman, M. S., Saulov, D. N., Klimenko, A. Y., 2008. Forward and Reverse Combustion Linking in Underground Coal Gasification, *Energy*, 33 (3), 446-454.

Burton, E., Friedmann, J., Upadhye, R., 2007. *Best Practices in Underground Coal Gasification*, Lawrence Livermore National Laboratory California.

CarbonEnergy, 2014. Commercialising Underground Coal Gasification, [http://www.carbonenergy.com.au/irm/PDF/2021\\_0/EdisonInvestmentResearchCarbonEnergy](http://www.carbonenergy.com.au/irm/PDF/2021_0/EdisonInvestmentResearchCarbonEnergy): [11 Mart 2017].

Malekshahian, M., Hill, J. M., 2011. Kinetic Analysis of CO<sub>2</sub> Gasification of Petroleum Coke at High Pressures, *Energy & Fuels*, 25 (9), 4043-4048.

Hou, A., Wang, Z., Song, W., Lin, W., 2012. Thermogravimetric Analysis on Gasification Reactivity of Hailar Lignite, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109 (1), 337-343.

Huo, W., Zhou, Z., Chen, X., Dai, Z., Yu, G., 2014. Study on CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity and Physi-

cal Characteristics of Biomass, Petroleum Coke and Coal Chars, *Bioresource Technology*, 159, 143-149.

Jayaraman, K., Gokalp, I., 2015. Thermogravimetric and Evolved Gas Analyses of High Ash Indian and Turkish Coal Pyrolysis and Gasification, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 121 (2), 919-927.

Jayaraman, K., Gokalp, I., Bonifaci, E., Merlo, N., 2015. Kinetics of Steam and CO<sub>2</sub> Gasification of High Ash Coal-char Produced under Various Heating Rates, *Fuel*, 154, 370-379.

Kömür Çalışma Grubu, 2007. Kömür Çalışma Grubu Raporu, Dünya Enerji Konseyi Türk Milli Komitesi Ankara.

Mostade, M., 2011. Underground Coal Gasification: Looking ahead to Commercialisation. Belgium, Most Coal Engineering SPRL: 1-12.

Phillips, J., 2006. Different Types of Gasifiers and their Integration with Gas Turbines, *The Gas Turbine handbook*, 1.

Saha, S., Sahu, G., Dutta, S., Chavan, P., Sinha, A., Sharma, B., Sharma, T., 2013. Studies on CO<sub>2</sub> Gasification Reactivity of High Ash Indian Coal, *Int. J. Emerging Technol. Adv. Eng.*, 3, 29-33.

Shafirovich, E., Varma, A., 2009. Underground Coal Gasification: A Brief Review of Current Status, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48 (17), 7865-7875.

Tarakçıoğlu, A., 2015. Bazı Türk Linyitlerinin Akışkan Yatak Gazlaştırıcıda Gazlaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 14-15.

Wang, Y. G., Chen, X. J., Yang, S. S., He, X., Chen, Z. D., Zhang, S., 2015. Effect of Steam Concentration on Char Reactivity and Structure in the Presence/Absence of Oxygen using Shengli Brown Coal, *Fuel Processing Technology*, 135, 174-179.

Zou, J. H., Zhou, Z. J., Wang, F. C., Zhang, W., Dai, Z. H., Liu, H. F., Yu, Z. H., 2007. Modeling Reaction Kinetics of Petroleum Coke Gasification with CO<sub>2</sub>, *Chemical Engineering and Processing*, 46 (7), 630-636.

Zuo, H., Geng, W., Zhang, J., Wang, G., 2015. Comparison of Kinetic Models for Isothermal CO<sub>2</sub> Gasification of Coal Char-Biomass Char Blended Char, *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 22 (4), 363-370.







Orijinal Araştırma / Original Research

## ISPARTA ÇANAKLI CEVHERİNDEN SÜLFÜRİK ASİT LIÇI İLE NTE EKSTRAKSİYONUNUN DENEYSEL TASARIMI

EXPERIMENTAL DESIGN OF REE EXTRACTION FROM ISPARTA ÇANAKLI ORE WITH SULPHURIC ACID LEACHING

İlgin Kurşun<sup>a,\*</sup>, Mert Terzi<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> "İstanbul Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, İstanbul, TÜRKİYE"

**Geliş Tarihi / Received** : 25 Nisan / April 2018

**Kabul Tarihi / Accepted** : 17 Mayıs / May 2018

### ÖZ

#### Anahtar Sözcükler:

Nadir toprak elementleri,  
Liç,  
Çanaklı,  
Deneysel tasarım.

Bu çalışmada, Isparta Çanaklı yöresine ait nadir toprak elementleri (NTE) içeren ayrılmış piroklastik cevherden sülfürik asitli ortamda farklı liç koşullarında NTE çözünme verimleri incelenmiştir. Deneysel 2<sup>n</sup> faktöriyel tasarımı ve Yates deneysel düzen tekniği kullanılmış olup, liç işlemlerinde asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Deneysel en iyi sonuçlar 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, 5 saat liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiş ve toplam NTE (TNTE), hafif NTE (HNTE), ağır NTE (ANTE), Ce, La ve Nd çözünme verimleri sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur. ANOVA analizi ile etken olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve deneysel sonuçlar ile modelden elde edilen teorik sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri için deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı (R<sup>2</sup>) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır.

### ABSTRACT

#### Keywords:

Rare earth elements,  
Leaching,  
Canakli,  
Experimental design.

In this study, rare earth element (REE) dissolution efficiencies from Isparta Çanaklı REE containing weathered pyroclastic ore at different leaching conditions in the sulfuric acid medium were investigated. In the experimental studies, 2<sup>n</sup> factorial design and Yates experimental layout technique were used. Acid concentration, leaching time and pulp temperature were chosen as the main variables. The best results were obtained under the conditions of 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 hours leaching time and 100°C pulp temperature and the dissolution rates of total REE (TREE), light REE (LREE), heavy REE (HREE), Ce, La and Nd were obtained as 65.34%, 61.80%, 65.22%, 66.09%, 66.86% and 68.38%, respectively. Models were created using Minitab software using effective parameters determined by ANOVA analysis, and correlation analyses were performed between experimental and theoretical results. The correlation coefficient (R<sup>2</sup>) between the experimental and theoretical results for the TREE, LREE, HREE, Ce, La and Nd dissolution efficiencies were calculated as 0.7933, 0.7721, 0.9323, 0.6700, 0.8312 and 0.8183, respectively.

\* Sorumlu yazar / Corresponding author : [ilginkur@istanbul.edu.tr](mailto:ilginkur@istanbul.edu.tr) • <https://orcid.org/0000-0001-7348-6054>

\*\* [mert.terzi@istanbul.edu.tr](mailto:mert.terzi@istanbul.edu.tr) • <https://orcid.org/0000-0002-6727-4191>

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.

## GİRİŞ

Nadir toprak elementleri (NTE); atom numarası 57 olan lantan ile atom numarası 71 olan lutesyum arasında yer alan 15 element ile birlikte atom numarası 21 olan skandiyum ve atom numarası 39 olan itriyumu içermektedir. Bu elementlerin tamamı, çok geniş bir yelpazede kullanım amaçlarına hizmet etmelerini sağlayan benzersiz katalitik, kimyasal, elektriksel, metalurjik, nükleer, manyetik ve optik özelliklere sahiptirler. NTE'ler devamlı değişen teknolojik dünya için paha biçilmez konuma gelmişlerdir. Bu elementlerin "nadir" olmasının nedeni NTE'lerin genelde madencilik işlemleri ile çıkarılması ekonomik olmayan çok düşük oranlarda bulunması ve oluştukları bölgelerde zenginleştirilmeleridir (Etibank, 1996; YMGV, 1999; Castor ve Hedrick, 2006; Naumov, 2008; Romero ve McCord, 2012).

Bileşiminde %0,01'den fazla NTE bulunduran yaklaşık 200 adet nadir toprak minerali olup, NTE içeren başlıca ticari mineraller; bastnasit, ksenotim ve monazittir. Dünya nadir toprak mineralleri üretiminin (oksit olarak) yaklaşık %80'i bastnazit, %4'ü monazit ve ksenotim, geriye kalanı da diğer kaynaklardan üretilmektedir. Bunlar dışında ikincil öneme sahip NTE kaynakları ise loparit [(Na, Ce, Ca)(Ti, Nb)O<sub>3</sub>] ve iyon-absorbsiyon killeridir (Etibank, 1996; Eti Maden, 2006; Kanazawa ve Kamitani, 2006; Naumov, 2008). Mountain Pass, California ve Bayan Obo, Çin gibi yataklardaki bol bulunuşu nedeniyle, bastnazit Dünya'da nadir toprak elementlerinin yarısından fazlasını tedarik eden ve en bol bulunan NTE cevher mineralidir (Mariano, 1993). Bununla beraber günümüzde geliştirilmekte olan birçok NTE projesine esas rezerv, prosesleri hakkında kısıtlı bilgi bulunan mineralleri de içermektedir (Jordens vd., 2013). Bu nedenle bu gibi mineraller için kazanım proseslerinin geliştirilmesi NTE pazarında devrim yaratacak potansiyele sahiptir. Bu nedenle de dünya çapında birçok şirket bu alanda yatırım yapmaktadır (Chakhmouradian ve Wall, 2012). Proses özellikleri konusunda kısıtlı sayıda çalışma bulunan ve epidot mineral grubunda yer alan bir nadir toprak silikat minerali olan allanit, Kanada'daki Thor Lake rezervinde tüm rezervdeki cevher minerallerinin %12,3'ünü temsil etmesiyle rezervdeki değerli nadir toprak minerallerinden biri konumundadır (Jordens vd., 2014).

Ayrılmış piroklastik tüfler içerisindeki Isparta Çanaklı NTE rezervinde de allanit, çevkinit ve sfen ile birlikte NTE kaynağı mineraller arasında bulunmaktadır (AMR, 2011).

NTE'ler; bir rezerv için genelde işlenmesi kolay, bir veya iki mineralde bulunan baz ve değerli metallerden farklı olarak işlenmesi zor birçok farklı mineralin bünyesinde bulunmaktadırlar. NTE'lerin endüstriyel olarak işlenmesinde genellikle liç yöntemleri ile birlikte flotasyon, gravite, manyetik ve elektrostatik ayırma yöntemlerinin bir kombinasyonu kullanılmaktadır (Eti Maden, 2006; Romero ve McCord, 2012; Reza vd., 2014).

Nadir toprak cevherlerinin kimyasal çözündürme ile kazanılması, cevherde bulunan nadir toprak minerallerinin bir ön işlem ile ayrıştırılmasını ve nadir toprak elementlerinin bu ayrılan minerallerden eşzamanlı olarak veya takip eden proseslerle kimyasal çözündürme kademelerini içermektedir. Nadir toprak ekstraksiyon işleminde, mineralleri ayrıştırmak ve nadir toprak elementlerini çözeltili almak için bir veya daha fazla reaktif kullanılmaktadır. Sık kullanılan asitler sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asittir (HNO<sub>3</sub>). HCl, HNO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, gadolinit, ödyalit ve allanit gibi silikat cevheri minerallerinden NTE liçinde sıklıkla kullanılır (Zhang vd., 2016). NTE'leri bastnazit konsantrasyonundan kazanmak için kullanılan konsantrasyonel yöntem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kavurma ve NaOH muamelesidir. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile kavurma yöntemiyle ayrıştırılan bastnazit, ardından HCl liçine tabi tutulmaktadır. NTE elde edilen nadir toprak klorürleri liç sıvısından okzalik asit kullanılarak çöktürülerek geri kazanılır (Kul vd., 2008). Monazitten lantanidlerin kazanılması için uygulanan metotlar arasında 155-200°C'de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi yer almaktadır (Abdel-Rehim, 2002). Skandiyum elementi, Sc içeren cevherin 250-300°C'de konsantrasyon sülfürik asit içinde kalsinasyonu ve daha sonra su liçi ile elde edilebilmektedir (Wang vd., 2011). NTE'lerinin biyoliçi konusunda da çeşitli çalışmalar mevcuttur (Amin vd., 2014; Hewedy vd., 2013). Başlıca NTE minerallerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çözündürülmesi konusunda yapılan çalışmalarda uygulanan koşullar ve elde edilen çözünme verimleri Çizelge 1'de verilmiştir.

Çizelge 1. Başlıca NTE minerallerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile çözündürülme şartları

Mineral	Ön İşlem	Kons.	Sıcaklık (°C)	Süre (sa.)	Çözünme Verimi (%)	Referans
Bastnazit	Oks. Kavurma	1,5 mol/L	70	1	93	Feng vd., 2013
Monazit	Yok	17,7 mol/L	230	6	82,95	Anufrieva vd., 2014
Ksenotim	Yok	98%	250-300	1-2	80-90	Vijayalakshmi vd., 2001

Cevherlerde ve minerallerdeki nadir toprak elementlerinin yüksek verim ve düşük kimyasal tüketimi ile liç işlemine tabi tutulabilmesi için ise bilimsel bir yaklaşım ve teorik bir temelde liç koşullarının optimize edilmesi büyük önem arz etmektedir (Jun vd., 2010).

Kontrol edilmesi gereken birçok değişken parametrenin bulunduğu deneysel işlemler için matematiksel modeller gereklidir. İstatistiksel deney tasarımı, bir defada bir değişkeni inceleyen klasik yöntemlere göre avantajlara sahiptir. Cevher hazırlama disiplininde deneysel tasarım amacıyla uygulanan 2<sup>n</sup> faktöriyel tasarım (Özbayoğlu ve Atalay, 2000; Naik vd., 2004; Arslan, 2008; Tuncuk ve Akçil, 2014; Vapur vd., 2017), Taguchi yöntemi (Demir ve Dönmez, 2008; Shojai vd., 2012; Düzyol, 2016; Aras ve Ağaçayak, 2017; Bayca ve Kısıık, 2017; Düzyol, 2018) ve merkezi kompozit tasarım (Obeng vd., 2005; Aslan, 2008; Simate vd., 2009) gibi farklı modeller bulunmaktadır. Faktöriyel deney tasarımı birden fazla değişkenin aynı anda, olabilecek en az sayıda deneyin uygulanma şeklidir. Özellikle, değişkenlerin ana etkilerini ve aralarındaki etkileşimini belirlemek için çeşitli faktörlerin araştırılması gerektiği durumlarda kullanılırlar. Faktöriyel tasarım aynı zamanda daha önceki deneylerde elde edilen bulguların yeni deney serilerinin tasarımında da kullanılabilmesine olanak sağlar (Özensoy, 1982; Naik vd., 2004; Naik vd., 2005; Arslan, 2008; Tuncuk ve Akçil, 2014).

Bu çalışmada Isparta Çanaklı cevherinde bulunan NTE içeriğinin herhangi bir ön zenginleştirme işlemi uygulanmadan kimyasal çözündürme yöntemi ile kazanımının deneysel tasarım yöntemi ile optimizasyonunun yapılması ve farklı liç koşullarının NTE çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

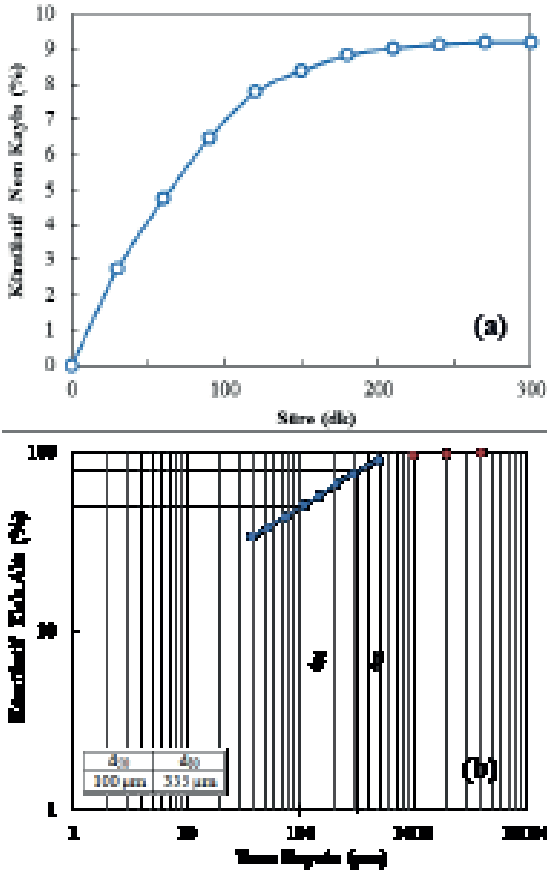
## 1. MALZEME VE YÖNTEM

### 1.1. Malzeme

Deneysel çalışmalarda kullanılan NTE içeren ayrışmış piroklastik cevher numuneleri Isparta ili sınırları içinde yer alan Çanaklı bölgesindeki AMR Mineral Metal Madencilik A.Ş.'ye ait pilot tesisin üretim aynasından temsili olarak alınmıştır. Sahadan alınan numuneler plastik variller içerisinde korunaklı olarak deneysel çalışmaların yapılacağı laboratuvarlara nakledilmiştir.

Deneylere esas olan numunenin nem içeriğini ve tane boyut dağılımını saptamak amacıyla Memmert marka ULM500 model etüvde 105°C'de nem analizi ve yaş eleme yöntemiyle tane boyut dağılımı analizi yapılmıştır. Numuneye ait nem analizi grafiği ve tane boyut dağılımı grafiği Şekil 1'de verilmiştir. Numune orijinal nem içeriğini kaybetmeden gerçekleştirilen nem analizi sonucunda, numunenin toplam %9,17 nem içerdiği belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan da 105°C sıcaklıkta yaklaşık olarak 180 dk'lık bir kurutma süresi sonunda numunenin nem kaybı eğrisinin platoya ulaştığı belirlenmiştir. Liç işlemleri için numune öğütmede nem analizleri sonucunda elde edilen veriler esas alınmıştır. Tane boyut dağılımı analizi sonucunda ise numunenin d<sub>50</sub> boyutunun 100 µm ve d<sub>80</sub> boyutunun 335 µm olduğu belirlenmiştir.

Numunenin kimyasal kompozisyonunun belirlenmesi amacıyla Perkin Elmer marka ICP-ES ve ICP-MS (emisyon ve kütle spektrometrisi) analiz cihazları ile kimyasal analiz yapılmıştır. Numunenin ICP-ES ve ICP-MS yöntemleri ile gerçekleştirilen kimyasal analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. Numunenin komple kimyasal analizi sonucunda tüvenan numunenin 754,23 ppm HNTE



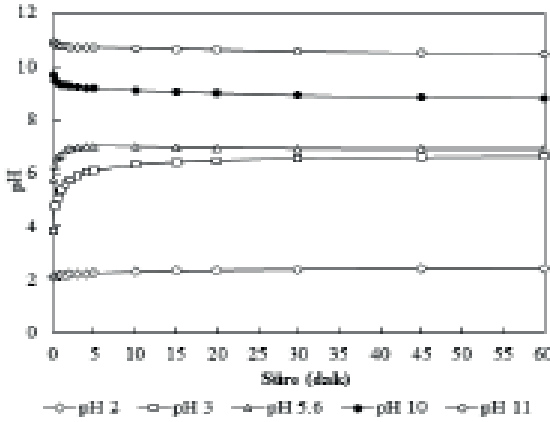
Şekil 1. Numunenin nem (a) ve tane boyut dağılımı (b) grafikleri

ve 65,28 ppm ANTE olmak üzere 819,51 ppm toplam NTE içerdiği belirlenmiştir. Numunedeki bulunan minerallerin numune içerisindeki oransal dağılımlarını ve NTE taşıyan fazların faz boyut dağılımlarını belirlemek amacı amacıyla Kanada, Ontario'da bulunan ActLabs laboratuvarlarında QEMSCAN/MLA yöntemleri ile modal analiz ve tane serbestleşme analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler FEI marka MLA 650F cihazı ile parlak kesitler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Yöntemde mineraller ve diğer özellikler; atom numarasına göre kontrast görüntüleme ve Enerji Dağılımlı Spektrometri (EDS) kullanan bir görüntü analizi kombinasyonu ile Bruker 5010 SDD dedektörleri kullanılarak otomatik SEM sistemleri üzerinde doğrudan ölçülmüştür. Analizler sonucunda %2,02 oranı ile allanit, toplam %0,67 oranıyla iki farklı Ca-NTE silikat/çevkinit minerali ve %0,04 oranı ile brannerit numunedeki NTE taşıyan mineraller olarak belirlenmiştir. NTE minerallerinin hâlihazırda yeterli düzeyde serbestlik derecelerine sahip oldukları görülmüştür.

Çizelge 2. Numunenin kimyasal analiz sonuçları

Element (%)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)	Element (ppm)			
SiO <sub>2</sub>	57,09	C (%)	0,31	Hf	14,40	Ce	372,60	Yb	3,40	Au	1,70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,57	S (%)	<0,02	Nb	51,90	Pr	35,09	Lu	0,54	Hg	<0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,61	K.K. (%)	5,30	Rb	146,80	Nd	118,90	Mo	4,20	Tl	0,50
MgO	0,98	Top. (%)	99,06	Sn	3,00	Sm	16,21	Cu	21,40	Se	<0,50
CaO	1,70	Ni	53,00	Sr	3202,2	Eu	4,13	Pb	45,00	W	4,20
Na <sub>2</sub> O	2,92	Sc	8,00	Ta	3,00	Gd	11,89	Zn	90,00	Zr	668,60
K <sub>2</sub> O	4,60	Ba	2744,0	Th	40,80	Tb	1,34	As	10,70		
TiO <sub>2</sub>	0,82	Be	4,00	U	10,50	Dy	6,85	Cd	0,60		
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,25	Co	20,20	V	144,00	Ho	1,28	Sb	0,50		
MnO	0,19	Cs	4,80	Y	36,00	Er	3,47	Bi	0,50		
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,018	Ga	24,10	La	207,30	Tm	0,51	Ag	<0,10		

Farklı derecelerde asitlik/alkalilik derecelerine sahip ortamlarda numuneden ortama iyon geçiş derecesinin, buna bağlı olarak da numunede tampon pH özelliği varlığının incelenmesi amacıyla zamana bağlı pH profili deneyleri yapılmıştır. Numunenin pH profilinin belirlenmesi amacıyla yapılan deneyler numunenin kendi doğal pH'sı olan 5,6 ve sonrasında pH 2,08, 3,15, 9,97 ve 11'de yapılmıştır. Numunenin zamana bağlı pH ölçüm sonuçları Şekil 2'de görülmektedir.



Şekil 2. Numuneye ait pH profil eğrileri

Elde edilen pH profilleri incelendiğinde 3,15, 5,6, 9,97 ve 11'de numunenin pH değerinin belirli bir süre sonra bazik bölgede tampon bir pH değerine ulaşma eğilimi göstermeye başladığı görülmüştür. Deneylerde incelenen en yüksek asidik pH değeri olan pH 2,08'de ise zamana bağlı herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Bunun nedeni yüksek asidik ortamda numuneden çözünerek çözeltiliye geçen anyonların kısıtlı miktarda olması ile açıklanabilmektedir.

## 1.2. Yöntem

Liç deneylerinde çözücü kimyasal olarak, numunede NTE taşıyıcı mineraller olduğu belirlenen allanit ve çevkinit gibi NTE silikat-titanyum minerallerini çözündürme işlemlerinde kullanılabilirliği ilgili literatürde (Kalinkin vd., 2004; Kalinkin, 2007; Jun vd., 2010; Zhang vd., 2016) ortaya konulmuş olan  $H_2SO_4$  kullanılmıştır. Bu kapsamda deneylerde kullanılacak belirli konsantrasyonlardaki asit çözeltilerinin hazırlanmasında ise %98 derişimde  $H_2SO_4$  (Tekkim, Türkiye) kullanılmıştır. Deneyler Daihan Scientific marka ve MSH-20A model ısı-

tıcılı manyetik karıştırıcı, 500 mL cam balon ve cam spiral soğutucudan oluşan deney düzeneği kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Liç işlemi sonrasında ise çözeltiler 4  $\mu m$  açıklığa sahip filtre kâğıtları (Whatman, ABD) ile filtre edilmiştir. Tüm deneylerde liç keki %1'lik asit çözeltilisi ile 2 defa yıkanmıştır. Katı sıvı ayırımı sonrasında liç keki kurutulmuş ve analize hazır hale getirilerek kimyasal analize gönderilmiştir. Liç ürünlerinin NTE içerikleri ICP-MS yöntemi ile belirlenmiştir. Liç verimleri ise Eşitlik 1'e göre hesaplanmıştır (L.V.: Liç Verimi, B: Besleme, K: Kalıntı).

$$\%L.V. = \frac{B_{(NTE)} - K_{(NTE)}}{B_{(NTE)}} \times 100 \quad (1)$$

Direkt liç deneylerinin ilk aşamasında, tane boyutu çelik bilyalı değirmende kapalı devre öğütme ile temin edilen -500  $\mu m$ , -106  $\mu m$  ve -38  $\mu m$  olmak üzere farklı tane boyutundaki numuneler kullanılmış, tane boyutunun Toplam NTE (TNTE) çözünme verimine üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Direkt liç deney şartları Çizelge 3'te verilmiştir.

Çizelge 3. Tane boyutunun etkilerinin incelendiği deney şartları

Parametre	Değer
Tane Boyutu ( $d_{100}$ ) ( $\mu m$ )	-500, -106 ve -38
Asit Konsantrasyonu (M)	1
Pülp Katı Oranı (PKO) (%)	20
Liç Süresi (dk)	240
Pülp Sıcaklığı ( $^{\circ}C$ )	20
Karıştırma Hızı (dev/dk)	500

Liç deneyleri için parametre optimizasyonunda ve deneysel tasarımda kullanılacak yöntemin belirlenmesinde daha önce bahsedilen modeller incelenmiş olup, parametrelerin ana etkileri dışında aralarındaki etkileşimi de istatistiksel olarak ortaya koyabilmesi ve diğer modellere göre gerçekleştirilmesi gereken deney sayısının azaltılması gibi avantajları nedeniyle faktöriyel analizin kullanılmasına karar verilmiştir.

Deneysel tasarım uygulamasında, deneyler organize bir şekilde yürütülebilir ve gerekli bilgileri elde etmek için sistematik olarak analiz edilebilir. Gerekli toplam deney sayısı, Yates tekniği adı

verilen faktöryel olarak tasarlanmış bir model kullanılarak azaltılabilir. Bu model tüm parametreler için değil, sadece deneysel etkin parametreleri için geliştirilmiştir, bu nedenle bu tekniğin ilk adımı, ön testler için makul parametrelerin seçilmesidir. Deneylerden elde edilen bulgular optimizasyon amacıyla kullanılabilir. Geçerli bir optimizasyon stratejisi, sonuç üzerinde etkili olan manipüle edilebilir değişkenlerin ayarlanmasına izin verir. Böylece, deney sonuçlarının istatistiksel analizleri ANOVA kullanılarak yapılabilir (Ozbayoglu ve Atalay, 1995; Naik vd., 2004; Naik vd., 2005; Tuncuk ve Akçil, 2014). Deneysel tasarımda liçte temel etken parametreler olan asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçilmiştir. Deneylerde karıştırma hızı (500 dev/dk) ve PKO (%20) ise sabit tutulmuştur. Yates tekniğine göre incelenen değişken parametreler için seçilen aralıklar Çizelge 4'te, verilerin Yates tekniğine göre sıralanışı ise Çizelge 5'te verilmiştir.

Çizelge 4. Deneylerde incelenen değişken parametrelerin aralıkları (K:Deney Kodu, D:Düşük Değer, O:Orta Değer, Y: Yüksek Değer, A: Artış Aralığı)

Parametre	K	D	O	Y	A
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (M)	A	1	3	5	2
Liç Süresi (sa.)	B	1	3	5	2
Pülp Sıcaklığı (°C)	C	70	85	100	15

Çizelge 5. Deneylerde incelenen değişkenlerin Yates tekniğine göre sıralanışı

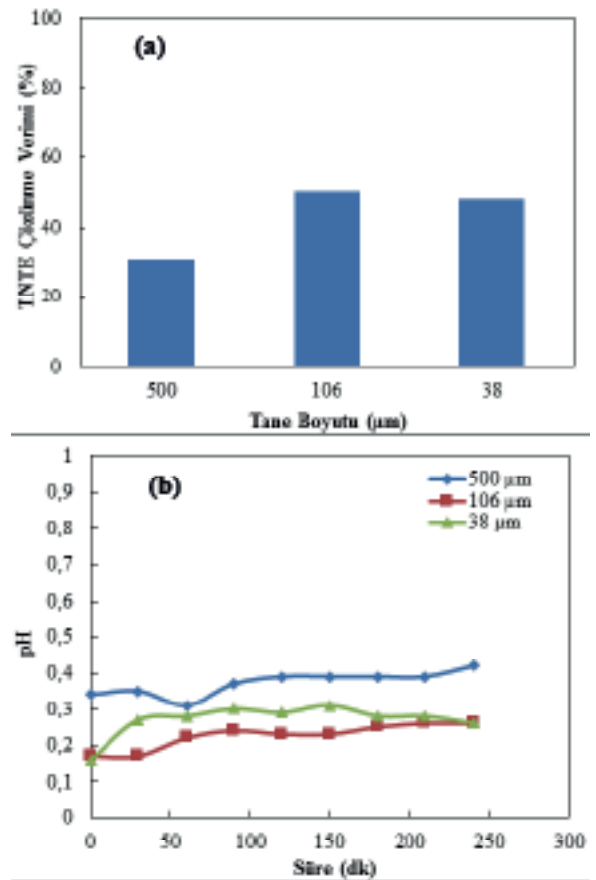
Deney No	Yates Kodu	A	B	C
1	1	1	1	70
2	A	5	1	70
3	B	1	5	70
4	Ab	5	5	70
5	C	1	1	100
6	Ac	5	1	100
7	Bc	1	5	100
8	Abc	5	5	100
9	Ort. Değ.	3	3	85
10	Ort. Değ.	3	3	85
11	Ort. Değ.	3	3	85

Yates deneysel düzen tekniğine göre elde edilen deney sonuçları ANOVA Varyans analizi ile birleştirilip her bir değerlendirme için Minitab yazılımı kullanılarak fonksiyonlar bulunmuştur. Deneysel hatanın (S<sup>2</sup>) hesaplanması için merkez (orta) noktası tekrarlı yöntemle başvurulmuş ve orta değerlerde 3 adet deney tekrarı yapılmıştır.

## 2. BULGULAR

### 2.1. Tane Boyutunun Etkisi

Tane boyutunun etkisinin incelendiği liç deneylerinde, tane boyutunun TNTE çözünme verimi üzerindeki etkileri ve pH'ın zamana bağlı değişimi Şekil 3'te verilmiştir.



Şekil 3. Tane boyutunun TNTE çözünme verimi üzerindeki etkileri (a) ve pH'ın zamana bağlı değişimi (b)

Tane boyutunun TNTE çözünme verimine etkisi irdelendiğinde, -500 µm tane boyutunda elde edilen yaklaşık %31 TNTE çözünme veriminin -106 µm tane boyutunda elde edilen en yüksek TNTE

verimi olan yaklaşık %50 seviyesine ulaştığı, bu noktadan sonra -38 µm tane boyutunda ise önemli bir değişim olmadığı görülmektedir. Yapılan deneyler sonucu pH'nın zamana bağlı değişimi incelendiğinde üç tane boyutunda da pH'nın 0,5 değeri altında seyrettiği gözlemlenmiştir. Zamana bağlı pH değişiminde önemli artış veya azalma piklerine rastlanmamıştır. Pülp pH değerinin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tüketimine bağlı olarak çözünme verimi ile ters orantılı bir eğilim izlediği belirlenmiştir. Tane boyutundaki azalmaya bağlı TNTE çözünme veri-

minde yaklaşık %19 gibi önemli derecede bir artış elde edilmesi nedeniyle optimum tane boyutu 106 µm olarak seçilmiştir.

## 2.2. Parametre Optimizasyonu Sonuçları

Liç süresi, çözücü konsantrasyonu ve pülp sıcaklığının NTE çözünme verimleri üzerinde etkilerinin incelendiği deneylerde elde edilen çözünme verimleri Çizelge 6'da verilmektedir.

Çizelge 6. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç deneyleri sonucunda elde edilen çözünme verimleri

Yates No	Deney Koşulları			Çözünme Verimi (%)					
	A	B	C	La	Ce	Nd	HNTE	ANTE	TNTE
1	1 M	1 sa.	70°C	42,70	43,70	49,18	44,38	49,43	44,77
5	1 M	1 sa.	100°C	51,30	60,08	58,20	56,97	55,98	56,89
3	1 M	5 sa.	70°C	51,22	58,65	56,50	56,00	55,52	55,96
7	1 M	5 sa.	100°C	49,19	57,76	57,43	55,12	56,30	55,21
9	3 M	3 sa.	85°C	55,78	61,89	62,37	60,13	58,58	60,01
10	3 M	3 sa.	85°C	55,09	60,13	61,83	58,89	57,30	58,76
11	3 M	3 sa.	85°C	58,57	66,04	67,76	64,05	62,50	63,94
2	5 M	1 sa.	70°C	56,76	61,56	62,29	60,14	58,04	59,98
6	5 M	1 sa.	100°C	59,56	62,53	61,75	61,47	64,73	61,71
4	5 M	5 sa.	70°C	56,59	62,43	62,06	60,56	62,43	60,70
8	5 M	5 sa.	100°C	61,80	66,09	68,38	65,22	66,86	65,34

Elde edilen verilere göre en iyi sonuçlar 5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu, 5 sa. liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen TNTE, hafif NTE (HNTE), ağır NTE (ANTE), Ce, La ve Nd çözünme verimleri sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur.

## 2.3. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Deneyleri Yates/ANOVA Sonuçları

Değişken parametrelerin HNTE, ANTE, TNTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerine etki değerlendirme sonuçları sırasıyla Çizelge 7-12'de verilmiştir.

Çizelge 7. Değişken parametrelerin HNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (HNTE Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] <sup>2</sup> /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (HNTE Verim%)
1	44,38	104,52	221,09	459,86						49,62
a	60,14	116,56	238,78	34,91	152,3773	1	200,50	18,51	E	58,35
b	56,00	118,43	20,32	13,95	24,3136	1	31,99	18,51	E	53,11
ab	60,56	120,34	14,59	-5,59	3,9107	1	5,15	18,51	ED	61,84
c	56,97	15,76	12,04	17,69	39,1182	1	51,47	18,51	E	54,04
ac	61,47	4,56	1,91	-5,73	4,0982	1	5,39	18,51	ED	62,77
bc	55,12	4,50	-11,19	-10,13	12,8256	1	16,88	18,51	ED	57,53
abc	65,22	10,10	5,60	16,79	35,2378	1	46,37	18,51	E	66,26
Ortalama	57,48									



Çizelge 8. Değişken parametrelerin ANTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (ANTE Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] <sup>2</sup> /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (ANTE Verim%)
1	49,43	107,48	225,43	469,29						50,09
a	58,04	117,95	243,87	34,83	151,6013	1	187,16	18,51	E	58,80
b	55,52	120,71	15,52	12,92	20,8707	1	25,77	18,51	E	53,33
ab	62,43	123,16	19,31	0,12	0,0018	1	0,00	18,51	ED	62,03
c	55,98	8,61	10,47	18,44	42,5146	1	52,49	18,51	E	54,71
ac	64,73	6,91	2,45	3,79	1,7954	1	2,22	18,51	ED	63,41
bc	56,30	8,74	-1,70	-8,03	8,0550	1	9,94	18,51	ED	57,94
abc	66,86	10,56	1,82	3,52	1,5500	1	1,91	18,51	ED	66,65
Ortalama	58,66									

Çizelge 9. Değişken parametrelerin TNTE çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (TNTE Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] <sup>2</sup> /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (TNTE Verim%)
1	44,77	104,75	221,42	460,58						49,66
a	59,98	116,67	239,16	34,91	152,32	1	200,42	18,51	E	58,39
b	55,96	118,61	19,96	13,87	24,04	1	31,64	18,51	E	53,13
ab	60,70	120,56	14,95	-5,16	3,33	1	4,38	18,51	ED	61,86
c	56,89	15,21	11,92	17,75	39,37	1	51,80	18,51	E	54,10
ac	61,71	4,74	1,95	-5,00	3,13	1	4,12	18,51	ED	62,83
bc	55,21	4,82	-10,47	-9,97	12,42	1	16,35	18,51	ED	57,57
abc	65,34	10,13	5,31	15,78	31,13	1	40,97	18,51	E	66,30
Ortalama	57,57									

Çizelge 10. Değişken parametrelerin Ce çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (Ce Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] <sup>2</sup> /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (Ce Verim%)
1	43,70	105,26	226,34	472,81						50,86
a	61,56	121,08	246,47	32,40	131,2485	1	138,16	18,51	E	58,96
b	58,65	122,61	21,63	17,07	36,4141	1	38,33	18,51	E	55,13
ab	62,43	123,86	10,78	-8,20	8,4107	1	8,85	18,51	ED	63,23
c	60,08	17,86	15,82	20,12	50,6261	1	53,29	18,51	E	55,89
ac	62,53	3,77	1,25	-10,85	14,7211	1	15,50	18,51	ED	63,99
bc	57,76	2,45	-14,09	-14,57	26,5407	1	27,94	18,51	E	60,16
abc	66,09	8,33	5,88	19,97	49,8600	1	52,48	18,51	E	68,26
Ortalama	59,10									

Çizelge 11. Değişken parametrelerin La çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (La Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] <sup>2</sup> /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (La Verim%)
1	42,70	99,46	207,27	429,12						43,70
a	56,76	107,81	221,85	40,31	203,1094	1	230,81	18,51	E	61,56
b	51,22	110,86	19,45	8,47	8,9781	1	10,20	18,51	ED	58,65
ab	56,59	110,99	20,86	-4,35	2,3599	1	2,68	18,51	ED	62,43
c	51,30	14,07	8,35	14,58	26,5858	1	30,21	18,51	E	60,08
ac	59,56	5,38	0,13	1,42	0,2519	1	0,29	18,51	ED	62,53
bc	49,19	8,26	-8,69	-8,22	8,4395	1	9,59	18,51	ED	57,76
abc	61,80	12,60	4,35	13,04	21,2391	1	24,14	18,51	E	66,09
Ortalama	53,64									

Çizelge 12. Değişken parametrelerin Nd çözünme verimi üzerine etki değerlendirme sonuçları

Yates Düzeni	Sonuçlar (Nd Verim%)	İ1	İ2	TE	[TE] <sup>2</sup> /8	S.D.	F Hesap	F Tablo	Karar	Y Hesap (Nd Verim%)
1	49,18	111,47	230,03	475,79						52,34
a	62,29	118,56	245,76	33,16	137,4573	1	211,47	18,51	E	60,63
b	56,50	119,95	18,66	12,96	20,9821	1	32,28	18,51	E	55,58
ab	62,06	125,81	14,50	-0,15	0,0030	1	0,00	18,51	ED	63,87
c	58,20	13,11	7,09	15,73	30,9379	1	47,60	18,51	E	56,27
ac	61,75	5,55	5,86	-4,16	2,1678	1	3,34	18,51	ED	64,57
bc	57,43	3,55	-7,56	-1,23	0,1903	1	0,29	18,51	ED	59,51
abc	68,38	10,95	7,40	14,96	27,9791	1	43,04	18,51	E	67,81
Ortalama	59,47									

İncelenen parametrelerin, çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelendiğinde; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonu olan A parametresinin incelenen tüm elementler üzerinde istatistiki açıdan yüksek derecede anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. F hesap değerlerine göre A parametresinin en yüksek etkiye sahip olduğu element 230,81 değerli ile La, en düşük olduğu element ise 138,16 ile Ce olmuştur. A parametresi diğer elementler için de 180-210 aralığında ve F Tablo değerinin yaklaşık 10 katı yüksek değerler almıştır.

İncelenen parametrelerden çözünme verimi üzerinde istatistiki açıdan anlamlı etkiye sahip olan ikinci sıradaki parametrenin ise C, yani pülp sıcaklığı parametresi olduğu belirlenmiştir. C parametresinin tüm elementler üzerinde anlamlı etkiye sahip olduğu ve F hesap değerlerine göre etki derecesinin 30,21 olduğu La dışında tüm elementler

için 47-53 aralığında ve F Tablo değerinin yaklaşık 2,5 katı yüksek değerler aldığı belirlenmiştir.

B, yani liç süresi parametresinin ise A ve C kadar yüksek olmamakla birlikte, La hariç tüm elementlerin çözünme verimi üzerinde istatistiki açıdan anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenmiştir. Bu elementlerin çözünme verimleri için F hesap değerleri 25-38 aralığında olmuştur.

#### 2.4. Yates/ANOVA Sonuçlarının İstatistiksel Olarak İncelenmesi

Değerlendirme sonuçlarına göre HNTE, ANTE, TNTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve deneysel sonuçlar ile modelden elde edilen teorik sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçek-

leştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri modellerinde parametrelerin tekli, ikili ve üçlü etkileri F ve P testi kullanılarak istatistiki açıdan değerlendirilmiştir. İstatistiksel değerlendirme sonucunda incelenen her bir çözünme verimi için parametrelerin farklı ikili ve üçlü etki kombinasyonları da istatistiki açıdan etkili çıkmış olmasına rağmen istatistiki hiyerarşiye uymadığı, yani üçlü etkinin etkili olduğu durumlarda ikili etkilerin tamamının etken çıkmaması nedeniyle, parametrelerin ikili ve üçlü etkileri modellere dahil edilmemiş ve modeller etken parametrelerin tekli etkileri kullanılarak oluşturulmuştur.

Yates/ANOVA analizi sonucunda her bir içerik için çözünme üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler kullanılarak TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd için sırasıyla Eşitlik 2, Eşitlik 3, Eşitlik 4, Eşitlik 5, Eşitlik 6, Eşitlik 7’de verilen modeller oluşturulmuş ve bu modellerden elde edilen sonuçlar ile deney sonuçları çoklu korelasyon analizi ile karşılaştırılmıştır.

$$Y=36,26+2,182 \times A+0,867 \times B+0,1479 \times C \quad (2)$$

$$Y=36,25+2,182 \times A+0,872 \times B+0,1474 \times C \quad (3)$$

$$Y=36,35+2,177 \times A+0,808 \times B+0,1537 \times C \quad (4)$$

$$Y=36,03+2,025 \times A+1,067 \times B+0,1677 \times C \quad (5)$$

$$Y=36,1+2,519 \times A+0,1215 \times C \quad (6)$$

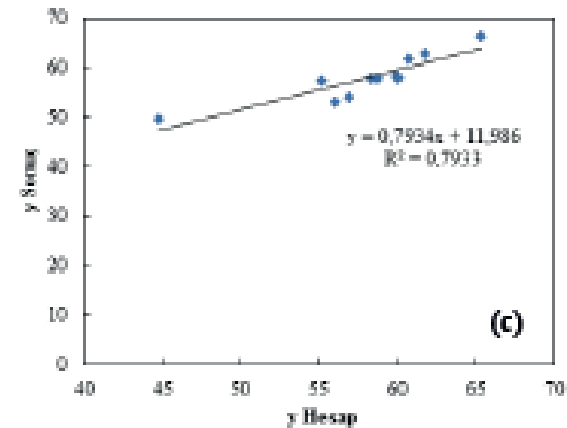
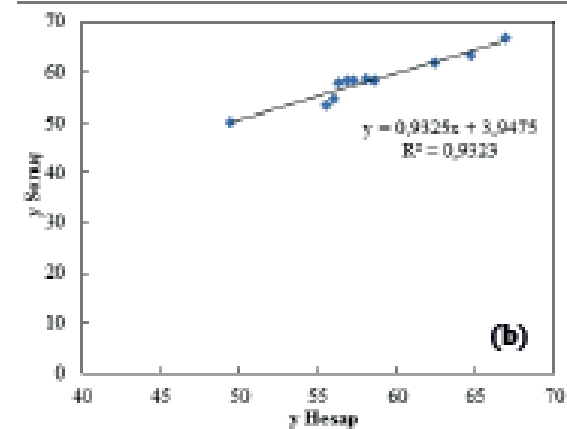
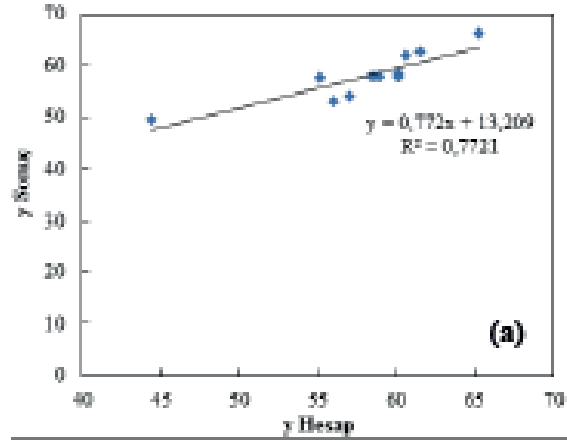
$$Y=40,28+2,073 \times A+0,81 \times B+0,1311 \times C \quad (7)$$

TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri için korelasyon grafikleri sırasıyla Şekil 4 ve Şekil 5’te verilmiştir.

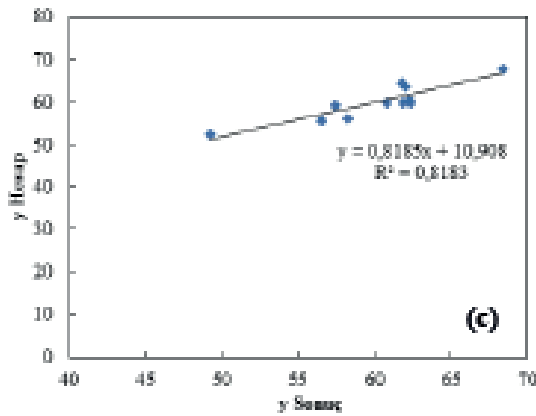
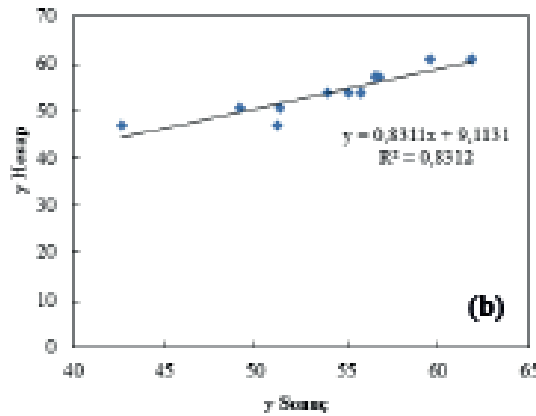
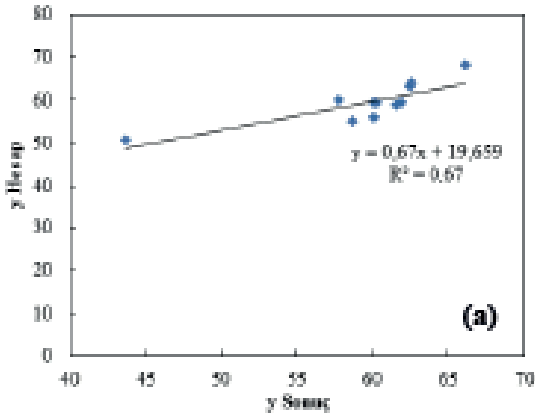
HNTE, ANTE ve TNTE çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla 0,7721, 0,9323 ve 0,7933 olarak hesaplanmıştır.

Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde Y deney değerleri ile Y hesap değerleri arasındaki korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla 0,67, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Buna göre etken parametreler ile en yüksek derecede

anamlı ilişki ANTE çözünme veriminde, en düşük derecede anlamlı ilişki ise Ce çözünme veriminde olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4. HNTE (a), ANTE(b) ve TNTE (c) çözünme verimleri için deneysel Y değerleri ve teorik Y değeri arasındaki ilişki



Şekil 5. Ce (a), La (b) ve Nd (c) çözünme verimleri için deneysel Y değerleri ve teorik Y değeri arasındaki ilişki

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Isparta Çanaklı cevherinde bulunan NTE içeriğinin herhangi bir ön zenginleştirme işlemi uygulanmadan  $H_2SO_4$  liçi ile kazanımının

ve farklı liç koşullarının NTE **çözünme verimleri üzerindeki etkilerinin** incelenmesi hedeflenmiştir.

2<sup>n</sup> faktöriyel tasarımı ve Yates deneysel düzen tekniği ile yapılmış olan,  $H_2SO_4$  konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı temel değişkenler olarak seçildiği deneylerde en iyi sonuçlar 5M  $H_2SO_4$  miktarı, 5 sa. liç süresi ve 100°C pülp sıcaklığı şartlarında elde edilmiş ve bu şartlarda elde edilen TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimi sırasıyla %65,34, %61,80, %65,22, %66,09, %66,86 ve %68,38 olmuştur.

İncelenen parametrelerin çözünme verimleri üzerindeki etkileri incelendiğinde;  $H_2SO_4$  konsantrasyonunun ve pülp sıcaklığının incelenen tüm elementler üzerinde istatistiki açıdan yüksek derecede anlamlı bir etkiye sahip olduğu görülmüş, liç süresi parametresinin ise  $H_2SO_4$  konsantrasyonu ve pülp sıcaklığı kadar yüksek olmamakla birlikte, La hariç tüm elementlerin çözünme verimi üzerinde yine istatistiki açıdan anlamlı etkiye sahip olduğu belirlenmiştir.

TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin olduğu belirlenen parametreler için Minitab yazılımı kullanılarak modeller oluşturulmuş ve reel sonuçlar ile modelden elde edilen sonuçlar arasında korelasyon analizleri gerçekleştirilmiştir. TNTE, HNTE, ANTE, Ce, La ve Nd çözünme verimleri üzerinde etkin parametreler kullanılarak oluşturulan modellerde deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki korelasyon katsayısı ( $R^2$ ) sırasıyla 0,7933, 0,7721, 0,9323, 0,6700, 0,8312 ve 0,8183 olarak hesaplanmıştır. Buna göre etken parametreler ile en yüksek derecede anlamlı ilişki ANTE çözünme veriminde, en düşük derecede anlamlı ilişki ise Ce çözünme veriminde olduğu tespit edilmiştir.

Deneyler sonucu elde edilen çözünme verimlerinden de görüldüğü üzere, incelenen tüm elementlerin çözünme verimlerinin  $H_2SO_4$  miktarına paralel olarak arttığı görülmüştür. Liç süresine göre HNTE çözünme veriminin nispeten sabit bir eğilim izlediği, ANTE çözünme veriminin ise liç süresine bağlı olarak artma eğilimi gösterdiği ve Ce, Nd ve La çözünme verimlerinin liç süresine bağlı olarak çok büyük bir değişim göstermediği görülmüştür. Liç sıcaklığına göre HNTE ve ANTE çözünme verimlerinin artma eğilimi gösterdiği, en

yüksek HNTE (%65,22) ve ANTE (%66,86) çözünme verimlerinin 100°C pülp sıcaklığında gerçekleştiği belirlenmiştir. En yüksek Ce, La ve Nd çözünme verimleri yine 100°C pülp sıcaklığında gerçekleşmiş olup sırasıyla %66,09, %66,09 ve %68,38 olarak bulunmuştur.

Asit konsantrasyonu, çözündürme süresi ve pülp sıcaklığı optimizasyonu ile ön deneylerden elde edilmiş olan TNTE çözünme verimine göre yaklaşık %15 oranında iyileşme sağlanmıştır. Bununla birlikte bastnazit, monazit ve ksenotim gibi ticari NTE üretiminin gerçekleştirildiği minerallerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile direkt veya ön işlemliliği ile elde edilen %80-90 seviyelerine (Vijayalakshmi vd., 2001; Feng vd., 2013; Anufrieva vd., 2014) ulaşılammıştır.

Sonuç olarak Isparta Çanaklı cevherinde bulunan NTE'lerin H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile liçinde asit konsantrasyonu ve sıcaklık şartlarının liç işlemi istatistiki olarak yüksek derecede etkiye sahip olması, elde edilen çözünme verimlerinin atmosferik koşullarda elde edilebilecek sıcaklıklardan daha yüksek sıcaklıklarda ve daha yüksek asit konsantrasyonu kullanımı ile geliştirilebileceğine işaret etmektedir. Bununla beraber Çanaklı yöresine ait NTE içeren ayrılmış piroklastik cevherde bulunan NTE-silikat minerallerinin çözünme verimlerinin geliştirilmesi noktasında, NTE minerallerin çözündürülmesi için çok sayıda farklı proses alternatifi uygulanabilmesi (Kumari vd., 2015; Zhang vd., 2016; Sadri vd., 2017) nedeniyle farklı çözücülerin kullanımı, oksitleme, mekanik aktivasyon gibi alternatif liç prosedürlerinin incelenmesi de önerilmektedir.

## TEŞEKKÜR

Bu çalışma İstanbul Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 50681 No'lu proje ile desteklenmiştir. Yazarlar çalışmaya olan katkılarından dolayı Sercan ERBAŞ'a, numunelerin temini konusunda AMR Mineral Metal Madencilik A.Ş. kurumuna ve Dr. Atilla AYKOL'a teşekkür eder.

## KAYNAKLAR

Abdel-Rehim, A.M., 2002. An Innovative Method for Processing Egyptian Monazite. *Hydrometallurgy*, 67, 9-17.

Amin, M.M., El-Aassy, I.E., El-Feky, M.G., Sallam, A.M., El-Sayed, E.M., Nada, A.A., Harpy, N.M., 2014. Fungal Leaching of Rare Earth Elements from Lower Carboniferous Carbonaceous Shales, Southwestern Sinai, Egypt. *Romanian J. Biophys.*, 24 (1), 25-41.

AMR, 2011, AMR Mineral Metal Inc. [online], [http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR\\_43-101\\_Technical\\_Report\\_AMEC\\_20111024\\_OPT.pdf](http://www.amrmineralmetal.com/download/corporate/AMR_43-101_Technical_Report_AMEC_20111024_OPT.pdf), [Ziyaret Tarihi: 11 Ocak 2013]

Anufrieva, A. V., Buinovskii, A. S., Guluyta, M. A., Molokov, P. B., Ageeva, L. D., Verkhoturova, V. V., 2014. Processing of REE-Containing Ores and Concentrates. *Procedia Chemistry*, 11, 119-125.

Aras, A., Ağacayak, T., 2017. Optimization of Nickel Extraction from Lateritic Ore in Hydrochloric Acid Solution with Hydrogen Peroxide by Taguchi Method. *Selcuk University Journal of Engineering, Science and Technology (SUJEST)*, 5 (3), 341-352.

Arslan, V.İ., 2008. Biyoliç Yöntemiyle Endüstriyel Hammaddelerden Safsızlıkların Uzaklaştırılmasının Araştırılması. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.

Aslan, N., 2008. Application of Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design for Modeling and Optimization of a Multi-gravity Separator for Chromite Concentration. *Powder Technology*, 185, 80-86.

Bayca, S.U., Kisik, H., 2017. Optimization of Leaching Parameters of Aluminum Hydroxide Extraction from Bauxite Waste Using the Taguchi Method. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 37 (1), 196-202.

Castor, S. B. Hedrick, J. B., 2006. Rare Earth Elements. *Society for Mining, Metallurgy and Exploration*, Littleton, Colorado, 769-792.

Chakhmouradian, A. R., Wall, F., 2012. Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and more). *Elements*, 8(5), 333-340.

Demir, F., Dönmez, B., 2008. Optimization of the Dissolution of Magnesium in Citric Acid Solutions. *Int. J. Miner. Process*, 87, 60-64.

Düzyol, S., 2016. Taguchi Deneysel Tasarım Metodu Kullanılarak Karadon (Zonguldak) Kömü-

- rünün Yağ Aglomerasyonu Davranışının İncelenmesi. Çukurova Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, 31 (2), 77-84.
- Duzyol, S., 2018. Turbidity Removal of Fine Coal-water Suspension by Flocculation using Taguchi (L16) Experimental Design. Particulate Science and Technology, 36 (3), 351-356.
- ETİ Maden, 2006. Nadir Toprak Elementleri (NTE) Ön Ekonomik Değerlendirmesi. Eti Maden İşletmeleri Genel Müdürlüğü, Rapor No: ETİ. ARGE.400.02-2004.04.030
- Etibank, 1996. Nadir Toprak Elementleri Çalışma Grubu Sonuç Raporu.
- Feng, X. L., Long, Z. Q., Cui, D. L., Wang, L. S., Huang, X. W., Zhang, G. C., 2013. Kinetics of Rare Earth Leaching from Roasted Ore of Bastnaesite with Sulfuric Acid. Transactions of Non-ferrous Metals Society of China, 23 (3), 849-854.
- Hewedy, M.A., Rushdy, A.A., Kamal, N.M., 2013. Bioleaching of Rare Earth Elements and Uranium from Sinai Soil, Egypt Using Actinomycetes. The Egyptian Journal of Hospital Medicine, 53, 909-917.
- Jordens, A., Cheng, Y.P., Waters, K.E., 2013. A Review of the Beneficiation of Rare Earth Element Bearing Minerals. Minerals Engineering, 41, 97-114.
- Jordens, A., Marion, C., Kuzmina, O., Waters, K.E., 2014. Physicochemical Aspects of Allanite Flotation. Journal of Rare Earths, 32 (5), 476-486.
- Jun T., Jingqun Y., Ruan C., Guohua R., Mintao J., Kexian O., 2010. Kinetics on Leaching Rare Earth from the Weathered Crust Elution-deposited Rare Earth Ores with Ammonium Sulfate Solution. Hydrometallurgy, 101, 166-170.
- Kalinkin, A.M., 2007. Physicochemical Processes in Mechanical Activation of Titanium and Calcium containing Minerals. Russian Journal of Applied Chemistry, 80 (10), 1613-1620.
- Kalinkin, A.M., Kalinkina, E.V., Vasil'eva, T.N., 2004. Effect of Mechanical Activation on Sphene Reactivity. Colloid Journal, 66 (2), 160-167.
- Kanazawa, Y., Kamitani M., 2006. Rare Earth Minerals and Resources in the World. Journal of Alloys and Compounds, 408-412, 1339-1343.
- Kul, M., Topkaya Y., Karakaya İ., 2008. Rare Earth Double Sulfates from Pre-concentrated Bastnasite. Hydrometallurgy, 93, 129-135.
- Kumari, A., Panda, R., Jha, M. K., Kumar, J. R., Lee, J. Y., 2015. Process Development to Recover Rare Earth Metals from Monazite Mineral: A review. Minerals Engineering, 79, 102-115.
- Mariano, A. N., 1993. The Atomic Arrangement of Bastnasite-(Ce), Ce(CO<sub>3</sub>) F, and Structural Elements of Synchysite-(Ce), Röntgenite-(Ce), and Parisite-(Ce). American Mineralogist, 78, 415-418.
- Naik, P.K., Reddy, P.S.R., Misra, V.N., 2004. Optimization of Coal Flotation using Statistical Technique. Fuel Processing Technology, 85, 1473-1485.
- Naik, P.K., Reddy, P.S.R., Misra, V.N., 2005. Interpretation of Interaction Effects and Optimization of Reagent Dosages for Fine Coal Flotation. Int. J. Miner. Process, 75, 83-90.
- Naumov, A.V., 2008. The Review of the World Market of Rare-Earth Metals. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 49 (1), 14-22.
- Obeng, D.P., Morrell, S., Napier-Munn, T.J., 2005. Application of Central Composite Rotatable Design to Modelling the Effect of some Operating Variables on the Performance of the Three-product Cyclone. Int. J. Miner. Process., 76, 181-192.
- Özbayoğlu, G., Atalay M.Ü., 2000. Beneficiation of Bastnaesite by a Multi-gravity Separator. Journal of Alloys and Compounds, 303-304, 520-523.
- Özensoy, E., 1982. Teknolojik ve Bilimsel Araştırmalarda Modern Deney Tasarımcılığı ve Optimizasyon Yöntemleri. M.T.A. Enstitüsü Yayınları Eğitim Serisi No: 24, s. 26-35.
- Reza, K. A., Hassan S., Sheida A., Javad F., 2014. Preconcentration of Rare Earth Elements from Iranian Monazite Ore by Spiral Separator using Multi-response Optimization Method. International Journal of Mining Science and Technology, 24, 117-121.
- Romero, J.L, McCord, S.A., 2012. Rare Earth Elements: Procurement, Application, and Reclamation. (Report No. SAND2012-6316), Sandia National Laboratories.

Sadri, F., Nazari, A. M., Ghahreman, A., 2017. A Review on the Cracking, Baking and Leaching Processes of Rare Earth Element Concentrates. *Journal of Rare Earths*, 35 (8), 739-752.

Shojai, M.S., Mohammad-Taghi Khorasani, M.T., Jamshidi, A., 2012. Hydrothermal Processing of Hydroxy Apatite Nanoparticles – A Taguchi Experimental Design Approach. *Journal of Crystal Growth*, 361, 73–84.

Simate, G.S., Ndlovu, S., Gericke, M., 2009. Bacterial Leaching of Nickel Laterites using Chemolithotrophic Microorganisms: Process Optimisation using Response Surface Methodology and Central Composite Rotatable Design. *Hydrometallurgy*, 98, 241-246.

Tuncuk, A., Akcil, A., 2014. Removal of Iron from Quartz Ore Using Different Acids: A Laboratory-Scale Reactor Stud. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 35, 217-228.

Vijayalakshmi, R., Mishra, S. L., Singh, H., Gupta, C. K., 2001. Processing of Xenotime Concentrate by Sulphuric Acid Digestion and Selective Thorium Precipitation for Separation of Rare Earths. *Hydrometallurgy*, 61 (2), 75-80.

Wang, W., Pranolo, Y., Cheng, C.Y., 2011. Metallurgical Processes for Scandium Recovery from Various Resources: A review. *Hydrometallurgy*, 108 (1-2), 100–108.

Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı, 1999. Endüstriyel Mineraller Envanteri. İMMİB.

Zhang, J., Zhao, B., Schreiner, B., 2016. Separation Hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Switzerland, Springer International Publishing, ISBN: 978-3-319-28235-0.

Vapur, H., Top, S., Demirci, S., 2017. Purification of Feldspar from Colored Impurities using Organic Acids. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 53 (1), 150-16.



Derleme / Review

## ALTIN CEVHERLERİNİN KARAKTERİZASYONUNDA KULLANILAN MİKRO ANALİTİK YÖNTEMLER

### MICRO-ANALYTICAL METHODS USED IN CHARACTERIZATION OF GOLD ORES

Oktay Celep<sup>a,\*</sup>, Ahmet Deniz Baş<sup>b,\*\*</sup>, Ersin Yener Yazıcı<sup>a,\*\*\*</sup>, Hacı Deveci<sup>a,\*\*\*\*</sup>

<sup>a</sup> Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Trabzon, Türkiye  
<sup>b</sup> Laval Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Quebec, Kanada

**Geliş Tarihi / Received** : 8 Şubat / February 2018

**Kabul Tarihi / Accepted** : 28 Ağustos / August 2018

#### Anahtar Sözcükler:

Altın cevherleri,  
Mikro-analiz,  
QEMSCAN,  
MLA,  
EPMA,  
PIXE,  
SIMS

#### ÖZ

Mikro analitik teknikler, cevher karakterizasyon çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Altın cevherlerinin, özellikle refrakter altın cevherlerinin karakterizasyonunda da etkin bir şekilde kullanılan bu teknikler, doğruluk ve hassasiyeti yüksek oldukça faydalı bilgiler sunmaktadır. Cevher hakkındaki bu bilgiler doğru proses seçiminin yapılmasına ya da mevcut prosesin etkin bir şekilde kontrol edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu çalışmada, altın cevherlerinin karakterizasyonunda, mikroskobik (visible) altının belirlenmesinde kullanılan QEMSCAN (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscope), MLA (Mineral Liberation Analyzer) gibi SEM (Scanning Electron Microscopy) temelli geliştirilmiş modern otomatik analiz yöntemlerinin yanı sıra refrakter altın cevherlerinde mikroskop altında kolayca görülemeyen, çok ince 'invisible' altının belirlenmesinde kullanılan EPMA (Electron-Probe Micro-Analysis),  $\mu$ -PIXE (Micro-particle-induced X-ray emission) ve SIMS (Secondary-Ion Mass Spectrometry) gibi yaygın olarak kullanılan mikro analitik yöntemler tanıtılmakta ve yapılan güncel çalışmalardan örnekler sunulmaktadır.

#### ABSTRACT

Micro-analytical techniques are widely used in the ore characterization. These techniques, which are effectively used in the characterization of gold ores, especially refractory gold ores, give very useful information with high accuracy and precision. This information on ore mineralogy ensures to select the right process or efficiently control the existing process. In this study, the most commonly used micro analytical techniques such as EPMA,  $\mu$ -PIXE, and SIMS for determining 'invisible' gold in refractory gold ores, as well as modern automated analysis methods such as QEMSCAN and MLA used for detecting visible gold are introduced with an overview of recent studies in which these techniques have been successfully exploited.

#### Keywords:

Gold ores,  
Micro-analysis,  
QEMSCAN,  
MLA,  
EPMA,  
PIXE,  
SIMS

\* Sorumlu yazar / Corresponding author: [ocelep@ktu.edu.tr](mailto:ocelep@ktu.edu.tr) • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

\*\* [ahmet-deniz.bas.1@ulaval.ca](mailto:ahmet-deniz.bas.1@ulaval.ca) • <https://orcid.org/0000-0003-4633-9053>

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

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

Bu makalenin tüm yayın hakları TMMOB Maden Mühendisleri Odası'na aittir © 2018 /

Copyright © 2018 Published by UCTEA Chamber of Mining Engineers of Turkey. All rights reserved.



## GİRİŞ

Altın içeren cevherlerin mineralojik özelliklerinin belirlenmesi, uygun ve etkin bir proses seçiminin yanı sıra, operasyon esnasında altının davranışını tahmin etmek için oldukça önemlidir (Celep vd., 2008; Goodall ve Scales, 2007). Ancak, yüksek maliyet ve yaşanan teknik güçlüklerden dolayı altın cevherlerinin detaylı karakterizasyonuna yönelik uygun bir mineralojik analiz çoğunlukla yapılmamaktadır. Bununla birlikte, otomatik mineralojik analiz tekniklerinin hızlı ve daha düşük maliyette mineralojik analiz imkânı sağlaması, altın endüstrisine önemli katkılar sağlamıştır (Goodall ve Scales, 2007). Altın cevherlerinin karakterizasyonu, özellikle refrakter tip altın cevherlerinin değerlendirilmesine olan ilgiden dolayı daha da önem kazanmıştır. Altın cevherleri için en uygun prosesi belirlemek için cevherin aşağıda tanımlanan mineralojik özelliklerinin belirlenmesi gerekmektedir (Marsden ve House, 2006). Bunlar:

- Altın tenörü
- Cevher mineralojisi
- Diğer değerli minerallerin içerikleri
- Proseste potansiyel olarak zararlı olabilecek metallere/elementlerin ve minerallerin konsantrasyonları (siyanür tüketen mineraller, killer vs.)
- Altın tane boyut dağılımı
- Altının bulunuşu (nabit, alaşım ve mineral tipi)
- Altın ve altın taşıyıcı minerallerin serbestleşme derecesi

Optik mikroskoplar, cevher minerallerin tanımlanması, tane sayım yöntemiyle serbestleşme derecesinin belirlenmesi amacıyla kullanılan en bilinen ve ucuz cihazlardır. Optik mikroskobun kullanımı zaman ve kolaylık açısından avantajlı olmasına rağmen, istatistiksel anlamda önemli bir veri tabanının sağlanmasının zor olmasından dolayı otomatik sistemlerin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmuştur (Fandrich vd., 2007). Optik mikroskop kullanılarak minerallerin optik özelliklerine göre yapılan otomatik görüntü analizinde, bazı optik özelliklerin (renk gibi) çakışması, yan-

sımının parlatma kalitesine bağlı olması ve opak olmayan minerallerin epoksi reçineden ayırt edilememesi minerallerin belirlenmesini ya da analizini güçleştirmektedir (Can ve Çelik, 2009; Lane vd., 2008).

Altın ve altın ile ilişkili olarak bulunan minerallerin yansıma, sertlik, dilinim ve diğer özelliklerinin tanımlanmasında optik mikroskobun kullanımı yaygındır. Buna rağmen, otomatik mikro-analiz teknikleri, hızlı ve daha düşük maliyet ile analize imkân sağlamaları nedeniyle, özellikle altın gibi değerli metallerin analizinde yaygın bir şekilde kullanılmaya başlanmıştır. Fiziksel olarak bağlı haldeki mikroskobik (visible) altının yanı sıra, katı çözelti formundaki kolayca ayırt edilemeyen (invisible) altın taneleri de bu sistemlerle kısa sürede ve doğru bir şekilde analiz edilebilmektedir (Lastra vd., 2007).

Bu çalışmada, altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılan QEMSCAN, MLA gibi SEM temelli mikroskobik altının belirlenmesinde kullanılan geliştirilmiş modern otomatik analiz yöntemlerinin yanı sıra, görülemeyen (invisible) altının belirlenmesinde kullanılan SIMS, PIXE ve EPMA gibi mikro-analiz yöntemleri ve cihazları tanıtılmış, yapılan güncel çalışmalardan örnekler sunulmuştur.

## 1. REFRAKTER ALTIN CEVHERLERİNİN ÖZELLİKLERİ

'Refrakter' terimi, altının doğrudan tipik siyanür liçi koşullarında yüksek verim (>%90) ile kazanılmadığı cevherler için kullanılmaktadır (Komnitsas ve Pooley, 1989; Prasad vd., 1991; Fleming, 1992; La Brooy vd., 1994; Pyke vd., 1999; Celep vd., 2008, Celep, 2011 ve 2015). Refrakter cevherlerde altın, çok farklı şekillerde bulunabilmektedir. Cevherin refrakterliğini etkileyen başlıca mineralojik özellikler aşağıda verilmektedir (Harris, 1990; Gasparrini, 1993; Chen vd., 2002; Vaughan, 2004; Venter vd., 2004; Spry vd., 2004).

- Altının, pirit ve arsenopirit gibi sülfürlü minerallerin içerisinde, çok küçük boyutta dağılmış taneler veya katı solüsyon şeklinde, kapanım halinde bulunması,

- Cevherde adsorplayıcı özelliğe sahip organik/inorganik karbon veya diğer (kil, sülfürlü mineraller vs) bileşenlerin bulunması ve bu bileşenlerin çözünmüş altın kayıplarına neden olmaları,

- Altının elektrik, altın tellüritler,  $AuSb_2$  (aurostibnit),  $Au_2Bi$  gibi siyanürde zor çözünen alaşımlar şeklinde bulunması,

- Siyanür liçinde kolayca çözünen, aşırı siyanür ve oksijen tüketimine neden olan sülfürlü ve oksitli minerallerin (özellikle oksitli/sülfürlü bakır mineralleri ve pirotin gibi) bulunması,

- Liç esnasında altın yüzeyinin pasifleşmesi.

Altın cevherlerde çoğunlukla ince taneli ve sülfürlü, oksitli ve silikatlı minerallerin içerisinde fiziksel kapanım halinde bulunmaktadır. Refrakter cevherlerde mineral matriksi içinde kapanım halinde bulunan altın ile liç reaktifinin teması sağlanamadığı için altın çözünmez ve altın liç verimi düşük olmaktadır. Liç verimini artırmak için liç öncesinde, değerli metal ile liç reaktifinin temasını sağlamak için farklı fiziksel ve özellikle de kimyasal ön işlemlerin uygulanması gerekmektedir. Bu ön işlemlerin seçiminde belirli teknik, ekonomik ve çevresel faktörler göz önüne alınmaktadır (Marsden ve House, 2006; Adams, 2016; Celep vd., 2009).

Bazı refrakter tip cevherlerde, reaktif mineraller yan reaksiyonlar sonucu liç reaktifinin aşırı tüketimine neden olmaktadır. Bunun sonucunda pulpte altının liçi için yeterli siyanür ve/veya oksijen kalmayabilir. Bunun dışında cevherde bulunan bazı bileşenler (organik/inorganik karbon, sülfürlü mineraller, kil mineralleri vd.) siyanür liçinde çözünmüş altını adsorplayarak ya da çöktürerek altın kayıplarına neden olurlar. Elektrik, altın tellüritler,  $AuSb_2$  (aurostibnit),  $Au_2Bi$  gibi zor çözünen alaşımlardan dolayı da altın verimi düşük olmaktadır. Bu tür yapılar cevherin refrakterlik derecesini gösterir ve uygulanacak ön hazırlık yöntemin seçiminde önemli rol oynar. Cevherin refrakterliği, büyük ölçüde ana kayacın mineralojik özellikleri ile ilişkilidir. Dolayısıyla sadece altın dağılımı değil aynı zamanda gang mineralojisinin de belirlenmesi kullanılacak prosesin etkinliği için önemlidir (Adams, 2016; Celep, 2011 ve 2015).

Karakterizasyon açısından bakıldığında altının iki farklı formda bulunduğu söylenebilir: 1. Mikroskobik (visible) altın, 2. Görülemeyen (invisible ya da submicron) altın. Altının hangi türde ve hangi minerallerle ilişkili olarak bulunduğunu belirlemek zenginleştirme, ön hazırlık, liç sonrası saflaştırma/metal kazanımı ve atıkların rehabilitasyonu yöntemlerinin seçiminde önemli rol oynamaktadır (Goodall, 2005).

### 1.1. Mikroskobik (visible) altın

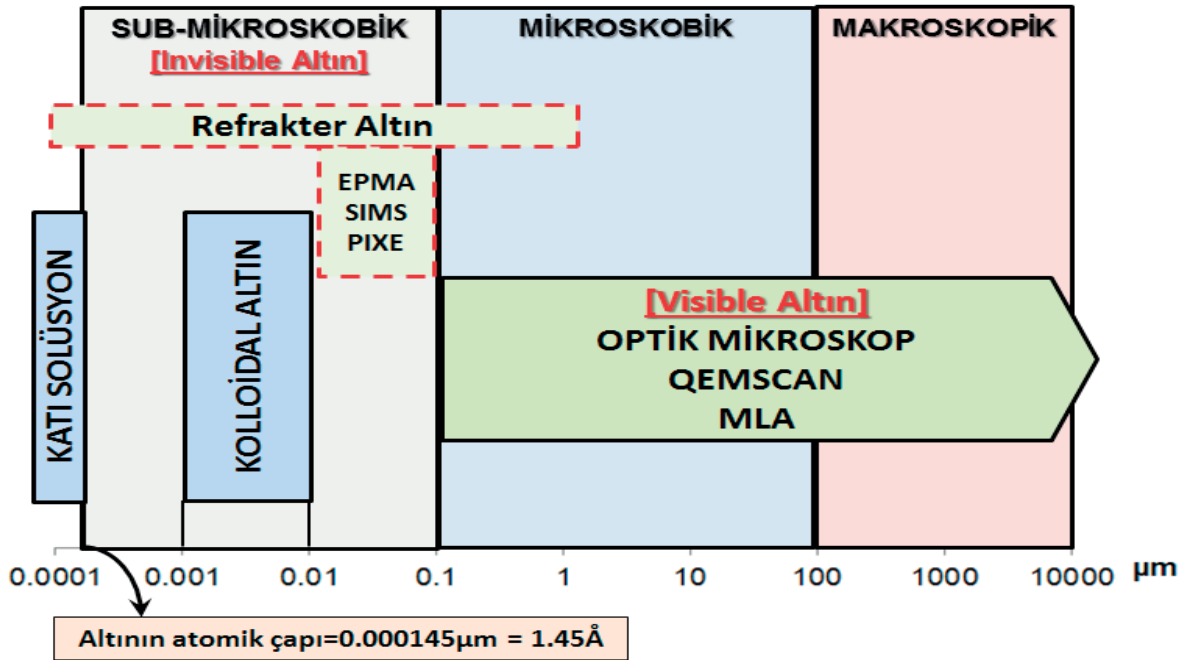
Mikroskobik altın, optik mikroskop ( $>1\mu m$ ) ve SEM ( $>0,1\mu m$ ) ile belirlenebilen altın olarak tanımlanmaktadır (Cook ve Chryssoulis, 1990). Genellikle altın cevherlerinin karakterizasyonunda görünebilir altının bulunuşu, tane boyut dağılımı, serbestleşme durumu ve liç davranışı üzerine etkilerinin belirlenmesine yönelik yapılmaktadır (Şekil 1) (Hausen, 2000).

### 1.2. Görülemeyen (invisible) altın

Optik mikroskop ve SEM ile belirlenemeyen/ saptanamayan ve genel olarak pirit ve arsenopirit gibi bazı minerallerde iz element olarak bulunan altın için "görülemeyen altın" (invisible gold) terimi kullanılmaktadır. Bu tür cevherlerdeki altını belirlemek için SIMS veya düşük tayin limitine sahip mikro-prop teknikleri tercih edilmektedir (Şekil 1) (Petruk, 2000; Healy ve Petruk, 1990).

"Görülemeyen" altın ilk olarak Burg (1930) tarafından koloidal altın (colloidal gold) ve katı solüsyon (solid solution) olarak iki şekilde tanımlanmıştır. Daha sonra bu tanım, sülfürlü minerallerin yapısı içerisinde  $1000\text{Å}$ 'dan daha küçük, kapanım halinde bulunan altın anlamında kullanılmaya başlanmıştır (Şekil 1) (Boyle, 1979; Cook ve Chryssoulis, 1990). Mineralin yapısı içerisinde bu şekilde bulunan altın, çoğunlukla "mikron-altı (*sub-microscopic*)" ya da kimyasal bağlı/moleküler (*chemically bound-molecular*) olarak da ifade edilebilir (Genkin vd., 1998; Goodall, 2005).

Koloidal altın, sülfürlü mineraller içerisindeki mikrondan daha küçük boyutlarda altın ink-



Şekil 1. Tane boyutuna göre altın cevherlerinin sınıflandırılması (Haycock, 1937; Cabri ve Jackson, 2011'den değiştirilerek)

lüzonları olup, optik ve geleneksel taramalı elektron mikroskoplarında (SEM) görülemeyen, ancak SIMS veya HR-TEM (High-Resolution Transmission Electron Microscopy) gibi yüksek çözünürlüğe sahip elektron mikroskoplarında belirlenebilen veya analiz edilebilen altın olarak tanımlanabilmektedir (Adams, 2016; Chryssoulis vd., 1987). Kolloidal altın 5-500nm arasında boyutlara sahip olabilir. Çoğunlukla küresel olup, sadece sülfürlü mineral matrisi içinde değil aynı zamanda kil mineralleri içerisinde de bulunabilmektedir (Bakken vd., 1989). Kolloidal altının ana taşıyıcı minerali genellikle pirit olup daha az oranda arsenopirittir. Bundan dolayı da altın içeren bir pirit konsantresi üretmek için flotasyon yöntemi yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Chryssoulis ve Grammatikopoulos, 2003).

Sülfürlü mineraller içerisindeki altının varlığı uzun zamandır bilinmesine rağmen, spektrografik cihazların tayin limitlerinin yetersizliğinden dolayı belirlenmesi güç olmuştur. Görülemeyen (invisible) altın genellikle arsenopirit, pirit ve diğer arsenik içeren sülfürler

içerisinde ve daha az oranda kalkopirit, piritin, bornit, galen ve tetrahedrit içerisinde bulunmaktadır (Cook ve Chryssoulis, 1990; Chryssoulis vd., 2004).

Refrakterliğin bir diğer nedeni de altının 'yüzey altın (*surface gold*)' şeklinde bulunmasıdır. Bu tür altın, cevherdeki karbonlu bileşenlerin yüzeyine adsorblanmış olan altın olarak ifade edilmektedir. 'Yüzey altın', hidrotermal çözeltilerden iyon değişimi, çökelme, indirgenme ve sorpsiyon proseslerinin sonucu olarak oluşabilir. Sorpsiyon, karbonlu bileşikler içeren 'preg-robbing' türü altın cevherlerinde, bu bileşiklerin altını adsorplamasına benzerdir (Adams ve Burger, 1998 a,b). Çözünmüş olan altın doğal olarak ya da bir proses esnasında pirit yüzeyine indirgenerek çökebilir (Chryssoulis, 1997).

Mikroskobik altının (>0,1 µm) (Henley, 1992). belirlenmesinde QEMSCAN ve MLA gibi yöntemler uygun olabilirken, katı solüsyon ya da kolloidal altın olarak tanımlanan (Chryssoulis ve Cabri, 1990) 'invisible' altının (0,1 µm – 0,001 µm) belirlenmesinde bu gibi ekipmanlar yeterli olmamaktadır (Goodall vd., 2005a;

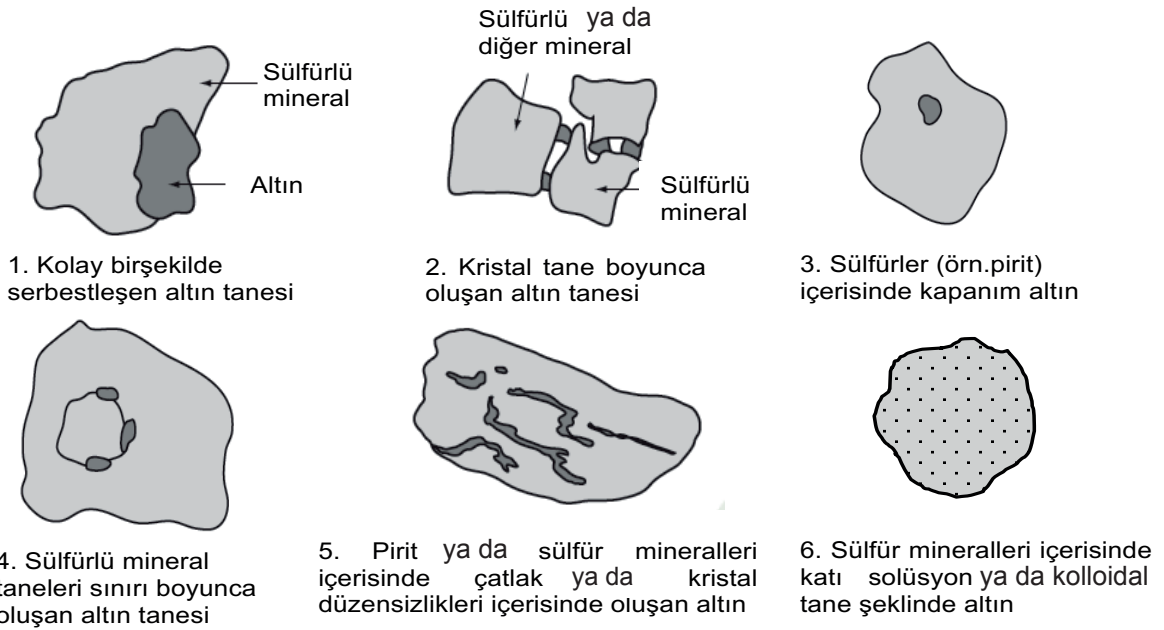
Cabri ve Jackson, 2011; Sutherland ve Gottlieb, 1991) (Şekil 1).

Sülfürlü mineraller içerisinde altının bulunuşu (Şekil 2), altın cevherlerinin refrakterliğini belirleyen en önemli etkenlerden birisi olup, siyanür liçinde düşük altın verimleri elde edilmesine neden olmaktadır. Refrakterliğin sebeplerinin belirlenmesi etkin bir prosesin geliştirilmesi açısından oldukça önemli olmaktadır. Altının bulunuşu ile ilgili bu bilgiler, proses dizaynı ve optimizasyonu için metalurjik çalışmaların temelini oluşturmaktadır. Bu nedenle cevherin altın mineralojisini en

kapsamlı bir biçimde belirlemek için farklı kimyasal analiz ve metalurjik testlerin birlikte uygulanması gerekmektedir.

## 2. MİKRO-ANALİTİK YÖNTEMLER

Elektron mikroskopunda altın tayin limitleri 100-200 g/t arasında olmasına karşın, mikro-analitik teknikler ile çok daha düşük konsantrasyonlarda (<1ppm) katı solüsyon (solid solution) ve koloidal altın belirlenebilmektedir (Marsden ve House, 2006).



Şekil 2. Sülfürlü mineraller içerisinde altının oluşum şekilleri (Marsden ve House, 2006)

Mikro analitik teknikler, cevher mikroskopunda belirlenemeyen altın/gümüş içeren fazların/ minerallerin belirlenmesinde yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Goodall ve Scales, 2007; Celep, 2011). Özellikle refrakter cevherlerin karakterizasyonuna yönelik mikro analitik teknikler geliştirilmiştir (Petruk, 2000). Bu teknikler içerisinde en yaygın ve pratik yöntemlerden biri olan enerji saçınımlı X-ışını mikro analizi (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy-EDS), lityumdan daha ağır olan tüm elementlerin belirlenmesinde kullanılabilir (Andrews, 2007). EDS analizinin

temel dezavantajı nispeten düşük spektral çözünürlüğe ve yüksek tayin limitlerine sahip olmasıdır (Reed, 2005). Fakat bu teknik, cevherlerin altın içeriğinin, altının diğer minerallerle ilişkisinin ve serbestleşme derecesinin belirlenmesinde başarılı bir şekilde uygulanmaktadır. SEM-EDS detektörünü kullanan QEMSCAN (Goodall vd., 2005b) ve MLA sistemlerinin, çok çeşitli metalik cevherler ve kömür üzerinde uygulamaları bulunmaktadır (Fandrich vd., 2007).

Mikro analitik teknikler kullanılarak yapılan çalışmalarda, refrakter altın cevherlerindeki

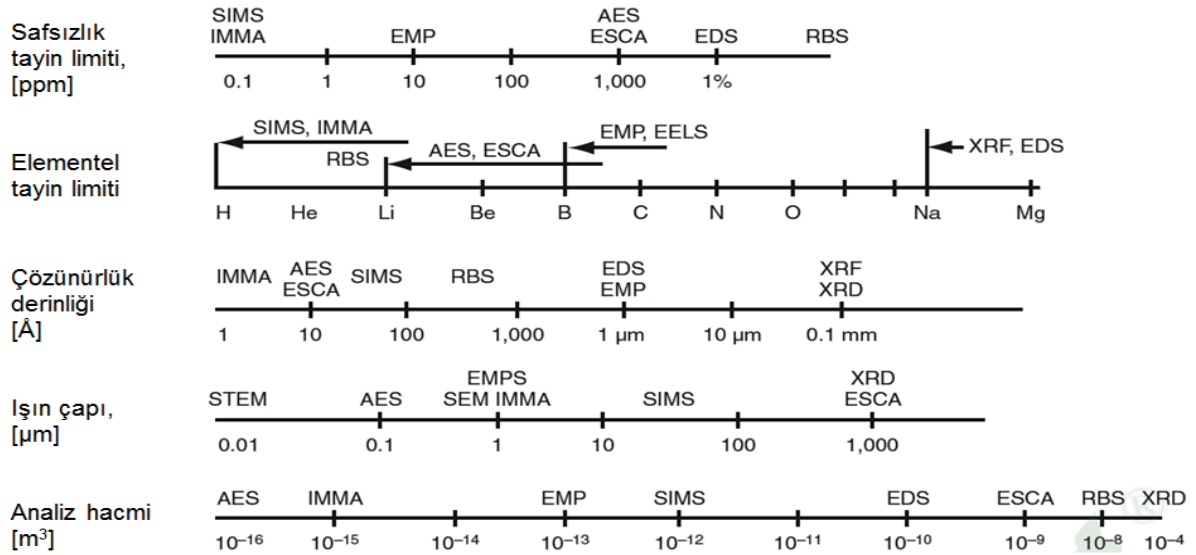
altının çoğunlukla pirit ya da arsenopirit içerisinde kapanım halde (Cabri vd., 1989; Cabri, 1987; Pratt ve Duke, 2003) ya da bu minerallerin kristal kafes yapısında bulunduğu belirlenmiştir (Cook ve Chryssoulis, 1990). Bu tür cevherler düşük altın kazanımının elde edildiği başlıca refrakter altın cevherleri olarak değerlendirilmektedir. Goodall vd. (2005 a,b), farklı özellikteki refrakter cevherlerden görülemeyen (invisible) altının karakterizasyonunda PIXE (Proton Induced X-ray Emission) tekniğini kullanmışlardır. Paktunç vd. (2006), refrakter piritik altın cevherinin kavulması esnasında oluşan oksidasyon ürünlerinin konsantrik bant şeklinde hematit ve maghemit içerdiğini belirlemişlerdir. Bu ürünlerden yüksek poroziteye sahip olan hematit içerisindeki altının siyanür liçinde kazanılabildiği, ancak maghemit içerisindeki altının kazanımının ise düşük olduğu belirlenmiştir.

Özellikle sülfürlü mineraller içerisinde katı solüsyon ya da mikron altı boyutlardaki altın tanelerinin (<1 µm) (Cook ve Chryssoulis, 1990) belirlenmesinde kullanılan WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectroscopy) sistemleri yüksek çözünürlükleri, düşük tayin limitleri ve hafif elementleri analiz edebilme-

si gibi özelliklerinden dolayı EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) sistemlerine göre daha avantajlıdır (Tanaka vd., 2008). WDS elektron mikro-prob analizörleriyle (EPMA) birlikte kullanılırlar. Düşük tayin limitlerine sahip olan bu teknik, ana ve iz element analizleri için ve altın minerallerinin belirlenmesinde kullanılan en etkili tekniklerden biridir (Newbury, 1986; Reed, 1990). Detaylı mikro analiz amacıyla kullanılan teknikler Çizelge 1'de özetlenmiştir. Özellikle refrakter altın cevherlerinde görülemeyen (invisible) altın oluşumlarının belirlenmesinde elektron mikro-prob analizörü (EPMA), Proton indüksiyonlu X-ışını analizörü (PIXE-Proton Induced X-ray Analyser) (Chen vd., 2002; Goodall vd., 2005a), ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS-Secondary Ion Mass Spectrometry) (Paktunç vd., 2006) ve Synchrotron X-ray Fluorescence (XAFS) (Jones vd., 1997) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Şekil 3'de ise kullanılan mikro-analitik yöntemlerin element tayin limitleri, çözünürlükleri, ışın çapı ve analiz hacmi gibi parametreleri görülmektedir. Çizelge 2'de de altının proses mineralojisinde kullanılan teknikler, limitleri ve uygulamaları listelenmiştir.

Çizelge 1. Mikro-analitik yöntemler (Paktunç, 1996)

Mikro-analitik Yöntem	Kullanım alanları	Işın çapı/ Etki alanı	En düşük belirleme limiti
EPMA	Kantitatif majör ve minör element analizi	1-2µm	100 g/t
SEM-EDXA	Kalitatif major element tayini ve görüntüleme	0,1µm	400 g/t
µPIXE	Kantitatif iz element analizi (z>10), sıvı kapanım analizi	1-15µm tarama	1-10 g/t >50 g/t
SIMS	Kantitatif iz element analizi, hafif element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri	25-60µm	0,02-1 g/t
LA-ICP-MS	Kantitatif iz element analizi, duraylı ve radyojenik izotop analizleri, sıvı kapanım analizi	15-50ppm	0,01-0,1
TOF-LIMS	Kalitatif iz element analizi, yüzey özellikleri ve derinlik profili	2-5µm	
AMS	Kantitatif iz element analizi	200-1000µm	<<1 mg/t
XRMF	Kantitatif majör, minör ve iz element analizleri (z>10)	100µm	düşük g/t
SXRF	Kantitatif iz element (z>10) analizleri, sıvı kapanım analizleri	20µm	0,1-4 g/t 2000 g/t

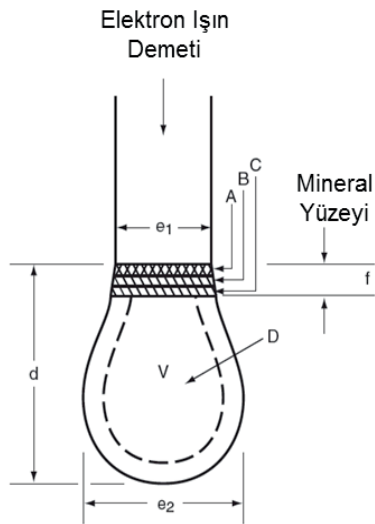


Şekil 3. Mikro-analitik metotların özellikleri (Kossowsky, 1983; Marsden ve House, 2006)

Çizelge 2. Altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılan teknikler (Zhou vd., 2004; Zhou ve Cabri, 2004; Marsden ve House, 2006)

Teknik	Kısaltma	Belirleme Limiti	Uygulama
Küpelasyon (Fire Assay)	FA	0,1-50 g/t Au	Her yapıdaki altının belirlenmesi
Küpelasyon+AAS	FA-AA	0,001 g/t Au	Her yapıdaki altının belirlenmesi
Siyanür liçi	CN	-	Siyanürle kazanılabilen altının belirlenmesi
Gravite zenginleştirme	GC	-	Altın ve altın içeren minerallerin zenginleştirilmesi
Asit diagnostik liç	ADL	-	Karbonatlar, sülfürler ve silikatlar ile ilişkili altının belirlenmesi
Optik mikroskop	OMS	~ 0,5 µm	Altın tanelerinin belirlenmesi, alterasyon ve yapısal özelliklerin incelenmesi
Otomatik dijital görüntüleme sistemi	ADIS	-	Altın tarama ve ölçülmesi
Taramalı elektron mikroskop	SEM	Yarı kantitatif	Altın tarama, mineral belirleme ve yüzey morfolojisi inceleme
SEM ile kantitatif belirleme	IA	1,5-3 µm	Altın tarama, mineral belirleme ve yüzey morfolojisi belirleme, serbestleşme ve modal analizi
Elektron mikro-prob analiz	EMPA	%0,1 EDX %0,02WDX	Altın ve ilişkili minerallerin bileşimsel analizi
Dinamik ikincil iyon kütle spektrometre	D-SIMS	<ppm	Sülfürler ve FeO <sub>x</sub> minerallerindeki altının haritalanması ve miktarsal ölçümü
Proton-X-ray emisyon Spektroskopi	µ-PIXE	ppm	Sülfürler ve silikatlar içindeki altının ölçülmesi
Lazer mikroprob-endüktif birleştirilmiş plazma-kütle spektrometre	LAM-ICP-MS	ppb	Sülfürler, silikatlar ve oksitler içindeki altının ölçülmesi
Time-of-flight lazer iyon kütle spektrometre	TOF-LIMS	ppm	Yüzey altının belirlenmesi

Bir elektron mikro-prob cihazı temelde bir elektron demeti, ikincil elektron (SE) dedektörü, geri saçınımlı elektron (BSE) dedektörü, EDS veya WDS dedektörü ile analizörden oluşmaktadır (Paktunç, 1996). X-ışını kaynağı olarak da tungsten veya  $LaB_6$  filamentler kullanılmakta olup, üretilen X-ışını vakum altında mercekten yansıtılarak örnek üzerine odaklandırılır. Örnekten yansıyan ikincil elektron, geri saçınımlı elektron ve X-ışınlarından yararlanılarak SEM-EDS ve EPMA analiz sistemlerinde analiz edilmektedir. Şekil 4, elektron mikroskobu ve elektron mikro-probunda, katı numuneyle elektron demetinin etkileşimini ve tipik sızma derinliklerini (birkaç atomik tabaka) göstermektedir. Gönderilen elektron ışın demetiyle (1-20 keV) numunedeki yüzey atomları uyarılmakta ve ikincil ve geri saçınımlı elektronların enerjileri analiz edilmektedir. Birincil ışın demeti yaklaşık 0,2-2  $\mu m$  derinliğe kadar nüfuz edebilir ve EDS ile belirlenebilir (Marsden ve House, 2006).



- $e_1$ : Işın çapı
- $e_2$ : Işın yayılımı
- A: Auger elektronlarının sızma derinliği (5-10Å)
- B: İkincil elektronların sızma derinliği (100-200Å)
- C: Geri saçınımlı elektronları (BSE) (300-400Å)
- D: X-ışınlarının hacmi
- V: Birincil elektronların etkileşim hacmi
- d: Etkileşim derinliği (1-3  $\mu m$ )
- f: İnce film iletimi

Şekil 4. Katı yüzeyinde elektron demetinin oluşumu (Marsden ve House, 2006)

## 2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu Sistemleri

Enerji yayılımı spektrometresi ile donatılmış taramalı elektron mikroskopları (SEM-EDXA) cevher karakterizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar, elektron probe mikro analiz temelli sistemlerden daha ucuz ve optik sistemlerden daha anlamlı ve doğru bilgiler sağlayabilecek özelliktedirler. Ticari öneme sahip olan QEMSCAN™ (Quantitative Evaluation of Mineralogy by Scanning Electron Microscope) ve MLA (Mineral Liberation Analyzer) iki önemli SEM temelli otomatik görüntü analiz sistemleridir. Bu sistemlerin her ikisi de Avustralya'da geliştirilmiş ve son 25 yıldan fazla zamandır tüm Dünya'da kullanılmaktadır (Zhou ve Gu, 2016). Başlangıçta minerallerin serbestleşme özelliklerinin belirlenmesi amacıyla dizayn edilmelerine rağmen, günümüzde görünür altın tanelerinin karakterizasyonunda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Mikroskobik altının otomatik olarak belirlenmesi için taramalı elektron mikroskop sistemleri (Scanning Electron Microscope-SEM) ilk kez 1976-1977 yıllarında geliştirilmiştir (Goodall ve Scales, 2007).

### 2.1.1. QEMSCAN™

Cevherde altının dağılımı, tane boyutu ve oluşum şekli (serbestleşme, mineral ilişkileri) QEMSCAN ve MLA yöntemleriyle belirlenebilmektedir (Coetzee vd., 2011). QEMSCAN™ sistemi QEMSEM® ile başlayan otomatik mineralojik analiz sistemlerinin üçüncü kuşağıdır. QEM\*SEM® sistemi CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation-Avustralya) tarafından geliştirilmiş ve bu teknoloji Intellection Pty Ltd. şirketi tarafından QEMSCAN™ olarak pazarlanmıştır (Goodall vd., 2005b ve 2012; Latti, 2001; Andersen vd., 2009).

Bu sistemde taneler BSE (back scattered electron) parlaklıklarıyla belirlenirler. Miktar analizi ise mevcut veri tabanındaki X-ışını element spektrumlarının karşılaştırılmasıyla birlikte on-line olarak gerçekleştirilir (Goodall, 2008). Mevcut mineralleri haritalandırmak

için numune üzerinde bir seri noktanın her birinde geri saçınımlı elektron (BSE) dedektörü ve enerji saçınımlı (energy dispersive) X-ışını dedektörü kullanılmaktadır. Tanımlanan her bir noktada, X-ışınlarına maruz kalmış bölgelerin analizi için BSE sinyalleri kullanılır. 20-30ms süreyle toplanan X-ışınları bilgisayar yazılımı yardımıyla hesaplanarak minerallerin içerdikleri element miktarlarına göre tanımlanması sağlanmaktadır (Goodall ve Scales, 2007).

QEMSCAN™ sisteminde, incelenecek örneğe uygun olan farklı analiz seçenekleri mevcuttur. Bu seçenekler, toplu mineralojik analiz sağladığı gibi, altın ve PGM (Platinum group metals) gibi yapılar için daha spesifik analiz imkanı sağlayabilirler (Goodall vd., 2005b). Bu analiz seçenekleri şunlardır:

- Toplu mineralojik analiz (bulk mineralogical analysis-BMA)
- Tane mineralojik analiz (Particle mineralogical analysis-PMA)
- Spesifik mineral tarama (Specific mineral search-SMS)
- Eser mineral tarama (Trace mineral search-TMS)
- Nokta tarama (PointScan)
- Alan tarama (FieldScan)

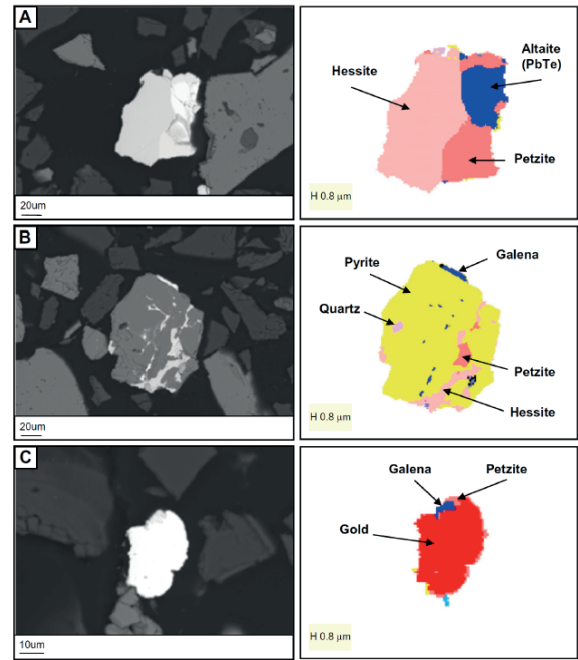
Son araştırmalarda, QEMSCAN™ teknolojisinde etkileşimi azaltmak ve analiz hızını artırmak için sıvı azotun kullanımı öngörülmüştür. Bu durum, daha hızlı ve daha etkin bir şekilde altın gibi eser fazların belirlenmesine olanak sağlamaktadır (Goodall ve Scales, 2007).

QEMSCAN™ teknolojisi, silikat grubu gibi tanımlanması zor olan minerallerin analizinde, kömür endüstrisinde, kimberlit yataklarının (Can ve Çelik, 2009) ve özellikle altın cevherinin karakterizasyonunda yoğun bir şekilde kullanılmaktadır (Goodall vd., 2005b).

Nazari vd. (2017), QEMSCAN tekniğini diagnostik liç tekniğiyle beraber pirit cevheri ve konsantrisinde bulunan altının refrakterliğini belirlemek amacıyla kullanmışlardır (Nazari vd., 2017). Goodall vd. (2005b), QEMSCAN tekniğini kullanarak, iki farklı altın cevherinde

kuvars, alümina-silikat, kalkopirit, Fe/Zn sülfürler ve Fe-oksitler içerisindeki altın inklüzyonlarını belirlemişlerdir (Goodall vd., 2005b).

Coetzee ve diğerleri (2011), bir gravite konsantrisindeki altının karakterizasyonu amacıyla QEMSCAN tane haritalama tekniğini kullanmışlar ve toplam 12986 altın/gümüş içeren tane haritalandırılarak belirlenmiştir. Yapılan çalışmada (Şekil 5) SEM geri saçınımlı elektron görüntüleri belirlenmiş ve SEM-EDS analizleriyle konsantrideki petzit ( $Ag_3AuTe_2$ ), hesisit ( $Ag_2Te$ ) ve serbest altın tanelerinin varlığını tespit etmişlerdir (Coetzee vd., 2011)



Şekil 5. QEMSCAN ile altın içeren bazı tanelerin belirlenmesi A) Hessit ve petzit minerallerinin ilişkisi B) Hessit, petzit ve pirit tanelerinin ilişkileri C) Serbest altın tanesi (Coetzee vd., 2011).

### 2.1.2. Mineral Serbestleşme Analizi

MLA (Mineral Liberation Analysis) sistemi, Avustralya'da Queensland Üniversitesi'nde JKMR (Julius Kruttschnitt Mineral Research Centre) Araştırma Merkezi'nde 1996 yılında geliştirilmiş ve 2000 yılında ticari olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu sistem, mineral tane sınırlarının görüntüsünü oluşturmak için bir taramalı elektron mikroskopunda enerji-saçınımlı X-ışını dedektöründen (Energy-



Dispersive X-ray Detector) elde edilen geri saçınımlı (back-scattered-BS) elektron sinyallerini kullanmaktadır (Goodall ve Scales, 2007). BSE görüntüsünden işlem yapıldığı için, QEMSCAN yöntemine göre işlem daha hızlı gerçekleşmekte ve daha çok tane analiz edilmektedir (Can ve Çelik, 2009). Bununla birlikte, bu sistemde daha doğru sonuçlar verebilen de-aglomerasyon özelliği de bulunmaktadır. Analiz tane boyu aralığının 10µm -1 mm arasında olması ve örneklerin dar fraksiyonda hazırlanması tercih edilmekte olup analiz hassasiyeti 10µm'dan daha ince taneler için azalmaktadır. MLA sisteminde, operatör desteği olmadan bir gecede 16 adet standart örnek ölçümü yapılabilmektedir.

Analiz işlemi 30 mm çaplı epoksi reçine kalıplarına döküm yapılmış numune üzerinde gerçekleştirilir. Her bir kalıp için 40-100 görüntü alınabilir. Bu işlem genellikle her bir kalıp numune için büyümeye bağlı olarak 4000-10000 arasında tanenin ortalama tane boyutunun belirlenmesiyle yapılır (Goodall ve Scales, 2007). Mineral tanelerinin taranması için BSE görüntüleme işlemi bazı avantajlara sahiptir. Bir BSE görüntüsünde, elde edilecek veriye bağlı olarak, çok kısa bir sürede oldukça fazla nokta analiz edilebilir. MLA sisteminin 7 farklı analiz seçeneği mevcuttur (Fandrich vd., 2007).

- Standart BSE serbestleşme analizi (Standard BSE liberation analysis-BSE)
- Geliştirilmiş BSE serbestleşme analizi (Extended BSE liberation analysis-XBSE)
- Aralıklı faz serbestleşme analizi (Sparse phase liberation analysis-SPL)
- Tane X-ışını haritalama (Particle X-ray mapping-PXMAP)
- Seçilmiş tane X-ışını haritalama (Selected particle X-ray mapping-SXMAP)
- X-ışını modal analiz (X-ray modal analysis-XMOD)
- Nadir faz araştırma (Rare phase search-RPS)

MLA analizi sonucunda her bir numuneye ait kantitatif modal mineralojik bileşim, hesap-

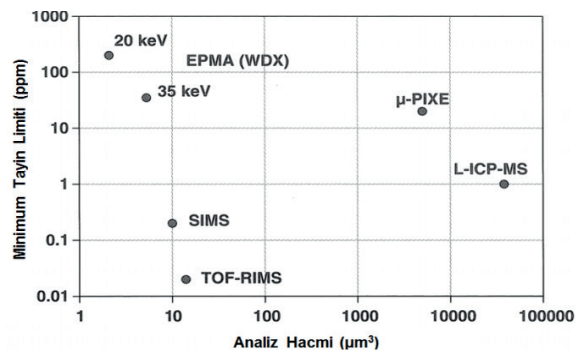
lanmış element içeriği, elementlerin dağılımı, tane boyut dağılımı, mineral boyut dağılımı, mineral birliktelikleri, serbestleşme derecesi, kenetlenme durumu, tane yoğunluğu ve tane şekli gibi parametreleri kapsayan veri dosyaları oluşturulur.

Celep ve Serbest (2015), refrakter tip Fe-oksitler (gossan tip) içeren bir refrakter tip altın cevherinin karakterizasyonda, diagnostik liç ile beraber MLA analiz tekniğini kullanmışlardır. Bu çalışmada, cevherde gümüşün akantit minerali formunda, altının ise nabit ve elektrum şeklinde bulunduğunu belirlemişlerdir.

## 2.2. Elektron Mikro-Prop Analiz Sistemleri

Mikro-analiz, ilk olarak 1940' larda elektron ışını ve optik mikroskop kullanımıyla gerçekleştirilmiş olup, ilk elektron mikroprob 1949'da Castaing ve Guilder tarafından imal edilmiştir (Paktunç, 1996). Elektron mikro-probların (EPMA-Electron Micro-probes Analyzer) gelişimi, mineraloji alanında büyük gelişmeler sağlayarak parlatılmış ve ince kesitlerden minerallerin elementel bileşimleri belirlenebilmiştir.

Mikro-prob analiz teknikleri, altın ve diğer iz elementlerin analizinde en duyarlı analitik tekniklerdir. Bu teknikler, "ppm" hatta "ppb" seviyelerinde hassasiyete sahip olmakla beraber, nanometre boyutundaki inklüzyonları belirleyebilir ve görülemeyen (*invisible*) altın oluşumlarını etkili bir şekilde tanımlayabilirler. En yaygın kullanılan mikro-prob analiz tekniklerinin analiz hacmi ve minimum tayin limitleri Şekil 6'da gösterilmektedir.



Şekil 6. Altın analizinde kullanılan mikro-analiz yöntemleri (Chryssoulis ve McMullen, 2016)

Elektron mikro-prop analiz tekniği, ilk olarak Jones ve Gavrilovic (1968) tarafından 0,5 mm'ye kadar küçük altın tanelerini belirlemek için kullanılmıştır (Goodall ve Scales, 2007). Önceleri 1 µm'luk altın tanesini içeren 20µm<sup>2</sup> alan için 14 saatlik analiz zamanı gerekmekteydi. Bu sorun, bir dalga boyu saçınımlı analizör (wavelength-dispersive analysis-WDS) içeren "elektron probmikroanalizi" ile aşılmış ve ~2 µm'luk altın taneleri 1cm<sup>2</sup>'lik parlak kesitten 56 saatte belirlenebilmiştir. Back-scattered elektron (BSE) taramalı elektron mikroskopi (SEM) ile X-ray analizi kullanarak, mineral fazlarındaki altını belirlemek için kullanılmıştır.

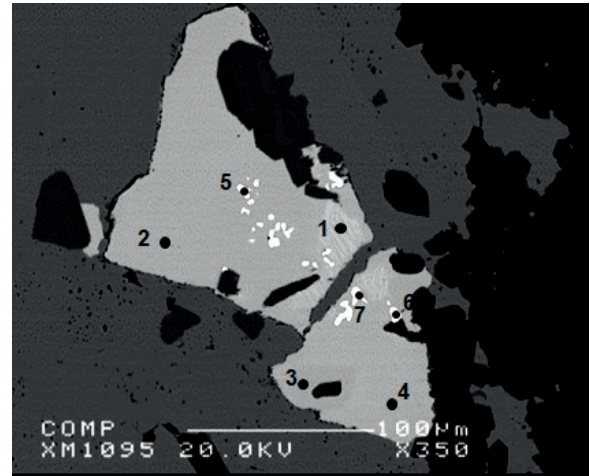
### 2.2.1. EPMA

Elektron mikro-prob (veya Elektron prob-mikroanaliz-EPMA), mikro-analiz teknikleri arasında en yaygın kullanılan yöntem olup, tayin limitleri 50-100 ppm arasında değişmektedir. Parlatılmış kesitlerde mineral tanelerine zarar vermeden mineral bileşimini belirlemek için kullanılır. Numune yüzeyinden yansıyan X-ışını sayımı için EDS ile birlikte alternatif olarak bir dalga boyu spektrometre (Wavelength Spectrometers-WDS) ile kullanılmaktadır. WDS, spesifik elementler için X-ışınlarını saymak için özel olarak konumlandırılırlar. Eş zamanlı olarak tüm elementler için X-ışını sinyallerini belirleyebilen ve sayan EDS'den farklı olarak WDS, o an için belirlenen sadece bir element için X-ışınlarını sayabilmektedir. Dolayısıyla çok daha fazla X-ışınlarını sayabildiğinden EDS'den daha net sonuçlar sağlamakta olup, daha düşük tayin limitlerine sahiptirler.

Elektron mikro-propları, numuneyi daha iyi görüntüleyebilmek ve hızlı mineral tayini yapabilmek için genellikle SE, BSE ve EDS detektörleriyle donanımlıdır. Mikro-problar, 5-10 µm boyutundaki ince tanelerin element analizlerinde WDS ile birlikte EDS de kullanılmaktadır. EDS'ler majör element analizleri için daha kesin ve net veriler sağlamaktadırlar. Ayrıca, mineral içerisinde yoğun olarak bulunan yüksek elementler var ise EDS ile yapılan analiz WDS'ye kıyasla daha hızlıdır. Ters

durumda ise yani oranı yüksek elementler az ise WDS daha etkili yöntem olmaktadır. Modern mikro-problarda analizler operatör kullanmadan gerçekleştirilebildiği gibi, analiz edilecek noktalar otomatik olarak koordinatlandırılabilir. Bu teknikle oldukça kısa bir süre içerisinde birçok nokta analiz edilebilir (Couson vd., 1997).

Celep vd. (2011a.b) antimonlu refrakter tip bir altın cevherinin karakterizasyonunda WDS-wavelength dispersive spectrometers) ile donanımlı JEOL JXA 8900 marka elektron prob X-ray mikroanalizörü kullanarak andorit (Sb<sub>3</sub>PbAgS<sub>6</sub>) mineralini ve içerisindeki saçınımlı altın tanelerini tespit etmişlerdir (Şekil 7) (Celep vd., 2011a.b).



Şekil 7. Andorit tanesi içerisinde saçınımlı altın tanelerinin EPMA ile belirlenmesi (rakamlar analiz edilen noktaları göstermektedir) (Celep vd., 2011a.b)

### 2.2.2. µ-PIXE

µ-PIXE (Proton Induced X-ray Emission, µ-PIXE) yöntemi, parlatılmış veya ince kesitlerden iz elementlerin analizlerinde kullanılan mikro-analitik bir yöntemdir. Bu yöntemde, elektrondan daha ağır olan protonlarının kullanımıyla daha düşük tayin limitlerine ulaşılmaktadır. Nükleer bir mikro-probdan (NMP) üretilen proton ışın demeti, örnek içerisinde nüfus etmekte ve örnekteki atomların iç yörüngelerinden elektron sıçramasına yol açmakta ve saçılan ışınların bir dedektörle

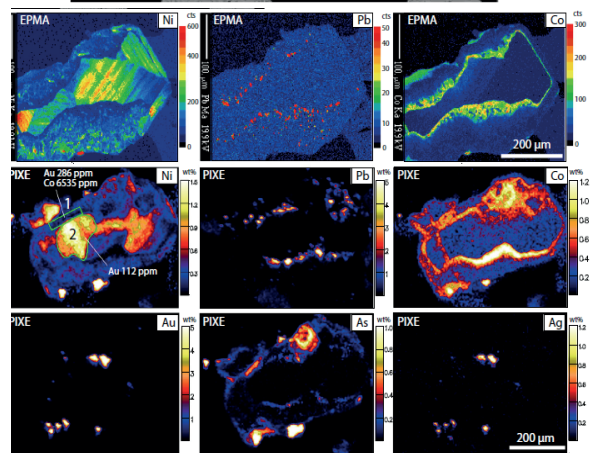
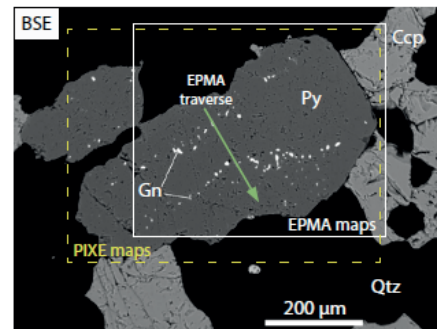
sayılmasıyla analiz gerçekleştirilmektedir (Pak-tunç, 1996).  $\mu$ -PIXE yöntemi tahribatsız bir teknik olup, üretilen protonların, mikro-prop-lar tarafından üretilen elektronlara göre nu-mune içerisine daha derin nüfuz etmektedir. Proton ışın demetinin çapı 1  $\mu$ m'a kadar küçük olmakla beraber, proton ışının örnek içerisinde 40-50  $\mu$ m derinliğe kadar ulaşabil-mektedir. Tayin limiti numune matrisine bağı-lı olarak 0,1-50 ppm arasında değişmektedir (Goodall vd., 2005a; Chryssoulis, 1990). Cabri ve Campbell (1998) bu tekniğin daha çok atom numarası 26'dan büyük olan ele-mentlerin (Fe'den U'ya kadar) tayini (bir kaç ppm seviyesinde) için uygun olduğunu belirt-mişlerdir (Cabri ve Campbell, 1998).  $\mu$ -PIXE tekniği, elektron mikroprobu analizine benze-mesine rağmen esas olarak birçok farklılık-lar içermektedir. Temel olarak, sinyal/gürültü oranı mikroproba kıyasla daha iyi olup, daha düşük tayin limitlerine ulaşılabilir (Halden vd., 1995; Ashley vd., 2000).

Cousens vd. (1997),  $\mu$ -PIXE ve mikroprobu tekniklerini kıyaslamışlar; mikroprobu ile yapı-lan iz element analizinde arka plan konumun oldukça hassas bir şekilde ayarlanması ge-rektiğini ve piklerin üst üste gelmemesi için özenli bir çalışma gerektiğini belirtmişlerdir. Cabri ve Campbell (1998) bazı metalleri, sülfürlü Ni-Cu cevherleri, porfiri bakır cevherle-ri, sülfürlü altın cevherleri içerisindeki iz ele-mentlerin belirlenmesinde  $\mu$ -PIXE yöntemini kullanmışlardır.

$\mu$ -PIXE pahalı bir cihaz olup, az sayıda labo-ratuvarda mevcuttur ve genelde iz element analizlerinde kullanılmaktadır.  $\mu$ -PIXE yön-temi, altının mikrokristalli kuvars-şist ve kar-bonat taneleriyle beraber bulunduğu Carlin tip altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılmıştır (Chryssoulis ve Cabri, 1990). Foya vd. (1999),  $\mu$ -PIXE yöntemiyle pirit ta-neleri içerisinde yüksek arsenik korelasyonuyla beraber görülemeyen (invisible) altını (5-36 ppm) belirlemişlerdir (Foya vd., 1999). Goodall vd. (2005a) refrakter tip altın cev-herleri içerisinde sülfürlü mineral matrisinde görülemeyen (invisible) altının (33-67 ppm) varlığını  $\mu$ -PIXE yöntemiyle tespit etmişler-dir (Goodall vd., 2005a). Agangi vd. (2015)

$\mu$ -PIXE ve EPMA yöntemlerini kullanarak pi-ritik cevher zonlarındaki görülemeyen (invi-sible) altın oluşumlarını belirlemişlerdir (Şekil 8) (Agangi vd., 2015).

Mikro-analiz amacıyla kullanılan iyonizasyon kütle spektrometre teknikleri ya da LA-ICP-MS gibi benzer mikro-probu analizlere kıyas-landığında  $\mu$ -PIXE yönteminin bazı avantaj ve dezavantajı görülmektedir. Tüm bu tek-nikler içerisinde altın için daha yüksek tayin limitlerine sahiptir (Cabri vd., 1991). Fakat bu durum Dinamik SIMS tekniğiyle telafi edilebilir. LA-ICP-MS kullanıldığında, daha iyi üç boyutlu çözünürlük ve daha düşük tayin limitlerine ulaşılmasına rağmen, tanelerinin elementel haritalamasını yapmak mümkün olmamakla birlikte bir tane içerisindeki altının dağılımı da doğru bir şekilde belirleneme-mektedir (Goodall ve Scales, 2007). Ancak  $\mu$ -PIXE yöntemiyle sülfürlü ya da gang mine-ralleri içerisindeki altın dağılımını ve ilişkileri-ni belirlemek için elementel haritalama imka-ni sunmaktadır.



Şekil 8. PIXE ve EPMA ile altın ve diğer elementlerin analizleri (Agangi vd., 2015)

### 2.2.3. SIMS

SIMS (Secondary Ionisation Mass Spectrometry-SIMS) yöntemi, diğer mikro-analitik yöntemler ile elde edilemeyen analitik bilgiler sağlayabilen, yüksek duyarlılığa ve yüksek çözünürlükte haritalama özelliğine sahip, özellikle minerallerdeki iz element tayini için oldukça etkili bir yöntemdir. SIMS ile periyodik tablodaki tüm elementleri 1-10 ppb konsantrasyonlarında ve çoğu elementin izotopları arasında fark belirlenebilir (McMohan ve Cabri 1998; Petruk, 2000; Macrae, 1995). Bu yöntem ile ayrıca, örnek yüzeyindeki organik türlerin molekül yapıları incelenebilir ve yüzeydeki yapıların dağılımını gösteren görüntüler elde edilebilmektedir (Stern, 1998). Element ve izotop içerikleri atomik absorpsiyon gibi analiz metodlarının hassasiyeti kadar yüksek duyarlılıkta ölçülebilir.

SIMS, genellikle parlatılmış mineral yüzeylerinde altın içeriğinin belirlenmesi amacı ile uygulanan bir tekniktir. Yüzeye gönderilen iyon demeti sayesinde, minimum 5-10 µm boyundaki mineral tanelerinin analizi mümkün olmaktadır (Steele vd., 2000; Hervig vd., 2004).

Analizin prensibi, numune yüzeyinde birincil iyon ( $Cs^+$ ,  $O^-$ ) ışınlarının (10-60 µm çapında) oluşturduğu ikincil iyonların kütle spektrometresinde analizini içermektedir. İkincil iyonlar örnekte yüzeye yakın yerlerde (2 µm derinliğe kadar) oluştuğundan, bu yöntem bir yüzey analiz tekniği olarak değerlendirilebilir. SIMS tekniğinde; iz elementlerin ve hafif elementlerin kantitatif analizlerinde, izotop oranlarının saptanmasında, yüksek çözünürlüklü izotop dağılım harita görüntülerinin oluşturulmasında kullanılmaktadır (Paktunç, 1996).

SIMS yöntemi; XPS, EPMA ve AES'e kıyasla 4 kat daha fazla ölçüm duyarlılığına sahiptir. Bu yüzden oldukça ince taneli (<0,1 µm çaplı), özellikle sülfürlü, arsenik ve demir oksitlerle beraber bulunan refrakter tip altın cevherlerinin karakterizasyonunda kullanılmaktadır (Jones ve Gavrilovic, 1968).

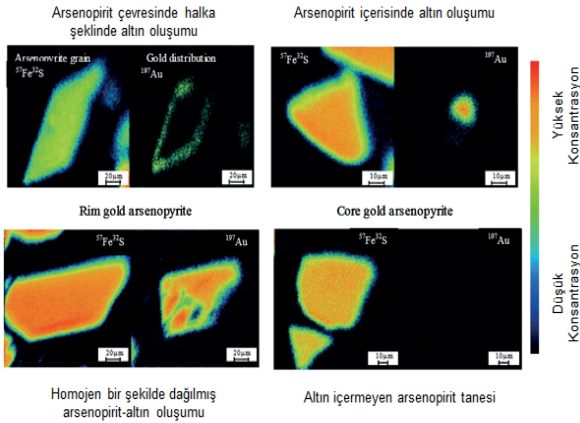
Diğer yandan, yüksek analiz duyarlılığına sahip oluşu, pratikte zaman zaman güçlüklerle yol açabilir. Bu nedenle hassas bir çalışma ortamının sağlanması gerekmektedir.

İyon demetinin uygun şekilde ayarlanması ile bazı elementler için daha hassas bir ölçüm gerçekleştirmek de mümkündür. Genellikle argon iyonları kullanılır; ancak, iyonlaşma duyarlılığı optimize etmek için oksijen ve sez-yum iyonları da kullanılmaktadır. Bu üç iyon kaynağının kullanımıyla SIMS yöntemi, AES ve XPS yöntemlerine kıyasla daha etkin ve ileri bir tekniktir.

SIMS, kendine özgü analiz tekniği ve haritalama özellikleriyle altın karakterizasyon çalışmalarında kullanılan bir kaç önemli mikro-prob tekniğinden birisidir. Pirit ve arsenopirit içerisindeki görülemeyen (invisible) altını belirlemede kullanılan SIM tekniğinde tayin limiti 0,2-0,3 ppm ( $\geq 0,1$  ppm) iken diğer düşük tayin limitli mikro-prob tekniklerinde bu değer 20 ppm'e kadar ve standart mikro-prob tekniğinde ise yaklaşık 200 ppm'e kadar çıkmaktadır (Petruk, 2000; Chryssoulis vd., 1987; McMahan vd., 1998)

SIMS, sülfürlü mineraller içerisinde kapanım halinde bulunan altının belirlenmesinde kullanılan en iyi yöntem olarak gösterilmektedir. Optik mikroskop ile görülemeyen, sülfürlü minerallerin kristal fazları içerisinde mikron-altı boyutlardaki altın taneleri SIMS ile miktarsal olarak belirlenebilmektedir. Bu tip altın taneleri (<0,5µm), sülfür mineralleri içerisinde koloidal olarak saçınımlı bir şekilde ya da katı solüsyon olarak bulunurlar. SIMS tekniği, numune içerisinde, derine doğru yüksek hassasiyette koloidal altın ve katı solüsyon altını belirlemede kullanılmaktadır (0,02-0,1 µm) (Cabri ve McMahan, 1995; Goodall ve Scales, 2007).

SIMS'in bir diğer önemli özelliği ise görüntüleme özelliğidir. Bu sayede, konsantrasyonu ppm seviyelerine kadar düşük konsantrasyondaki eser miktarda bulunan elementlerin yüksek çözünürlüğe sahip elemental haritaları oluşturulabilir. Mermillod-Blondin vd. (2011), Lapa madeninden (Kanada) alınan arsenopirit taneleri içerisindeki altın dağılımlarını SIMS tekniğiyle belirlemişlerdir. Şekil 9'da arsenopirit taneleri içerisinde altın dağılımları görülmektedir. Ancak, ince arsenopirit tanelerindeki Au dağılımı ve içeriğini belirlemek SIMS ile oldukça zordur.



Şekil 9. Lapa (Kanada) madenindeki arsenopirit taneleri içerisindeki altın dağılımlarının SIMS tekniğiyle belirlenmesi (Mermillod-Blondin vd., 2011)

## SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Cevherin mineralojik özellikleri ve altının cevherde bulunuşu proses seçimi ve etkinliğini belirleyen en önemli parametrelerden birisidir. Altın tanelerinin varlığını ve diğer cevher mineralleriyle olan ilişkisini (örneğin, bağlı ya da kapanım şeklinde) tespit etmek, belirlenecek olan zenginleştirme yönteminin (örneğin, gravite, flotasyon veya liç) uygun bir şekilde seçimine yardımcı olacaktır. Altın cevherlerinin karakterizasyonunda yaygın olarak, mikroskobik (visible) altın cevherleri için EDS dedektörü donanımlı otomatik mineralojik analiz teknikleri olarak QEMSCAN ve MLA sistemleri ya da WDS detektör donanımlı EPMA yöntemleri kullanılır. Diğer taraftan çok ince ve genellikle taşıyıcı minerallerin kristal kafesinde kapanım halinde bulunan, görülemeyen (invisible) altının belirlenmesinde daha düşük tayin limitlerine sahip PIXE ve SIMS gibi mikro-prob analiz teknikleri kullanılmaktadır. Mikro-prob teknikleri, otomatik mineralojik analiz teknikleriyle beraber kullanıldıklarında mikroskobik (visible) ve kapanım halindeki (invisible) altının karakterizasyonunda çok daha etkili bir yaklaşım olmaktadır. Uygun tayin limitlerine sahip sistemlerin kullanılması doğru cevher karakterizasyonu açısından önemli olup, uygun proses seçimiyle beraber cevher ya da konsantrelerde yüksek metal kazanımları gerçekleştirilebilecektir.

## KISALTMALAR

µ-PIXE: Micro-particle-induced X-ray emission; AES: Auger electron spectroscopy; AIA: Automated image-analysis; BSE: Back scatter electron; EDS: Energy dispersive spectroscopy; EDX: Energy-dispersive X-ray analysis; EELS: Electron energy loss spectroscopy; EMP: Electron microprobe; EPMA: Electron-probe microanalysis; XPS: X-ray photoelectron spectroscopy; IA: Image analyzer; IMMA: Ion microprobe mass analysis; RBS: Rutherford backscatter spectroscopy; SAES: Scanning Auger electron spectroscopy; SALI: Surface analysis by laser ionization; SE: Secondary electron; SEM: Scanning electron microscopy; SIMS: Secondary-ion mass spectrometry; STEM: Scanning transmission electron microscopy; TEM: Scanning transmission electron microscopy; TOF-LIMS: Time-of-flight laser-ionization mass spectrometry; TOF-RIMS: TOF resonant-ionization mass spectrometry; VUV-TOF-LIMS: Vacuum ultraviolet TOF-LIMS; WDX: Wavelength-dispersive X-ray analysis; XRD: X-ray diffraction; XRF: X-ray fluorescence

## KAYNAKLAR

- Adams, M., 2016. Gold Ore Processing: Project Development and Operations. 2<sup>nd</sup> Ed. Elsevier.
- Adams, M.D., Burger, A.M., 1998a. Characterization of Carbonaceous Preg-robbars and Abraded Carbon in Gold Residues. In: CIM Montréal'98. Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, pp 8.
- Adams, M.D., Burger, A.M., 1998b. Characterization and Blinding of Carbonaceous Preg-robbars in Gold Ores. Miner. Eng. 11 (10), 919-927.
- Adams, M.D., Swaney, S.J., Friedl, J., Wagner, F.E., 1996. Preg-robbing Minerals in Gold Ore and Residues. In: Hidden Wealth. SAIMM, Johannesburg, 163-172.
- Agangi, A., Przybyłowicz, W., Hofmann, A., 2015. Trace Element Mapping of

- Pyrite from Archean Gold Deposits – A Comparison between PIXE and EPMA. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 348, 302–306.
- Andersen, J.C.Ø., Rollinson, G.K., Snook, B., Herrington, R., Fairhurst, R.J., 2009. Use of QEMSCAN for the Characterization of Ni-rich and Ni-poor Goethite in Laterite Ores. *Minerals Engineering*, 22, 1119-1129.
- Andrews, L., 2007. The Use of Electron Microbeam Techniques in Metallurgical Analysis, *SAIMM*, 107, 79-82.
- Ashley, P.M., Creagh, C., Ryan, C., 2000. Invisible Gold in Ore and Mineral Concentrates from the Hillgrove Gold-Antimony Deposits, NSW, Australia. *Mineralium Deposita*. 35, 285-301.
- Boyle, R.W., 1979. The Geochemistry of Gold and Its Deposits. *Geological Survey of Canada Bulletin*, 280.
- Cabri, L.J., 1987. The Mineralogy of Precious Metals: New Development sand Metallurgical Implication, *Canadian Mineralogist*, 25, 1-7.
- Cabri, L.J., Campbell, J.L., 1998. The Proton Microprobe in Ore Mineralogy (Micro-PIXE Technique), In *Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy*, Eds. L.J. Cabri, And D.J. Vaughan, Mineral. Assoc. Can., Short Course, 27, 181-198.
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S.L., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., 1991. Comparison of in-situ Gold Analyses in Arsenian Pyrite. *Applied Geochemistry*, 6, 225-230.
- Cabri, L.J., Chryssoulis, S.L., De Villiers, J.P.R., Gilles Laflamme, J.H., Buseck, P.R. 1989. The Nature of “Invisible” Gold in Arsenopyrite, *Canadian Mineralogist*, 27, 353-362.
- Cabri, L.J., Jackson, S.E., 2011. New Developments in Characerization of Sulphide Refractory Gold Ores. In *Proceedings of World Gold 2011*, Organized By Metsoc, 51-62.
- Cabri, L.J., McMahon, G., 1995. SIMS Analysis of Sulfide Minerals for Pt and Au: Methodology and Relative Sensitivity Factors (RSF). *The Canadian Mineralogist*, 33, 349-359.
- Cabri, L.J., Newville, M., Gordon, R.A., Crozier, E.D., Sutton, S.R., McMahon, G., Jiang, D-T., 2000. Chemical Speciation of Gold in Arsenopyrite. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1265-1281.
- Can, N.M., Çelik, İ.B., 2009. Proses Mineralojisi: Cevher Hazırlamadaki Önemi, Ölçüm Yöntem ve Araçları-Bölüm 1, *Madencilik Dergisi*, 48, 43-53.
- Celep, O., 2011. Refakter Cevherlerden Siyanür Liçiyle Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması, Doktora Tezi, KTU Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, S.167.
- Celep, O., 2015. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi (Processing of Gold Ores), Türkiye Alim Kitapları, IstEin Imprint Der, Deutschland/Almanya, ISBN 13 9783639672138, P.221.
- Celep, O., Alp İ., Deveci, H., 2011. Improved Gold and Silver Extraction from a Refractory Antimony Ore by Pre-treatment with Alkaline Sulphide Leach, *Hydrometallurgy*, 105, 3-4, 234-239.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M., 2008. The Effect of Mineralogical Structure on the Cyanidation of Gold Ores, *Geosound*, 52, 43-53.
- Celep, O., Alp, İ., Deveci, H., Vıçıl, M., 2009. Characterization of Refractory Behaviour of a Complex Gold/Silver Ore by Diagnostic Leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19, 707-713.
- Celep, O., Alp, İ., Paktunç, D., Thibault, Y., 2011. Implementation of Sodium Hydroxide Pretreatment for Refractory Antimonial Gold and Silver Ores, *Hydrometallurgy*, 108, (1-2), 109-114.
- Celep, O., Serbest, V., 2015. Characterization of an Iron Oxy/Hydroxide (Gossan Type) Bearing Refractory Gold and Silver Ore by Diagnostic Leaching. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25 (4), 1286-1297.

- Chen, T.T., Cabri, L.J., Dutrizac, J.E., 2002. Characterizing Gold in Refractory Sulfide Gold Ores and Residues, *JOM*, 54, 12, 20-22.
- Chryssoulis, S., Dunne, R., Coetzee, A., 2004. Diagnostic Microbeam Technology In Gold Ore Processing, *JOM*, 56, 7, 53-57.
- Chryssoulis, S.L., 1997. Gold "Preg-robbing" by Pyrite: Natural and Process Induced. In: Austin, J. (Ed.), *Proceedings of 29th CMP*, Ottawa. CIM, Montreal, 1-12.
- Chryssoulis, S.L., Cabri, L.J., 1990. Significance of Gold Mineralogical Balances in Mineral Processing. *Trans. Instn. Min. Metall, Sec. C: Mineral Process. Extr. Metall.*, 99, C1-C10.
- Chryssoulis, S.L., Cabri, L.J., Salter, R.S., 1987. Direct Determination of Invisible Gold in Refractory Sulfide Ores. In *Proceedings of the International Symposium on Gold Metallurgy*, New York: Pergamon Press. 235-244.
- Chryssoulis, S.L., Grammatikopoulos, T.A., 2003. Forms of Gold. In: Eliopoulos D.G. et al., *Mineral exploration and sustainable development*, Millpress, 961-964.
- Chryssoulis, S.L., McMullen, J., 2016. Mineralogical Investigation of Gold Ores, Chapter 5, In *Gold Ore Processing-Project Development and Operations*, Ed. Mike Adams, Elsevier, 57-93.
- Coetzee, L.L., Theron, S.J., Martin, G.J., Van Der Merwe, J.D., Stanek, T.A., 2011. Modern Gold Departments and Its Application to Industry *Minerals Engineering*, 24, 565-575.
- Cook, N.J., Chryssoulis, S.L., 1990. Concentrations of 'Invisible' Gold in Common Sulfides. *The Canadian Mineralogist*, 28 (1), 1-16.
- Cousens, D.R., Rasch, R., Ryan, C.G., 1997. Detection Limits and Accuracy of the Electron and Proton Microprobe. *Micron*, 28, 231-239.
- Fandrich, R., Gu, Y., Burrows, D., Moeller, K., 2007. Modern SEM-Based Mineral Liberation Analysis. *International Journal of Mineral Processing*, 84, 310-320.
- Fleming, C.A., 1992. Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery. *Hydrometallurgy*, 30, 1-3, 127-162.
- Foya, S.N., Reimold, W.U., Przybylowicz, W.J., Gibson, R.L., 1999. PIXE Microanalysis of Gold-Pyrite Associations from the Kimberley Reefs, Witwatersrand Basin, South Africa, *Nuclear Instruments and Methods In Physics Research B*, 158, 588-592
- Gasparrini, C., 1983. The Mineralogy of Gold and Its Significance in Metal Extraction. *Canadian Mining & Metallurgical Bulletin*, 76, 144-153.
- Genkin, A.D., Bortnikov, N.S., Cabri, L.J., Wagner, F.E., Stanley, C.J., Safonov, Y.G., McMahon, G., Friedl, J., Kerzin, A.L., Gamyarin, G.N., 1998. A Multidisciplinary Study of Invisible Gold In Arsenopyrite From Four Mesothermal Gold Deposits In Siberia, Russian Federation, *Economic Geology*, 93, 463-487.
- Goodall, W. R., 2008. Characterisation of Mineralogy and Gold Department for Complex Tailings Deposits Using QEMSCAN, *Minerals Engineering*, 21, 518-523
- Goodall, W.R, Scales, P.J, Ryan, C.G., 2005a. Applications of PIXE and Diagnostic Leaching In The Characterisation of Complex Gold Ores, *Minerals Engineering*, 18, 1010-1019.
- Goodall, W.R, Scales, P.J., Butcher, A.R., 2005b. The Use of QEMSCAN and Diagnostic Leaching In the Characterisation of Visible Gold in Complex Ores, *Minerals Engineering*, 18, 877-886.
- Goodall, W.R., 2005. The Economic Recovery of Gold from Complex Ores, *Doktora Tezi, Melbourne Üniversitesi, Avustralya*, p.288.
- Goodall, W.R., Butcher, A.R., 2012. The Use of QEMSCAN in Practical Gold Department Studies", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C)*, 121, 199-204.
- Goodall, W.R., Scales, P.J., 2007. An Overview of the Advantages and Disadvantages of the Determination of

- Gold Mineralogy by Automated Mineralogy, Minerals Engineering, 20 (5), 506-517.
- Halden, N.M., Campbell, J.L., Teesdale, W.J., 1995. PIXE Analysis in Mineralogy and Geochemistry. The Canadian Mineralogist, 33, 293-302.
- Harris, D.C., 1990. The Mineralogy of Gold and Its Relevance to Gold Recoveries, Mineral Deposita, 25, 3-7.
- Hausen, D.M., 2000, Characterizing the Textural Features of Gold Ores for Optimizing Gold Extraction, JOM, April, 14-16.
- Haycock, 1937. The Role of the Microscope in the Study of Gold Ores, Transactions, Volume XL, 1937, 405-414.
- Healy, R.E., Petruk, W., 1990. Petrology of Au-Ag-Hg Alloy and Invisible Gold in the Trout Lake Massive Sulfide Deposit, Flin Flon, Manitoba. The Canadian Mineralogist, 28, 189-206.
- Henley, K., 1992. A review of Recent Developments in the Process Mineralogy of Gold. Extractive Metallurgy of Gold and Base Metals. Kalgoorlie, AusIMM.
- Hervig, R.L., Mazdab, F.K., Danielson, L., Sharp, T.G., Hamed, A., Williams, P., 2004. SIMS Microanalysis for Au in Silicates. American Mineralogist, 89, 498-504.
- Jones, K.W., Berry, W.J., Borsay, D.J., Cline, H.T., Conner, W.C., Fullmer, C.S., 1997. Applications of Synchrotron Radiation-Induced X-Ray Emission (SRIXE), X-Ray Spectrometry, 26 (6), 350-358.
- Jones, M.P., J. Gavrilovic. 1968. Automatic Searching Unit for the Quantitative location of Rare Phases by Electron Microprobe X-Ray Microanalysis. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy, 77, B137-B143.
- Komnitsas, C., Pooley, F.D., 1989. Mineralogical Characteristics and Treatment of Refractory Gold Ores, Minerals Engineering, 2 (4), 449-457.
- Kossowsky, R. 1983. Designing an Analytical Microscopy Laboratory. Journal of Metals, 35 (3), 47-54.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G., Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, Mineral Engineering, 7 (10), 1213-1241.
- Lane, G.R., Martin, C., Pirar, E., 2008. Techniques and Applications for Predictive Metallurgy and Ore Characterization Using Optical Image Analysis. Minerals Engineering, 21, 568-577.
- Lastra, R., 2007. Seven Practical Application Cases of Liberation Analysis. Int. J. Miner. Process., 84, 337-347.
- Latti, D., Doyle, J., Adair, B.J.I., 2001. A QEM\*SEM Study of A Suite of Pressure Leach Products from A Gold Circuit, Minerals Engineering, 14 (12), 1671-1678.
- Macrae, N.D., 1995. Secondary Ion Mass Spectroscopy and Geology. The Canadian Mineralogist, 33, 219-236.
- Marsden, J.O., House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction. Society for Mining, Metallurgy and Exploration.
- Mcmahon, G., Cabri, L.J., 1998. The SIMS Technique in Ore Mineralogy. In: Modern Approaches to Ore and Environmental Mineralogy, Eds. L.J. Cabri, D.J. Vaughan, Mineral. Assoc. of Canada, Short Course, 27, 199-224.
- Mermillod-Blondin, R., Bouzahzah, H., Benzazoua, M., Marion, P., Valle, N., Mathieu, S., Cousin, P., 2011. Process Mineralogy of the Refractory Gold Part of the Lapa Ore Deposit, In Proceedings of World Gold 2011, Metsoc of CIM, 73-85.
- Nazari, A.M., Ghahreman, A., Bell, S., 2017. A Comparative Study of Gold Refractoriness by the Application of QEMSCAN and Diagnostic Leach Process, International Journal of Mineral Processing 169, 35-46.
- Newbury, D.E., 1986. Advanced Scanning Electron Microscopy And X-Ray Microanalysis. Plenum Press, New York.
- Paktunç, D., 1996, Yerbilimlerinde Mikroanalitik Yöntemler, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 46, 41-49.
- Paktunç, D., Kingston, D., Pratt, A., 2006.



Distribution of Gold in Pyrite and In Products of Its Transformation Resulting from Roasting of Refractory Gold Ore. *The Canadian Mineralogist*, 44, 213-227.

Petruk, W., 2000. *Applied Mineralogy in the Mining Industry*, Elsevier, Amsterdam, 268 S.

Prasad, M.S., Mensah-Biney, R., Pizarro, R.S., 1991. Modern Trends in Gold Processing - Overview. *Minerals Engineering*, 4 (12), 1257-1277.

Pratt, A., Duke, N., 2003. Characterizing The Distribution of Gold In Pyritic Sulfide Ore, *JOM*, 55 (4), 51-54.

Pyke, B.L., Johnston, R.F., Brooks, P., 1999. Characterisation and behaviour of carbonaceous material in a refractory gold bearing ore, *Minerals Engineering*, 12 (8), 851-862.

Reed, S.J.B. 2005. *Electron Microprobe Analysis and Scanning Electron Microscopy In Geology*, 2nd Ed., Cambridge University Press, New York, Melbourne, 232 S.

Reed, S.J.B., 1990. Recent Developments in Geochemical Microanalysis, *Chemical Geology*, 83 (1-2), 1-9.

Spry, P.G., Chryssoulis, S., Ryan, C.G., 2004. Process Mineralogy of Gold: Gold from Telluride-Bearing Ores, *JOM*, 60-63.

Steele, I.M., Cabri, L.J., Gaspar, J.C., McMahon, G., Marquez, M.A., Vasconcellos, M.A.Z., 2000. Comparative Analysis of

Sulfides for Gold Using SXRF and SIMS. *The Canadian Mineralogist*, 38, 1-10.

Sutherland, D., Gottlieb, P., 1991. Application of Automated Quantitative Mineralogy in Mineral Processing. *Minerals Engineering*, 4 (7-11), 753-762.

Tanaka, M., Takeguchi, M., Furuya, K., 2008. X-Ray Analysis and Mapping by Wavelength Dispersive X-Ray Spectroscopy in an Electron Microscope, *Ultramicroscopy*, 108, 1427-1431.

Vaughan, J.P., 2004. The Process Mineralogy of Gold: The Classification of Ore Types, *JOM*, 56 (7), 46-48.

Venter, D., Chryssoulis, S.L., Mulpeter, T., 2004. Using Mineralogy to Optimize Gold Recovery by Direct Cyanidation, August, *JOM*, 53-56.

Zhou, J., Gu, Y. 2016. Geometallurgical Characterization and Automated Mineralogy of Gold Ores, Chapter 6, In *Gold Ore Processing-Project Development and Operations*, Edited By Mike Adams, Elsevier, 95-110.

Zhou, J., Jago, B., Martin, C., 2004. Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores, *SGS Mineral, Lakefield Research Limited*, 2004-03.

Zhou, J.Y., Cabri, L.J., 2004. Gold Process Mineralogy: Objectives, Techniques, and Applications, *JOM*, 56 (7), 49-52.

# BİLİMSEL MADENCİLİK DERGİSİ'NE MAKALE GÖNDERİLMESİ, YAZIM KURALLARI VE YAYINA KABUL İLKELERİ

## 1. DERGİNİN AMACI VE KAPSAMI

Bilimsel Madencilik Dergisi, TMMOB Maden Mühendisleri Odası'nın bir yayını olup, 1960 yılından bu yana yayımlanmaktadır.

Dergide; yeraltı ve açık ocak işletmeciliği, cevher/kömür hazırlama ve zenginleştirme gibi madenciliğin tüm alanlarında yapılan özgün çalışmalar, eleştirel derlemeler, kısa teknik notlar ve dergide yayımlanmış yazılara ilişkin tartışmalar yer almaktadır.

Derginin yazım dili Türkçe ve İngilizcedir. Yılda dört kez (Mart, Haziran, Eylül ve Aralık) yayımlanır.

Derginin amacı, maden mühendisliği mesleğinin ulusal ve uluslararası düzeyde gelişimine katkı sağlamaktır.

## 2. MAKALELERİN GÖNDERİLMESİ

Bilimsel Madencilik Dergisi'ne makale gönderilmesi ve/veya gönderilen makalelerin takibi sadece elektronik ortamda, <http://www.madencilik.org.tr> URL adresinden erişebileceğiniz internet sitesindeki "Makale Gönder" sekmesi üzerinden yapılmaktadır. Makale göndermeden önce yeni bir hesap açmanız ya da zaten üyeyseniz var olan hesap bilgilerinizle sisteme yazar olarak giriş yapmanız gerekmektedir.

Aşağıda tanımlanan yazım kurallarına uygun olarak hazırladığınız makalenizi "Makale Yönetim Sistemi" üzerinden "doc" ya da "docx" uzantılı Microsoft Word dokümanı olarak göndermelisiniz.

Bilimsel Madencilik Dergisi'nde yayımlanması istemiyle gönderilecek olan makalelerin; **başka bir yerde daha önce yayımlanmamış ve eş zamanlı olarak başka bir yerde sunulmak veya yayımlanmak üzere gönderilmemiş olması gerekmektedir** olup, aşağıda sıralanan yazı kategorilerinden birinde yer almalıdır.

**Özgün Yazılar:** Madenciliğin herhangi bir alanında ilk kez yazarı tarafından açıklanan kuramsal ve/veya uygulamalı araştırmaları ortaya koyan yazılardır.

**Derleme Yazılar:** Madenciliğin herhangi bir alanında daha önce yapılmış çalışmaları eleştirel bir yaklaşımla derleyip o konuda yeni bir görüş ortaya koyan yazılardır.

**Teknik Notlar:** Madencilik alanında devam eden ya da planlanan bir çalışmaya ilişkin ve araştırmacılar için yararlı olabilecek tanıtıcı notlardır.

**Tartışma Yazıları:** Dergide daha önce yayımlanan yazılara ilişkin eleştirileri, katkıları ya da bu eleştirilere yazar tarafından verilen yanıtları içeren yazılardır.

Dergiye gönderilecek çalışmalarda, araştırma ve yayın etiğine uyulması tartışmasız bir ön koşul olarak kabul edilmektedir.

## 3. YAZIM KURALLARI

Makalenizi; aşağıda tanımlanan yazım kurallarına uygun olarak kendiniz oluşturabileceğiniz gibi, <http://www.madencilik.org.tr> URL adresindeki "Yazarlar için rehber" sekmesinin altında yer alan "**Örnek Şablon**"dan da yararlanabilirsiniz.

### 3.1. Yazı Karakteri

Yazılar bilgisayar ortamında Microsoft Word Programı kullanılarak **Arial 10** yazıtipi ile ve tek aralıklı yazılmalıdır. Makalenin başlığında ise **Arial 12** yazıtipi kullanılmalıdır. Başlıklar hariç koyu karakter kullanılmamalıdır.

### 3.2. Sayfa Düzeni

A4 kağıdı boyutlarına (21,0x29,7 cm) ayarlanmış Microsoft Word sayfası üzerindeki yazı alanı; üstten 3,5 cm, alttan 3,2 cm, soldan 2,5 cm ve sağdan 2,4 cm boşluk bırakılarak düzenlenmelidir.

Makalenin ön sayfası tek sütun olarak düzenlenmelidir. Ön sayfada, makalenin büyük harflerle yazılmış Türkçe ve İngilizce başlıkları, yazar adları ve adresleri, iletişime geçilecek yazarın e-posta adresi, Türkçe ve İngilizce öz bölümleri yer almalı, Türkçe ve İngilizce anahtar sözcükler yazılmalıdır. Yazının başlığı, kısa (en fazla 2 satır) ve konuyu en iyi yansıtacak şekilde seçilmelidir. Yazarların hepsi aynı kurum/kuruluştan ise adresleri yazar adlarının altına tek bir satır halinde yazılabilir. Eğer yazarlar farklı kurum/kuruluştan ise yazar adları a, b, c gibi üst simgelerle ayrılıp ilgili adres bilgileri verilmelidir. Yazar adresleri sadece kurum/kuruluş ismi, şehir ve ülke olarak verilmeli, cadde/sokak ismi ya da numarası gibi bilgiler yer almamalıdır. İlgili yazar mutlaka "\*" üst simgesiyle tanımlanmalıdır.

Türkçe öz, uzunluğu 150 kelimeyi geçmeyecek şekilde yazının amacını, içeriğini ve sonuçlarını kısa ve öz olarak aktarmalıdır. Öz içinde kaynak bilgisi verilmemelidir. İngilizce öz, Türkçe öz ile uyum içerisinde olmalıdır. Anahtar kelime sayısı 5'ten fazla olmamalıdır.

Yazının ana metni iki sütun olarak, sütun genişlikleri 77 mm, sütunlar arası 7 mm olacak şekilde yazılmalıdır. Yazıda yer alan bölüm başlıklarından önce iki satır ve sonrasında ise bir satır boşluk, ayrıca paragraf araları ile alt başlıklarda da bir satır boşluk bırakılmalıdır. Paragraf başları sayfa kullanım alanlarının en solundan başlamalıdır. Çizelgeler ve şekiller, yazıdan 1 satır boşlukla ayrılmalıdır. Yazının toplam uzunluğu 14 sayfayı geçmemelidir. Başlangıç sayfası da dâhil olmak üzere tüm sayfalar numaralandırılmalıdır.

#### 3.2.1. Bölüm Başlıkları

Tamamı büyük harflerle, sayfa kullanım alanının en solundan başlayarak koyu karakterler ile yazılmalıdır. Bölüm başlıkları sayısal sisteme göre numaralandırılmalıdır. Örneğin; **1.**, **2.**, ..gibi

#### 3.2.2. Alt Başlıklar

Yazı alanının en solundan başlayarak sözcüklerin ilk harfleri büyük olmak üzere küçük harflerle koyu olarak yazılmalıdır. Alt başlıklar da sayısal sisteme göre numaralandırılmalıdır. Örneğin; **1.1.**, **1.2.**, **3.1.1.**, **3.1.2.**, ..gibi. Üçüncü derece alt başlık numaralandırılmadan italik ve koyu yazılmalıdır.

### 3.3. Eşitlikler

Yazının içinde eşitlik verilmek isteniyorsa Microsoft Word programında tanımlanan Ekle/Eşitlik adımlarıyla gerçekleştirilmelidir. Eşitliklerde geçen simgeler, birimleri ile birlikte açıklanmalıdır. Ayrıca, her eşitliğe yazı alanının en sağ kenarında gösterilecek bir numara verilmeli ve yazı içinde eşitliğe bu numara ile değinilmelidir. Bağlantılar, paragraf başlangıç çizgisinden başlamalıdır. Örneğin;

$$= 10 \times W_i \times \left( \frac{1}{P_{80}} - \frac{1}{F_{80}} \right) \dots \dots \dots (3.6) \text{ gibi}$$

### 3.4. Çizelge, Şekil ve Fotoğraflar

Şekil ve fotoğraflar renkli konulabilir ancak çözünürlüğü en az 300 dpi olacak şekilde ayarlanmalı, çizelgeler de resim olarak eklenmemelidir. Çizelgede sadece yatay çizgiler kullanılmalıdır. Çizelgeler belirtilen yazı alanının dışına taşmayacak büyüklükte olmalı ve çizelgede yer alan değerlerin birimleri (kg, m, C° gibi) verilmelidir. Çizelge, şekil ve fotoğraflar makalede verilmeden hemen önce metin içinde atıfta bulunulmalıdır. Çizelge üst yazılarının sadece baş harfi büyük olmalı ve çizelge numarası verilmelidir. Şekil ve fotoğraf alt yazıları da aynı şekilde ilk harfi büyük yazılmalıdır. Çizelge, şekil ve fotoğraf yazılarının sonuna noktalama işareti konulmamalıdır. Başka bir kaynaktan olduğu gibi alınan çizelge, şekil ya da fotoğraf varsa, alıntının yapıldığı kaynak, ilgili çizelge veya şeklin üst ya da alt yazısının

sonunda parantez içinde belirtilmelidir. Çizelge, şekil veya fotoğraf tek sütuna sığmayacak büyüklükte ise sayfayı ortalayarak ve sayfanın başında ya da sonunda verilmesi tercih edilmelidir.

### 3.5. Birimler ve Kısaltmalar

Yazılarda Uluslararası Birimler (SI) kullanılmalıdır. Kısaltmalar ilk kullanımda parantez içinde büyük karakterle yazılmalı ve karakterlerin arasına nokta konulmamalıdır.

Örneğin; Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü (MTA) gibi.

Yazı içindeki ya da çizelgelerdeki ondalık sayılarda “,” bin hanelerini ayırmada ise “.” kullanılmalıdır.

### 3.6. Kaynaklar

Yazıda değinilen bütün kaynaklar yazının sonunda “KAYNAKLAR” başlığı altında verilmelidir. Yazı tipi olarak Arial 9 kullanılmalıdır. Kaynaklar yazar soyadlarına göre alfabetik sırada yazılmalıdır. Yazı içinde kaynaklara değinme, soyad ve yıl biçiminde yapılmalıdır. Ancak kaynak internet ortamından alınmışsa ve/veya yazarı verilmemişse Anon ve yıl şeklinde olmalıdır. Birden fazla yazarı belli olmayan kaynak varsa Anon (a), Anon (b), Anon (c), ...olarak verilmelidir. Yazı içinde kaynaklara gönderme örnekleri ise şunlardır: (Garner, 1980), (Pekin ve Konuk, 1999), (Gaudin ve Fuerstenau, 1955), (Watson vd, 1997), (Madrigal, 1998), (Watson vd, 1997; Madrigal, 1998), (Anon (a), 1999).

Kaynaklar aşağıdaki örneklere (APA formatı) uygun biçimde yazılmalıdır.

Pekin, A., Konuk, A., 1999. Jeostatistiksel Tahmin İçin Uygun Tenör Dağılım Modelinin Belirlenmesi. Madencilik, 38 (4), 21-28.

Gaudin, A. M., Fuerstenau, D. W., 1955. Quartz Flotation with Anionic Collectors. Trans. AIME, 202, 958-964.

Watson, R. T., Kelly, G. G. , Galliers, R. D., Branncheau, J. C., 1997. Key Issues in Information Systems Management: An International Perspective. Journal of Management Information Systems, 13 (4), 91-116.

Yersel, K., 1970. Türk Madenciliğinin Sorunları. TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını, Ankara, s. 69.

## 4. YAZILARIN YAYIMA KABUL EDİLMESİ

Yazarlar tarafından <http://www.madencilik.org.tr> adresinden girişi yapılan makaleler, değerlendirilmek üzere Yayın Kurulu'nca belirlenen ve o konuda uzman en az iki hakeme gönderilir. Hakem değerlendirmeleri doğrultusunda yazının doğrudan ya da bazı düzeltmeler yapılarak yayımlanmasına ya da yayımlanmamasına Yayın Kurulu'nca karar verilir. Sonuç e-posta ile yazara bildirilir. Düzeltme sürecindeki yazar-editör-hakem döngüsü, yazı içerik ve biçim olarak dergide yayımlanabilir hale gelinceye kadar tekrar ettirilebilir.

## GUIDE FOR AUTHORS & PUBLICATION RULES

### 1. SCOPE AND AIM

Scientific Mining Journal, a publication of the Chamber of Mining Engineers of Turkey, has been published since 1960.

The journal is a medium for the publication of original research papers, critical comprehensive reviews, and technical notes in all fields of mining engineering such as underground and surface mining, and mineral/coal processing. The journal also publishes discussion of papers which have been already published in the journal.

The languages of the journal are Turkish and English. It is published quarterly (March, June, September and December).

The objective of the journal is to contribute to the development of the profession of mining engineering at national and international levels.

### 2. SUBMISSION OF MANUSCRIPTS

Submission of new articles to Scientific Mining Journal and/or tracking of submitted articles can only be done electronically via the "Submit Your Paper" tab on the internet site, which can be accessed at <http://www.mining.org.tr>.

Before submitting your article, you are required to register with a new account or, if you are already a member, sign in as an "author" with your existing account information.

You have to submit your article prepared in accordance with the following writing instructions as a "Microsoft Word document" with "doc" or "docx" extension via "Online Paper Management System".

Papers submitted for publication must not have been published elsewhere, either in whole or in part or under a different title or different authorship, and it must not concurrently be under review for publication elsewhere. Complying with the research and publication ethics is considered an indisputable precondition to be published.

### 3. GUIDELINE FOR PREPARATION OF PAPERS

You have to create your paper according to the writing instructions described below, and the "Template" under the "Guide for Authors" section at <http://www.mining.org.tr> may help you.

#### 3.1. Font

Manuscripts should be written in Microsoft Word Program with **Arial 10** font and single spaced. **Arial 12** font should be used in the title of manuscript. Bold texts should not be used except headings.

#### 3.2. Page Layout

Text area on Microsoft Word page should be set to A4 paper size (21.0x29.7 cm); top margin: 3.5 cm, bottom margin: 3.2 cm, left margin: 2.5 cm, right margin: 2.4 cm.

The front page of the manuscript should be organized as a single column. In the front page, the title of the manuscript in uppercase, author names and addresses, corresponding author's e-mail address and the abstract with keywords should be written. The title of the manuscript should be chosen to be short (max 2 lines) and to best reflect the subject. If all the authors are from the same institution/organization, affiliation can be written in a single line under the author names. If the authors are from different institutions/organizations, the author names should be separated by superscripts such as a, b, c and address information should be given accordingly. Corresponding author should be necessarily defined by "\*" superscript.

The abstract should briefly and concisely convey the purpose, content and the results of the study, not exceeding 200 words in length. References should not be cited in the abstract. Number of the keywords can be up to 5.

The main text of the manuscript should be written as two columns, with column widths of 73 mm and space between columns of 5 mm. Two lines should be left before the main headings in the manuscript, and one line after the headings. In addition, a line space should be left between the paragraphs and the subheadings.

Paragraphs should start at the very left of the text usage area. Tables and figures should be separated from the text by a single space. The total length of the manuscript should not exceed 14 pages. All pages, including the front page, must be numbered.

### 3.2.1. Headings

All headings should be written in uppercase, with the characters beginning with the leftmost of the text usage area. Headings of each section should be numbered according to the numerical system, such as 1., 2., etc.

### 3.2.2. Sub-headings

Subheadings should be written in bold and sentence case (only first letter is capital) beginning from the leftmost of the text area. They also should be numbered according to numerical system such as 1.1., 1.2., 3.1.1., 3.1.2., etc. The tertiary subheadings should be written in italics and bold without being numbered.

### 3.3. Equations

If the manuscript involves any equation, then it should be placed by using Insert/Equation steps defined in Microsoft Word. Symbols used in equations should be explained together with their units. Each equation should be numbered and displayed on the rightmost edge of the writing area, and this number should be referred in the text. The equations should start from the paragraph beginning line, e.g.,

$$= 10 \times W_i \times \left( \frac{1}{P_{80}} - \frac{1}{F_{80}} \right) \dots \dots \dots (3.6)$$

### 3.4. Tables, Figures and Photos

Figures and photos can be inserted in color, but resolution should be set to at least 300 dpi, and tables should not be added as images. Only horizontal lines should be used on the tables. The size of the tables should not exceed the specified text area, and the units of values (such as kg, m, C°) in the table should be given. Tables, figures and photos should be referred in the text just before they placed. Table captions should be in sentence case and numbered at the top of the table. Figure and photo captions should be in sentence case, and also numbered just below of them. Punctuation marks should not be placed at the end of the captions. If a table, figure or photo is quoted as it is from any reference, the cited reference should be indicated in parentheses at the end of relevant captions. If the table, figure or photo is too large to fit in a single column, it should be preferred to center the page and give it at the beginning or end of the page.

### 3.5. Units and Abbreviations

International units (SI) should be used. Abbreviations should be written as uppercase characters in parentheses within their first appearance in the text and no space between the characters (e.g., Union of Chambers of Turkish Engineers and Architects (UCTEA)).

The decimal numbers should be separated by “.” while “,” should be used for the thousand digits.

### **3.6. References**

All references cited in the manuscript should be listed under the title "REFERENCES" at the end of the text. Arial 9 font should be used. References should be written in alphabetical order by author surnames. Citation to any reference within the text should be made in author surname and year format. However, if the reference is taken from internet and/or the author is not specified, it should be in the form of Anon and year. If there is more than one unspecified reference, then they can be stated as Anon (a), Anon (b), Anon (c), ... Examples of citation to references in the text include: (Garner, 1980), (Gaudin and Fuerstenau, 1955), (Watson et al., 1997), (Madrigal, 1998), (Watson et al., 1997; Madrigal, 1998), (Anon (a), 1999).

References should be written in accordance with the APA format such as:

Gaudin, A. M., Fuerstenau, D. W., 1955. Quartz Flotation with Anionic Collectors. *Trans. AIME*, 202, 958-964.

Watson, R. T., Kelly, G. G. , Galliers, R. D., Branncheau, J. C., 1997. Key Issues in Information Systems Management: An International Perspective. *Journal of Management Information Systems*, 13 (4), 91-116.

Smith, R., 1994. *Principles of Gold Processing*. 2nd Edition, McGraw Hill, pp. 400.

### **4. ACCEPTANCE OF MANUSCRIPTS TO PUBLISH**

Manuscripts are sent to at least two peer-reviewers by the Editorial Board to be evaluated, whom are the experts on that relevant subject. The editorial board decides whether the manuscript can be published or not published directly or through some revisions in accordance with the peer-reviewers' evaluations. The decision is reported to the author via e-mail. The author-editor-reviewer cycle in the revision process can be repeated until the revision becomes publishable as editorial content and style.

## 2018 YILI HAKEM LİSTESİ

### List of Reviewers in 2018

#### İsim / Name

Dr. İlker ACAR  
Dr. Deniz ADIGÜZEL  
Dr. Tevfik AĞAÇAYAK  
Dr. Nuri Ali AKÇIN  
Dr. Hürriyet AKDAŞ  
Dr. Mesut ANIL  
Dr. Ali İhsan AROL  
Dr. Fatma ARSLAN  
Dr. Vedat ARSLAN  
Dr. M. Ümit ATALAY  
Dr. Hayrünnisa ATEŞOK  
Dr. Ömer AYDAN  
Dr. Gökhan AYDIN  
Yusuf AYDIN  
Dr. Namık A. AYDOĞAN  
Dr. Mustafa AYHAN  
Dr. Oktay BAYAT  
Dr. İsmail BENTLİ  
Dr. Sunay BEYHAN  
Dr. Mustafa BİRİNCİ  
Dr. Volkan BOZKURT  
Dr. Fırat BURAT  
Dr. N. Metin CAN  
Dr. Yakup CEBECİ  
Dr. Oktay CELEP  
Dr. Kemal CENGİZ  
Dr. Halim CEVİZCİ  
Dr. Atilla CEYLANOĞLU  
Dr. Ferdi CİHANGİR  
Dr. Serkan ÇAYIRLI  
Dr. Necmettin ÇETİN  
Dr. Mustafa ÇIRAK  
Dr. Nuray DEMİREL  
Dr. Cihan DOĞRUÖZ  
Dr. Felat DURSUN  
Dr. Selma DÜZYOL  
Dr. İ. Göktay EDİZ  
Dr. Bülent ERDEM  
Dr. Murat ERDEMOĞLU  
Dr. Sinan Turhan ERDOĞAN  
Dr. Hasan ERGİN  
Dr. Metin ERSOY  
Dr. Ömürden GENÇ  
Dr. Ergin GÜLCAN  
Dr. Taki GÜLER,  
Dr. Tevfik GÜYAGÜLER  
Dr. Hasan HACİFAZLIOĞLU  
Dr. Osman Zeki HEKİMOĞLU

#### Üniversite / University

Atatürk Üniversitesi  
İstanbul Üniversitesi  
Selçuk Üniversitesi  
Bülent Ecevit Üniversitesi  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Çukurova Üniversitesi  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
University of the Ryukyus  
Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Maden Y. Mühendisi  
Hacettepe Üniversitesi  
Dicle Üniversitesi  
Çukurova Üniversitesi  
İnönü Üniversitesi  
Dumlupınar Üniversitesi  
İnönü Üniversitesi  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi  
Dumlupınar Üniversitesi  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
Dumlupınar Üniversitesi  
Dicle Üniversitesi  
Selçuk Üniversitesi  
Dumlupınar Üniversitesi  
Cumhuriyet Üniversitesi  
İnönü Üniversitesi  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Afyon Kocatepe Üniversitesi  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi,  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
İstanbul Üniversitesi  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi



Dr. Mehmet Ali HİNDİSTAN  
Dr. Çetin HOŞTEN  
Dr. Halil İPEK  
Dr. Melih İPHAR  
Dr. Muhammet Mustafa  
Dr. Sair KAHRAMAN  
Dr. Mehmet KARADENİZ  
Dr. Cengiz KARAGÜZEL  
Dr. İzzet KARAKURT  
Dr. Celal KARPUZ  
Dr. Erol KAYA  
Dr. Özlem KAYA  
Dr. Bilgehan KEKEÇ  
Dr. Ayhan KESİMAL  
Dr. Sait KIZGUT  
Dr. Mehmet KIZIL  
Dr. Sabiha KOCA  
Dr. Yılmaz KOÇAK  
Dr. Gürcan KONAK  
Dr. Mustafa KUMRAL  
Dr. Mete KUN  
Dr. Turgay ONARGAN  
Dr. Eren Caner ORHAN  
Dr. Vural OYAN  
Dr. İbrahim Ferid ÖGE  
Dr. Gündüz ÖKTEN  
Dr. Gülhan ÖZBAYOĞLU  
Dr. Mehmet Volkan ÖZDOĞAN  
Dr. Ümit ÖZER  
Dr. M. Kemal ÖZFIRAT  
Dr. İhsan ÖZKAN  
Dr. Mehmet SARI  
Dr. Didem Eren SARICI  
Dr. Osman SİVRİKAYA  
Dr. Okan SU  
Dr. Cem ŞENSÖĞÜT  
Dr. Ferhan ŞİMŞİR  
Dr. Nejat TAMZOK  
Dr. Çelik TATAR  
Dr. Adem TAŞDEMİR  
Dr. Tuba TAŞDEMİR  
Dr. Erhan TERCAN  
Dr. Öner Yusuf TORAMAN  
Dr. Ayşenur TUNCUK  
Dr. Mehmet Deniz TURAN  
Dr. E. Tuğcan TUZCU  
Dr. Ali UÇAR  
Dr. Uğur ULUSOY  
Dr. Ayşe ÜÇYILDIZ  
Dr. Ercüment YALÇIN  
Necati YILDIZ  
Dr. A. Ekrem YÜCE

Hacettepe Üniversitesi  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Eskişehir Osmangazi Ün.  
KAHRAMAN Gümüşhane Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü  
Dumlupınar Üniversitesi  
Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Orta Doğu Teknik Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Selçuk Üniversitesi  
Karadeniz Teknik Üniversitesi  
Bülent Ecevit Üniversitesi  
The University of Queensland  
Osmangazi Üniversitesi  
Düzce Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
McGill University  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Yüzüncü Yıl Üniversitesi  
Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi  
İstanbul Teknik Üniversitesi  
Atılım Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
İstanbul Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Selçuk Üniversitesi  
Aksaray Üniversitesi  
İnönü Üniversitesi  
Adana Bilim ve Teknoloji Üniversitesi  
Bülent Ecevit Üniversitesi  
Dumlupınar Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Türkiye Kömür İşletmeleri  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Osmangazi Üniversitesi  
Eskişehir Osmangazi Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi  
Süleyman Demirel Üniversitesi  
Fırat Üniversitesi  
Dama Mühendislik  
Dumlupınar Üniversitesi  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Hacettepe Üniversitesi  
Dokuz Eylül Üniversitesi  
Maden Yüksek Mühendisi  
İstanbul Teknik Üniversitesi