

75463

**REFRAKTER GÜMÜŞ CEVHERLERİNİN SİYANÜRASYONUNDA  
KORUYUCU ALKALİ CİNSİNİN ÇÖZÜNDÜRMEYE  
ETKİSİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Maden Müh. Feridun BOYLU**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 19 Ocak 1998**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 10 Şubat 1998**

**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Neşet ACARKAN**

**Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Suna ATAK**

**: Prof. Dr. M. Sabri ÇELİK**



**ŞUBAT 1998**

## **ÖNSÖZ**

Sıyanürasyon yöntemi ile altın ve gümüş cevherlerinin zenginleştirilmesi, son birkaç yıldır oluşan yoğun halk tepkisi ve çevreci baskı nedeniyle medyanın gündemini oluşturmaktadır. Bazı şahısların bu hassas konuyu kendi çıkarları doğrultusunda kullanması ve ilgili bakanlıklarının yönetmeliklerindeki çelişkiler, bu konuya bilimsel olarak yaklaşan biz maden mühendislerinin işini güçlendirmektedir. Ancak tüm güçlülere rağmen bilimin ışığı doğrultusunda verdığımız mücadeleyi, doğrular tüm çıplaklııyla ortaya çıkana kadar südüreceğiz.

Güncelliğini ve hassasiyetini önümüzdeki yıllarda da südürecek olan, üzerinde severek çalıştığım böyle bir konuda Yüksek lisans tezi yapma imkanı sağlayan; İ.T.Ü Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim dalı başkanı Sayın Prof. Dr. Suna ATAK' a, çalışmalarım sırasında güler yüzünü ve yardımcılarını hiç bir zaman esirgemeyen danışmanım Sayın Prof. Dr. Neşet ACARKAN' a, çalışma konumlarındaki bilgilerinden her zaman yararlanma olanağı bulduğum; Yrd. Doç. Dr. A.Ekrem YÜCE, Doç. Dr. Fatma ARSLAN, Araş. Gör. Hayrunnisa DİNÇER'e ve anabilim dalındaki tüm değerli hocalarına ve araştırma görevlilerine ve tezin yazılmasında büyük yardımcılarını gördüğüm Zekeriya KESKİN ve Mustafa BARAN' a teşekkür ederim.

Ayrıca tüm öğretim hayatım boyunca maddi, manevi her türlü desteği sağlayan çok sevgili Annem'e de teşekkür ederim.

**1998**

**Feridun BOYLU**

## İÇİNDEKİLER

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| <b>ÖNSÖZ</b>  |                 |
| <b>ŞEKİL LİSTESİ</b>  | iii             |
| <b>ÇİZELGE LİSTESİ</b>  | vi              |
| <b>ÖZET</b>   | viii            |
| <b>SUMMARY</b>  | ix              |
| <b>BÖLÜM 1 GİRİŞ VE AMAÇ</b>  | 1               |
| <br><b>BÖLÜM 2 GENEL BİLGİLER</b>   | <br>3           |
| 2.1. Gümüşün Özellikleri  | 3               |
| 2.2. Gümüş Yatakları  | 3               |
| 2.2.1. Dünyadaki Önemli Gümüş Yatakları   | 4               |
| 2.2.2. Türkiye'de Önemli Gümüş Yatakları  | 6               |
| 2.3. Gümüş Mineralleri  | 7               |
| 2.4. Gümüş Üretim ve Tüketimi   | 9               |
| 2.4.1. Gümüş Üretimi  | 9               |
| 2.4.2. Gümüş Tüketimi   | 10              |
| 2.5. Gümüşün Kullanım Alanları  | 11              |
| 2.6. Gümüş Cevherlerinin Zenginleştirilmesi   | 12              |
| 2.6.1. Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri   | 13              |
| 2.6.2. Fizikokimyasal Zenginleştirme Yöntemleri   | 13              |
| 2.6.3. Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri   | 14              |
| 2.6.3.1. Siyanür ile Çözündürme   | 14              |
| 2.6.3.2. Tiyoüre ile Çözündürme   | 23              |
| <br><b>BÖLÜM 3 DENEYSEL ÇALIŞMALAR</b>  | <br>25          |
| 3.1. Deneylere Esas Olan Numune   | 25              |
| 3.2. Deney Numunesinin Özellikleri  | 25              |
| 3.2.1. Mineralojik ve Kimyasal Özellikler   | 25              |
| 3.2.2. Numunenin Boyut Dağılımı   | 27              |
| 3.3. Siyanür ile Çözündürme Deneyleri   | 28              |
| 3.3.1. Yöntem   | 28              |
| 3.3.2. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin Kullanılmasıyla Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneyleri | 29              |
| 3.3.3. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ 'in Kullanılmasıyla Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneyleri      | 34              |
| 3.3.4. Koruyucu Alkali Olarak $\text{KOH}$ 'in Kullanılmasıyla Yapılan  |                 |

|   |           |
|---|-----------|
| <b>BÖLÜM 4 DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ</b> | <b>44</b> |
| <b>BÖLÜM 5 GENEL SONUÇLAR</b>                 | <b>51</b> |
| <b>KAYNAKLAR</b>                              | <b>53</b> |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b>                               | <b>55</b> |



## ŞEKİL LİSTESİ

|  | <u>Sayfa No</u> |
|--|-----------------|
| Şekil 2.1. Gümüşün Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri ile İlgili Genel Akım Şeması   | 16              |
| Şekil 2.2. Farklı pH Değerlerinde $\text{CN}^-$ - HCN İlişkisi   | 17              |
| Şekil 2.3. Gümüşün Siyanür Çözeltisi İçindeki Elektrokimyasal Yapıdaki Reaksiyonları   | 18              |
| Şekil 3.1. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi                | 30              |
| Şekil 3.2. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin $\text{Ca(OH)}_2$ konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi | 31              |
| Şekil 3.3. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin Pülp Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi                   | 34              |
| Şekil 3.4. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi                    | 35              |
| Şekil 3.5. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin $\text{NaOH}$ konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi         | 36              |
| Şekil 3.6. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin Pülp Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi                       | 38              |
| Şekil 3.7. Koruyucu Alkali Olarak $\text{KOH}$ 'in Kullanıldığı Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi                     | 40              |

|            |  |    |
|------------|--|----|
| Şekil 3.8. | Koruyucu Alkali Olarak KOH'in Kullanıldığı Deneylerde,<br>Ag Çözünme Veriminin KOH konsantrasyonuna Bağlı Olarak<br>Değişimi                                     | 41 |
| Şekil 3.9. | Koruyucu Alkali Olarak KOH'in Kullanıldığı Deneylerde,<br>Ag Çözünme Veriminin Pülp Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi  | 43 |
| Şekil 4.1. | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme<br>Deneylerinde Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı<br>Olarak Değişimi                     | 44 |
| Şekil 4.2. | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan 4 Saatlik Siyanür ile<br>Çözündürme Deneylerinde , Ag Çözünme Verimi Histoğramları   | 45 |
| Şekil 4.3  | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan 8 Saatlik Siyanür ile<br>Çözündürme Deneylerinde , Ag Çözünme Verimi Histoğramları   | 45 |
| Şekil 4.4. | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme<br>Deneylerinde Koruyucu Alkali Tüketiminin Çözündürme Süresine<br>Bağlı Olarak Değişimi              | 46 |
| Şekil 4.5. | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme<br>Deneylerinde NaCN Tüketiminin Çözündürme Süresine Bağlı<br>Olarak Değişimi                         | 46 |
| Şekil 4.6. | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme<br>Deneylerinde Ag Çözünme Veriminin Koruyucu Alkali<br>Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi        | 48 |
| Şekil 4.7. | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme<br>Deneylerinde NaCN Tüketiminin Koruyucu Alkali Konsantrasyonuna<br>Bağlı Olarak Değişimi            | 48 |
| Şekil 4.8  | Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme<br>Deneylerinde Koruyucu Alkali tüketiminin Koruyucu Alkali<br>Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi | 49 |

- Şekil 4.9. Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde Ağ Çözünme Verimlerinin Pülp Sıcaklığına Bağlı Değişimi 49  
Olarak  
Değişimi Bağlı Olarak Değişimi
- Şekil 4.10. Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde Pülp Sıcaklığının 20°C 'den 80°C'ye Çıkarılmasıyla Ağ Çözünme Verimindeki Artış Histoigramları 50  
Değişimi Bağlı  
Değişimi



## ÇİZELGE LİSTESİ

|   | <u>Sayfa No</u> |
|---|-----------------|
| Çizelge 2.1. Dünya Gümüş Rezervleri   | 6               |
| Çizelge 2.2. Türkiye Gümüş Rezervleri   | 8               |
| Çizelge 2.3. Ekonomik Olarak İşletilen Gümüş Yataklarında İzlenen<br>Gümüş Mineralleri  | 9               |
| Çizelge 2.4. Dünya Gümüş Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı  | 10              |
| Çizelge 2.5. Gümüş Tüketiminin Ülkelere Göre Dağılımı   | 10              |
| Çizelge 2.6. Gümüşün Başlıca Tüketim Alanları   | 11              |
| Çizelge 2.7. Siyanür Çözeltileri İçinde Bakır Minerallerinin Çözünme<br>Düzeyleri   | 23              |
| Çizelge 3.1 Siyanür ile Çözündürme Deneysinde Kullanılan Numunenin<br>Kımyasal Analiz Sonuçları   | 27              |
| Çizelge 3.2. Siyanür ile Çözündürme Deneysinde Kullanılan<br>Numunenin Boyut Dağılımı   | 27              |
| Çizelge 3.3. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ Kullanılan Deneyserde,<br>Çözündürme Süresinin Çözündürmeye Etkisini Belirlemek<br>İçin Yapılan Deneysin Sonuçları                | 29              |
| Çizelge 3.4. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ Kullanılan Deneyserde,<br>$\text{Ca(OH)}_2$ Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini<br>Belirlemek İçin Yapılan Deneysin Sonuçları | 31              |
| Çizelge 3.5. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ Kullanılan Deneyserde,<br>$\text{NaCN}$ Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini<br>Belirlemek İçin Yapılan Deneysin Sonuçları     | 32              |
| Çizelge 3.6. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ Kullanılan Deneyserde,<br>Pülp Sıcaklığının Çözündürmeye Etkisini Belirlemek<br>İçin Yapılan Deneysin Sonuçları                   | 33              |
| Çizelge 3.7. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ Kullanılan Deneyserde,<br>Çözündürme Süresinin Çözündürmeye Etkisini<br>Belirlemek İçin Yapılan Deneysin Sonuçları                    | 34              |
| Çizelge 3.8. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ Kullanılan Deneyserde,<br>$\text{NaOH}$ Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini<br>Belirlemek İçin Yapılan Deneysin Sonuçları         | 36              |

## ÖZET

Bu tez kapsamında, Kütahya-Gümüşköy 100.Yıl Gümüş İşletmesinde çalışılan gümüş cevherlerinden, Pasa cevher numunesi üzerinde, siyanür ile çözündürmede koruyucu alkali olarak kullanılan;  $\text{Ca(OH)}_2$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{KOH}$  gibi bazların, çözündürmeye etkisi araştırılmıştır.

Deneylere esas olan cevher numunesinde ; nabit gümüş, pirarjirit, arjantit ve gümüşlü tetraedrit başlıca gümüş minerallerini oluşturmaktır ve gümüş sülffürlü minerallerle birlikte bulunmaktadır. Cevherin gümüş içeriği ise 460 g/t Ag dir.

Deneylerin başlangıç safhasında, numunenin boyutu 0.112 mm'ye indirildikten sonra, boyut dağılımı belirlenmiş ve siyanür ile çözündürme deneylerinde kullanılmak üzere, yüksek Ag içerikli numune elde etmeye yönelik ön zenginleştirme amaçlı toplu sülffür flotasyonu yapılarak, %1.064 Ag içerikli ön konsantr elde edilmiştir.

Toplu sülffür flotasyonu sonucu elde edilen ön konsantr ile; farklı koruyucu alkali kullanılarak üç grubta deneyle yapılmış ve her bir denev grubunda; çözündürme süresi, koruyucu alkali konsantrasyonu, siyanür konsantrasyonu ve pülp sıcaklığı gibi faktörlerin çözündürmeye etkisi incelenmiştir.

Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca(OH)}_2$  'nin kullanıldığı deneyle sonucunda; farklı çözündürme sürelerinde deneyle yapılarak ; çözündürmenin uzun sürelerde gerçekleştiği tespit edilmiş, 48 saatlik çözündürme sonrasında %61.75 lik Ag çözünme verimine ulaşmıştır. 24 saatlik sabit çözündürme süresinde, farklı  $\text{Ca(OH)}_2$  konsantrasyonlarında yapılan deneyle sonucunda ise 1.0 g/l  $\text{Ca(OH)}_2$  kullanılması ile Ag çözünme verimi % 71.84 'e yükseltilmiştir.  $\text{NaCN}$  konsantrasyonunun 2.0 g/l'den 4.0 g/l'ye arttırılmasıyla Ag çözünme verimi üzerinde artış sağlanamamış, %71.84 olan Ag çözünme verimi % 69.73 'e düşmüştür. 8 saatlik çözündürmede pülp sıcaklığı artırılarak ; pülp sıcaklığının 20 °C den 80 °C ye yükseltilmesiyle Ag kazanma veriminde yaklaşık % 8 artış elde edilmiştir.

Koruyucu alkali olarak  $\text{NaOH}$  'ın kullanıldığı deneyle sonucunda; 32 saatlik çözündürme süresinin yeterli olduğu saptanmış ve bu süre sonunda % 58.73 Ag çözünme verimi elde edilmiştir. Sabit koşullarda ve sadece koruyucu alkali konsantrasyonu artırılarak yapılan 24 saatlik çözündürme deneylende yüksek  $\text{NaOH}$  konsantrasyonunun Ag çözünme verimi üzerinde olumsuz etkisi saptanmıştır.  $\text{NaCN}$  konsantrasyonu 2.0 g/l'den 4.0 g/l'ye yükseltilmiş, %56.84' lük Ag çözünme verimi elde edilmiştir. Ayrıca, pülp sıcaklığının 20 °C den 80 °C ye çıkarılmasıyla Ag çözünme verimi yaklaşık % 15 artırılmıştır.

Koruyucu alkali olarak  $\text{KOH}$ 'in kullanıldığı deneylede; 32 saatlik çözündürme süresinin yeterli olduğu saptanmış ve bu çözündürme süresi sonunda % 65.18 lik Ag çözünme verimi elde edilmiştir. Farklı  $\text{KOH}$  konsantrasyonlarının etkisinin incelendiği deneylede 24 saatlik çözündürme sonunda,  $\text{KOH}$  konsantrasyonunun 0.6 g/l'den 0.8 g/l'ye çıkarılmasıyla % 56.73 olan Ag çözünme verimi % 62.97 'ye yükseltilmiştir.  $\text{NaCN}$  konsantrasyonunun 2.0 g/l'den 4.0 g/l'ye çıkarılmasının Ag çözünme verimi üzerinde olumlu etkisi görülmemiştir. Ayrıca, pülp sıcaklığının 20 °C'den 80 °C'ye çıkarılmasıyla Ag çözünme verimi üzerinde yaklaşık % 23 seviyesinde bir artış sağlanmıştır.

Tüm koruyucu alkalilerle yapılan siyanürle çözündürme deneyle sonuçları birbirleriyle karşılaştırılmış koruyucu alkali olarak kullanılan  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin gerek reaktif tüketimleri gerekle Ag çözünme verimleri açısından daha iyi sonuçlar verdiği belirlenmiştir.

## THE EFFECTS OF DIFFERENT PROTECTIVE ALKALINES ON CYANADATION OF REFRACTORY SILVER ORES

### **SUMMARY**

Silver metal has been known since ancient time and it is considered a dense and commercialy a precious metals.

The principal uses of silver are for photographic materials and electrical products with subsidiary uses in jewelery and alloys. Abaout 50 % of the silver consumed in the United States was used in the manufacturing of photographic products; 20 % in electrical and electronic products, 10 % in electroplated ware, sterling ware and jewelery, 20 % in other uses.

Althoug silver occurs in the native form and as an alloy with gold (i.e. electrum) it generally occurs with sulphide minerals . The common silver sulphides are argentite ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ), proustite, ( $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ ), pyrargyrite ( $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ), and argentiferrous tetrahedrite [ $(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Ag})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ] . Silver is also substituted for metals, such as Zn in sphalerite, Pb in galena and Cu in chalcopyrite.

The early metallurgy of Silver ores was almost totally involved with gravity seperation because of their conveniently high specific gravity. Another early development was the amalgamation process. During most of the 1800's the chlorinating process became popular. In 1887, Scotsmen, John S. Mac Arthur a metallurgical chemist and two doctors; Robert and William Forrest of Glasgow obtained the British patent another in 1888 on the use of fine zinc particles as a precipitant for gold and silver from cyanide solutions. In 1900, at Sirena , Mexico the cyanide process was first applied to a silver sulfide ore. Kütahya 100<sup>th</sup> Year Silver Plant which is located in Köprüören region of Kütahya Province in Turkey has a cyanide process to treat silver ores having avarage 180 g/t Ag in content.

Cyanadation is an effective process for the treatment of precious metals like silver. It includes the reactions between cyanide and silver minerals. In Cyanadation process, there must be enough amount of free cyanide ýons for dissolution of silver in cyanide solutions. It is able to maintain the amount of free cyanide ions with high pH by using protective alkalines such as  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  to prevent hydrolysis of the cyanide.

The aim of this study is to determine effects of the protective alkalines such as  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  in cyanidation of refractory silver ores. Experimental works include particle reduction, preconcentration (flotation) and cyanidation studies.

The ore sample which was taken from Kütahya-Gümüşköy ore deposits contains 460 g/t Ag . The main silver minerals in the ore are native silver, pyrargyrite, argentite and tetraedrite.

The ore sample which was maximum 35 mm in size was initially crushed and ground under 0.112 mm in size and preconcentrated by bulk flotation (collective sulphur flotation) in order to obtain preconcentrate with high content of silver was to be used in cyanidation studies.

The cyanidation studies were carried out in three groups by using different protective alkalines in each group. Some factors in cyanidation such as leaching time, pulp temperature and concentration of cyanide and protective alkalines were examined.

In the experiments using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  as a protective alkaline, cyanidation was made in different leaching times. The dissolving of the silver raised proportionally depending on the leaching time . It was obtained that silver recovery was 61.75 % with leaching in 32 hour. In 24 hour leaching time and constant conditions the effects of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 g/l) was examined by using different  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration. It was observed that the silver recovery was raised proportionally depending on the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration. It was observed that the silver recovery was raised proportionally depending on the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  concentration. The silver recovery was obtained as 71.84 by using 1.0 g/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  . In the following step where the cyanide concantretion effect was examined, it was observed a decrease on silver recovery; silver recovery was reduced to 69.73 by increasing cyanide concantration from 2.0 g/l to 4.0 g/l. In 8 hour leaching time and constant conditions, an increase in level of 7% on silver recovery was obtained by increasing the pulp temperature from 20 °C to 80 °C .

In the experiments carried out on  $\text{NaOH}$  as a protective alkaline, firstly the effect of leaching time was examined and it was determined that the sample ore was required to 32 hour for leaching and with 32 hour as a leaching time, silver recovery was obtained as 58.73 % . Further experiments were carried out on different  $\text{NaOH}$  concentration and consant conditions during 24 hour as a leaching time , to determine effect of the  $\text{NaOH}$  concentration, it was determined that high  $\text{NaOH}$  concentration had a bad effects on silver recovery; by reducing  $\text{NaOH}$  concentration from 0.6 g/l to 0.2 g/l , silver recovery was increased 43.24 % to 56.65 %.

In the following step, NaCN concentration was increased from 2.0 g/l to 4.0 g/l with in satisfactory increases ; the silver recovery was 56.84 % .

In the last step of this group experiments, pulp temperature was examined and it was observed an increase in level of 15 % on silver recovery by increasing pulp temperature from 20 °C to 80 °C .

In the experiments carried out on KOH as a protective alkaline, firstly the effect of leaching time was examined and it was determined that the sample ore required 32 hour for leaching and with 32 hour as an enough leaching time, the silver recovery was 65.18 . In the constant conditions during 24 hour as a leaching time, it examined the effect of the KOH concentration and an increase from 56.73 % to 62.97 % on silver recovery was obtained by increasing KOH concentration from 0.6 g/l to 0.8 g/l . In the following steps which the effects of NaCN concentration and pulp temperature was examined on, an increase on silver recovery by increasing the NaCN concentration from 2.0 g/l to 4.0 g/l was not sufficient. Whereas an increase approximately in level of 23 on silver recovery was obtained by increasing the pulp temperature from 20°C to 80°C.

Finally, the experimental results generally indicate that Ca(OH)<sub>2</sub> used as a protective alkaline gives better results based on either reagent consumption or silver recovery compared to other protective alkalines (Figure I, II, III, IV).

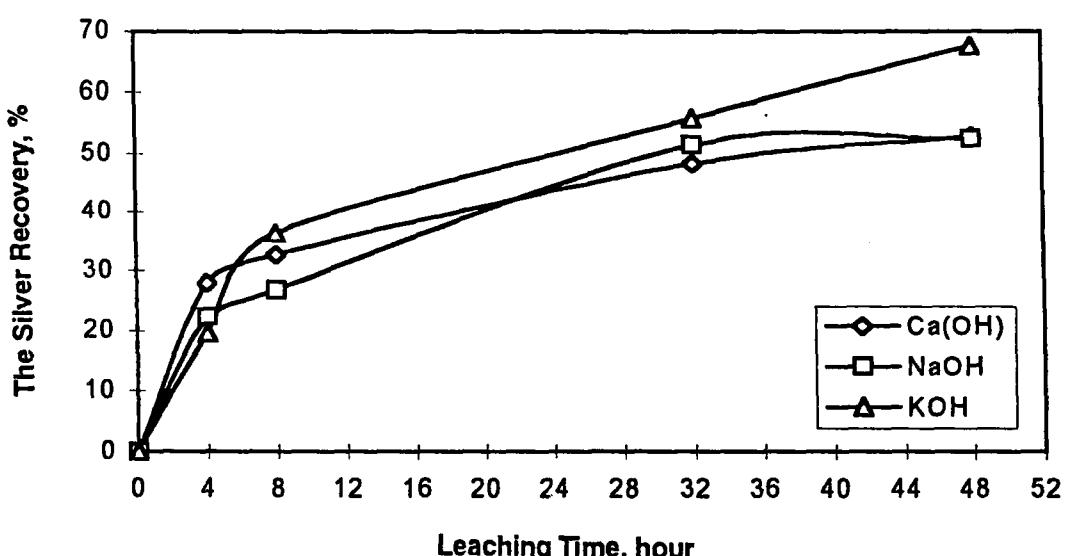


Figure I-Relation Between Leaching Time and The Silver Recovery (for each Protective Alkaline)

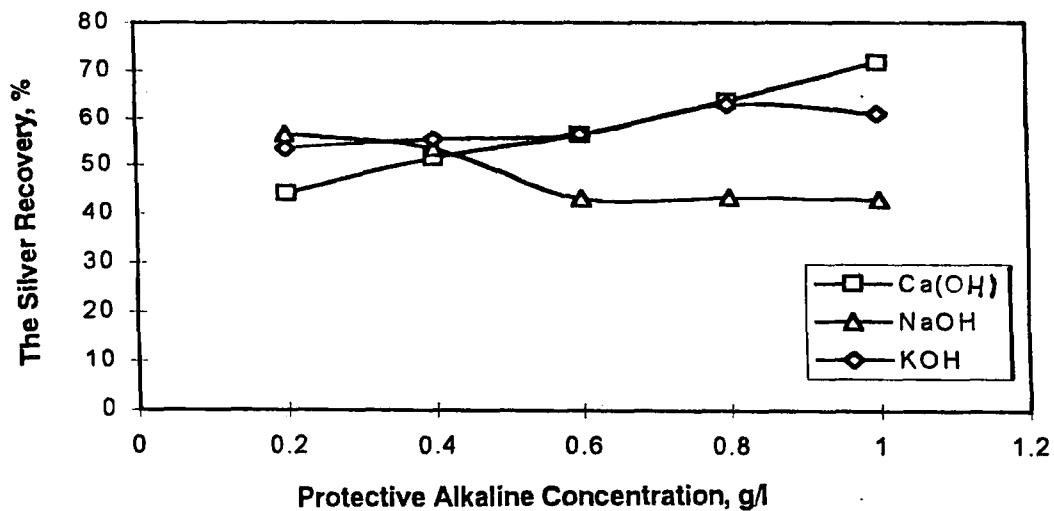


Figure II—Relation Between Protective Alkaline Concentration and The Silver Recovery (for each Protective Alkaline)

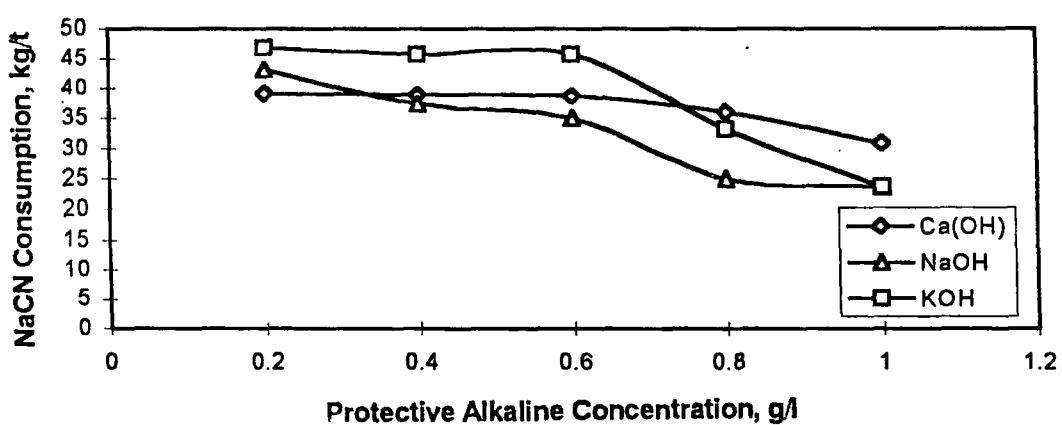


Figure III—Relation Between Protective Alkaline Concentration and The NaCN Consumption (for each Protective Alkaline)

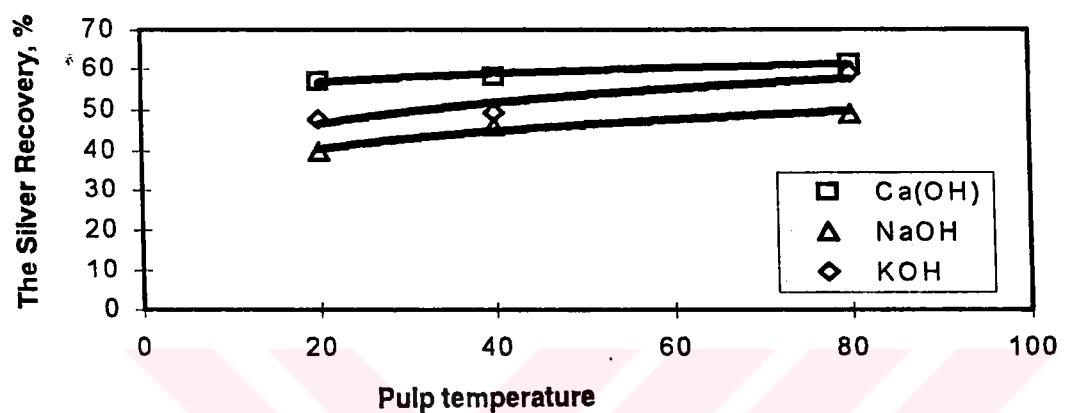


Figure IV—Relation Between Pulp temperature extention and The Silver Recovery (for each Protective Alkaline)

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ ve AMAÇ

Fotografçılık sektöründen dışçılık, elektronik sektörü ve tip alanına kadar çok geniş bir kullanım alanına sahip olan gümüş çok eski tarihlerden günümüze deigin önemini sürdürmüştür. Eski Akdeniz ve Anadolu uygarlıklarında gümüş, süs eşyası ve kapkacak yapımında kullanılmıştır. M.Ö 4.yüzyılda ise Mezopotamyalı tüccarlar tarafından gümüş süs eşyaları diğer pazarlara taşınmıştır. Roma İmparatorluğunda gümüş para olarak kullanılmış; altın ve bronz para ikinci derecede para olarak değerlendirilmiştir. İspanyol keşiflerinin (16.yüzyıl), Meksika, Peru ve Bolivya'da gümüş madenlerini bulması ile gümüş üretiminde büyük bir artış olmuştur. Bu dönemde dünya gümüş talebinin büyük bir kısmı bu ülkelerden sağlanmıştır. 1858'de Nevada'da Comstock Lode yatağının bulunması ile 1871-1900 yılları arasında ABD lidergümüş üretiminde lider durumuna gelmiştir. 1900-1968 yılları arası Meksika gümüş üretiminde lider olmuş, 1968-1976 yılları arasında ise Kanada en büyük üretici olurken son yıllarda Meksika tekrar eski yerini almaya başlamıştır[1].

Gümüş içeren cevherler doğada hem metalik hem de kompleks yapırlarda bulunabildiğinden; bu cevherlerin zenginleştirilmesi için, günümüze kadar en basit özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme sistemlerinden karmaşık biyokimyasal sistemlere kadar pek çok yöntem geliştirilmiştir. Gümüşün kazanımına yönelik proseslerin başlangıcı antik çağlara kadar uzanmaktadır. Amalgamlaştırma, ergitme, flotasyon+amalgamlaştırma, hiposülfit çözündürmesi, klorlayıcı kavurma ve patio prosesi gibi yöntemler, 15. yüzyıldan 20. yüzyıla kadar uygulanmıştır. 20. yüzyılın başlarında siyanür ile çözündürme yönteminin keşfedilmesi gümüş kazanımında bir devrim niteliğinde olmuştur[2].

Minerolojik yönden basit yapılı olan cevherlere uygulanan siyanürasyonda % 90 düzeylerinde kazanma verimleri mümkün olabilmektedir[3]. Fakat günümüzde gümüş üretiminde kullanılan cevherlerde bulunan gümüş mineralleri çoğunlukla sülfürlü bileşikler şeklinde olup, sık sık gümüş sülfo tuzları halinde bulunabilmektedir.

Gümüş minerallerinin kompleks yapıda bulunması, doğal olarak gümüşün seyreltik siyanür çözeltilerinde çözünmesini ve kazanılmasını da karmaşık bir hale dönüştürmektedir.

Siyanürasyonun endüstriyel uygulamasında koruyucu alkali olarak CaO (kireç) kullanılmakta ve çözeltideki konsantrasyonun artması; basit mineralojik yapılı cevherlerde Au, Ag çözünmesini olumsuz etkilerken; kompleks yapılı gümüş minerali içeren cevherlerde kirecin Ag çözünme verimini artıracı bir rol oynadığı konuya ilgili literatürlerde belirtilmiştir[4,16, 26]

Siyanür ile çözündürmeye direnç gösteren gümüş minerallerini içeren, refrakter tip cevherlerde, koruyucu alkali olarak kullanılan bazlardaki  $[Ca(OH)_2, KOH, NaOH]$  alkali metal cinsinin ( $Na^+, K^+, Ca^{++}$  iyonları) gümüşün siyanür ile çözündürülmesine (siyanürasyonuna) etkisinin belirlenmesi bu yüksek lisans tez çalışmasının amacını oluşturmaktadır. Bu çalışma ile,  $(OH^-)$  iyonlarının yanısıra çözeltiye verilen alkali metal iyonlarının refrakter gümüş minerallerinin siyanürasyondaki rolleri de ortaya çıkarılmış olacaktır.

Bu tez çalışması; gümüşlarındaki genel bilgileri (gümüş yatakları ve rezervleri, gümüş cevherlerinin zenginleştirilmesi ve siyanürasyonu), deneysel çalışmaları, deney sonuçlarının irdelenmesi ve genel sonuçlar bölümlerini kapsamaktadır.

## BÖLÜM 2

### GENEL BİLGİLER

Bu bölüm; gümüşün özelliklerini, maden yatakları, üretim ve tüketimi, zenginleştirilmesi konularını kapsamaktadır.

#### 2.1.Gümüşün Özellikleri

Gümüş, altın (Au) ve bakır (Cu) ile birlikte periyodik sistemin 1B grubunu oluşturur. Bu grub elementler parametal grubu olarak isimlendirilir.

Gümüşün atom ağırlığı 107.870 , özgül ağırlığı  $10.5 \text{ g/cm}^3$  , sertliği 2.5-3 , metal değeri +1, +2, +3 'tür.Ergime noktası  $960.8^\circ\text{C}$  'dir.Metalik gümüş, gümüş beyazı renklidir.Sudan ve oksijenden etkilenir, ozon ile temasında okside olur. Gümüşün okside olmasını önlemek amacıyla üzeri boraks tuzu veya odun kömürü ile örtülüür.

Gümüş nitrik asit veya siyanür ile çözünebilir.Ayrıca elektriği iletir ve dövülerek levha haline getirilebilir[1].

#### 2.2.Gümüş Yatakları

Dünya gümüş üretimine kaynak teşkil eden cevher yataklarını; gümüş, kurşun-çinko, bakır, nikel, altın ve kalay yatakları oluşturmaktadır[1].

Gümüşün plutonik evrelerde esas oluşum evresi hidrotermal evredir.Katatermal alt evrede yüksek gümüş konsantrasyonlarına rastlanmaz.Mezotermal alt evre gümüş oluşumunun esas evresidir.Bakır, kurşun ve Zn ile birlikte bulunan gümüşün en büyük rezervleri Kuzey ve Güney Amerika'nın batı kesimindeki mesozoik-tersiyer mağma zonlarında bulunmaktadır.

Bu zonlarda yalnız subvolkansal ve plutonik evrelere değil, birincil yatakların değişmeleri sonucunda oluşan oksidasyon ve sementasyon yataklarında da en büyük rezervler meydana gelmiştir [1].

Gümüş yatakları oluşumlarına bağlı olarak iki gruba ayrılabilir;

1- Mağmatik Kökenli Yataklar

2-Tortul Gümüş Yatakları

Mağmatik kökenli gümüş yatakları beş gruba ayrılabilir;

1) Hidrotermal altın-gümüş yatakları:

Bu formasyonlar Dünya'nın en zengin gümüş yataklarını vermişlerdir. Yatakların kökenleri yüksek termal kontakt bölgelerinde olup, kendileri düşük sıcaklıktaki bölgelerde yayılmışlardır. Cevherler propilitleşmiş riyolit, dasit, andezit ve bunların tüflerinde bulunmaktadır.

2) Subvulkansal bakır-pirit grubu yatakları:

Bu yatakların bir kısmı yüksek, bir kısmı düşük sıcaklıktaki hidrotermal çözüntülerin ürünleri olup, önemli miktarda gümüş içermektedir.

3) Kurşun-çinko-gümüş yatakları:

Gümüşlü kurşun-çinko damarları en yaygın damar tipidir. Esas cevher minerallerini galen, sfalerit ve pirit oluşturur. Bunlara, sık sık, tetraedrit, burnonit ve kalkopirit eşlik eder. Gümüş bu yataklarda çoğunlukla üç şekilde bulunur.

a) Gümüş minerallerinin fazlar halinde galenin içinde inklüzyon halinde bulunması

b) Gümüş minerallerinin galen içinde ayrı kristaller halinde bulunması.

c) Gümüş minerallerinin galen fazında az miktarda ya da sfalerit ve pirit ile birlikte bulunması.

4) Gümüş, kobalt, nikel, bizmut ve uranyumun birlikte bulunduğu formasyonlar

5) Gümüş, kalay ve bizmutun birlikte bulunduğu formasyonlar

Tortul gümüş yataklarına, tortullaşma ortamlarında rastlanır. Gümüş bu ortamlarda yüzey sularının ürünleri olarak serbest gümüş, gümüş sülfür ve halejenürleri olarak çökelmiştir [1].

## 2.2.1.Dünyadaki Önemli Gümüş Yatakları [5]

Dünya'nın gümüş bakımından en zengin ülkelerinden biri olan Meksika'nın Guanojuato eyaletinde bulunan gümüş yataklarındaki cevher minerallerini; arjantit, gümüş sülfü antimonitleri, galen, çinko blend, kalkopirit ve pirit oluşturmaktadır. 5 km. uzunluğunda ve 150 m. genişliğindedeki " Veta Madre " damarı dünyanın en verimli damar oluşumlarından biridir.

Ayrıca Zacatecas, San Luis Potosi eyaletindeki yataklarla Cananea ve Pilares Mine yatakları önemli miktarda gümüş içerir. Meksika'da Ag'lı Pb, Zn yatak oluşumlarına rastlanıldığı gibi Chihuahua cevherleri Ag, Co, Ni, Bi, U formasyonları şeklindedir.

Şili'de zeolitli ve gümüşlü yataklardan başka, gümüş halejenürleri içeren Chanarcillo yatakları bulunmaktadır.

Peru'daki Cerrode Pasco, Morocha özellikle Colquijirca yatağı en zengin gümüş yataklarından biridir. Ag'lı Pb, Zn oluşumları Peru'da olduğu gibi Bolivya'da da vardır. Bolivya'daki Ag, Sn, Bi formasyonunda meydana gelmiş en verimli gümüş yatağı Potosi'dir. Potosi dağının oksidasyon zonunda bol miktarda serbest gümüş ve gümüş halejenürleri bulunmuştur.

Batı Amerika Ag'lı Pb, Zn yataklarının sık olarak rastlandığı bir bölgedir. Nevada'da bol gümüşlü galenit bulunmaktadır. Idaho, Washington ve Nevada'daki damarlar yüksek termal çözünmelerin ürünleridir. Montana, Colarado, Arizona Ag-Au yatakları bakımından zengindir. Ayrıca kısmen gümüş kısmen de gümüş sülfür ve halejenürleri olarak çökelen gümüş zenginleşmeleri Colarado, Utah ve New Mexico'da bulunmuş ve işletilmiştir.

Orta Almanya'da Freiberg yatakları, Kara Ormanlar, Harz bölgesi, Sicilya adası, Trepče (Yugoslavya), Laurion (Yunanistan), Kazakistan, Rodop Dağları yatakları Ag'lı Pb, Zn formasyonlarına örnektir.

Gümüş, kobalt, nikel, bizmut ve uranyumun birlikte bulunduğu formasyonlarının tipik temsilcileri Doğu Almanya'daki Erzgebirge ve Kanada'da bulunmaktadır. Yalnız Kanada cevherlerinde uranyum bulunmaz, bizmut ise seyrek zuhur eder. Aynı tip formasyona sahip Norveç Kongsberg damarında gümüş bir miktar civa ile birlikte bulunmaktadır.

And cevherleşme kuşağında (Kuzey, Güney Amerika, Avustralya) rastlanan tortul gümüş yataklarının mineralleri serarjirit ve gümüş halejenürlerdir.

Altın ve gümüşün birlikte bulunduğu yataklar ise Batı Amerika, Meksika, Yeni Zelanda, Yeni Gine, Fiji, Sumatra, Filipinler, Japonya'da bulunmaktadır [5]. Dünya gümüş rezervlerinin ülkelere göre dağılımı Çizelge 2.1.'de verilmiştir.

### Çizelge.2.1.Dünya Gümüş Rezervleri

| ÜLKE                                  | REZERV<br>(Ton) | REZERV+POTANSİYEL<br>(Ton) |
|---------------------------------------|-----------------|----------------------------|
| ABD                                   | 28615           | 55986                      |
| Meksika                               | 36080           | 43545                      |
| Kanada                                | 42612           | 53545                      |
| Peru                                  | 21150           | 29548                      |
| Düger Ülkeler<br>( Piyasa Ekonomili ) | 59097           | 99531                      |
| Düger Ülkeler                         | 12441           | 12441                      |
| S.S.C.B.                              | 43545           | 49776                      |
| Dünya Toplamı                         | 243540          | 334362                     |

### 2.2.2. Türkiye'de Önemli Gümüş Yatakları

Türkiye'de gümüş, çoğunlukla galenle birlikte bulunmaktadır. Galenli, tetraedritli ve çok gümüşlü Doğu Karadeniz damar tipi cevherlerin bir kısmı Köprübaşı(Giresun), Alacadağlar (Gümüşhane) mevkiiindedir. Gümüşlü kurşun ve çinko yataklarına Balıkesir Balya madeninde rastlanmaktadır. Ayrıca, Gümüşköy-Aktepe (Kütahya), Bolkardağ (Niğde), Gümüşdağı (Gümüşhane), Akdağ (Yozgat), Arapdağ (İzmir) ve Madendağ (Çanakkale) cevherleri sayılabilir.

Türkiye gümüş rezervi U.S.B.M. (United States Bureau of Mines) tarafından 2930 ton olarak verilmektedir. Bu miktar dünya rezervlerinin % 1.11'ıdır. Kütahya Gümüşköy rezervi ise 2050 ton metal olup, Türkiye rezervlerinin % 70'ini, Dünya rezervlerinin % 0.76'sını oluşturmaktadır[6].

Türkiye'de gümüş yatağı olarak işletilen tek yatak Kütahya Gümüşköy'de bulunmaktadır. Yatağın gümüş rezervi 19.200.000 ton (1987 verilerine göre), ortalama tenörü ise 180 gr/ton dur[7].

Uzun yillardan beri M.T.A. tarafından yapılmış sınırlı, ancak önem arzeden ve son yıllarda özellikle yabancı şirketler tarafından genişletilen çalışmalar doğrultusunda, değişik bölgelerde işletilebilir düzeyde rezervler saptanmıştır. Türkiye'deki gümüş rezervleri Çizelge.2.2.'de verilmiştir.

### **2.3.Gümüş Mineralleri [5,8].**

Gümüş yataklarında sıkılıkla rastlanan gümüş mineralleri Çizelge.2.3.'de; ekonomik olarak değerlendirilebilen yataklarda rastlanan bazı gümüş minerallerinin özellikleri aşağıda verilmiştir.

**Nabit Gümüş:** Saf gümüş halinde, % 10'a kadar altın içerir şekilde veya bakırlı gümüş, antimuanlı gümüş gibi değişik yapıarda izlenir. Kübik sistemde, 2.5 sertlik ve  $10.5 \text{ gr/cm}^3$  özgül ağırlığına sahip nabit gümüşün taze kristal yüzeylerinde gümüş beyazı renk görülmektedir.

**Arjantit ( Ag<sub>2</sub>S ):** % 87.1 Ag, % 12.9 S bileşimindedir ve kübik sistemde kristalleşmiştir. Ayrıca Arjantit'in düşük sıcaklık koşullarında, ortorombik sistemde modifikasyonu ile oluşmuş akantit isimli bir izomorf vardır. Kurşun grisinden demir siyahına kadar değişen renklerde, 2-2.5 sertlikte, çoğunlukla mükemmel kristalin yapıda izlenmektedir.

**Proustit ( Ag<sub>3</sub>AsS<sub>2</sub> ) :** % 65.4 Ag, % 15.2 As ve % 19.4 S bileşimindedir. Trigononal sistemde kristalleşen mineralin sertliği 2-2.5 tur. Proustit açık kırmızı renklidir.

**Pirarjirit ( Ag<sub>3</sub>SbS<sub>3</sub> ):** % 59.8 gümüş içermektedir. Trigononal sistemde kristalleşmiştir. Koyu kırmızıdan demir siyahına kadar değişen renklerde izlenir.

**Pearsit [(Ag,Cu)<sub>16</sub>As<sub>2</sub>S<sub>11</sub> ] :** % 78.4 Ag içeren bu mineral % 75.5 Ag içeren Polybasit  $[(\text{Ag,Cu})_{16}\text{Sb}_2\text{S}_{11}]$  ile benzer fiziksel özellikler göstermektedir. Her iki mineralde monoklinik sistemde kristalleşmektedir. 2-3 sertlikte, demir siyahı renkte izlenir.

**Hessit ( Ag<sub>2</sub>Te ) :** % 63.3 Ag ve % 36.7 Te bileşimindeki mineralin kübik ve monoklinik sistemde oluşmuş iki izomorf bulunmaktadır. Çelik grisi renginde, 2.5-3.0 sertliğe sahiptir. Çok küçük agregalar halinde gümüş, kurşun ve altının tellürlü bileşikleri ile pirit ve tetraedrit eşliğinde altın-gümüş yataklarında izlenir.

**Serarjirit ( AgCl ):** % 75.3 Ag ve % 24.7 Cl bileşimindeki mineral kübik sistemde kristalleşmektedir. Griden, kahverengimsi griye değişen renklerde, 1.5-2.0 sertlikte, çoğunlukla gümüş-kurşun yataklarının oksidasyon zonlarında izlenmektedir[8].

Çizelge 2.2. Türkiye Gümüş Rezervleri[6,9,11, 12]

| Yeri                                     | Cevher Tipi | *  | İçerik (g/t) | Baz Rezerv **<br>x 1000 ton |
|--|-------------|----|--------------|-----------------------------|
|  |             | Ag |              |                             |
| Kütahya-Gümüşköy                         | Epitermal   | a  | 180          | 25714                       |
| Bergama-Ovacık                           | Epitermal   | b  | 11.0         | 2280                        |
| Çanakkale-Madendağ                       | Epitermal   | b  | -            | 8000                        |
| Balıkesir-Küçükdere                      | Epitermal   | b  | 11.8         | 1500                        |
| Artvin-Cerattepe(1)                      | Oksitli     | b  | 200          | 1600                        |
| Artvin-Cerattepe(2)                      | Sülfürlü    | b  | 24           | 3800                        |
| Artvin-Cerattepe(3)                      | Sülfürlü    | b  | 22           | 1200                        |
| Gümüşhane-Mescitli                       | Epitermal   | b  | -            | 1144                        |
| Eskişehir-Kaymaz                         | Lisvenit    | b  | 5.3          | 950                         |
| Çanakkale-Kartaldoğ                      | Epitermal   | c  | -            | 50                          |
| Hatay-Kisecikköy                         | Mezotermal  | c  | -            | 450                         |
| Ordu-Akoluk                              | Epitermal   | c  | 20           | 1048                        |
| İzmir-Ödemiş-Küre                        | Epitermal   | c  | 1.3          | 86                          |
| İzmir-Ödemiş-Emirli                      | Epitermal   | c  | -            | 50                          |
| Manisa-Salihli-Bozdağ                    | Epitermal   | c  | -            | 874                         |
| İzmir-Karşıyaka-Arapdağ<br>175 Altıntepe | Epitermal   | c  | -            | 688                         |
| Sektörü                                  | Epitermal   | c  | -            | 3186                        |
| Çilektepe Sektörü                        |             |    |              |                             |
| Elazığ-Keban Batısı                      | Oksitli     | c  | 142          | 51                          |
| Kırklareli-İgneada                       | Plaser      | c  | -            | 112                         |
| Niğde-Bolkardağ-1                        | Karstik     | c  | 273          | 175                         |
| Niğde-Bolkardağ-2                        | Karstik     | c  | 140          | 152                         |
| Manisa-Salihli-Sart                      | Plaser      | c  | -            | 20000                       |
| Kars-Kağızman                            | Plaser      | c  | -            | 9000                        |
| Hatay-Akıllıçay                          | Plaser      | c  | -            | 50                          |
| Edremit-Altinoluk                        | Sülfürlü    | d  | 25           | 242                         |
| Elazığ-Maden-Anayatak                    | Sülfürlü    | d  | 20           | 3500                        |
| Artvin-Borçka-Akarşen                    | Sülfürlü    | d  | 2.9          | 662                         |
| Artvin-Murgul-Anayatak                   | Sülfürlü    | d  | 2.7          | 15228                       |
| Sivas-İmranlı-Aktepe                     | Sülfürlü    | d  | 103          | 500                         |
| Giresun-Şebinkarahisar                   | Sülfürlü    | d  | 50           | 2057                        |
| Elazığ-Keban-Zetindağ                    | Sülfürlü    | d  | 40-47        | 95                          |
| Rize-Çayeli                              | Sülfürlü    | d  | 68           | 10600                       |
| Artvin-Seyitler                          | Sülfürlü    | d  | 37           | 1485                        |
| Elazığ-Baskıl                            | Sülfürlü    | d  | 4.2          | 49                          |
| Küre-Aşıköy                              | Sülfürlü    | d  | 10           | 11230                       |
| Küre-Bakibaba                            | Sülfürlü    | d  | 5-20         | 250                         |

\* a : İşletilen , b : İşletilebilir , c : Potansiyel Rezerv , d : Baz Metal Cevherleşmesi

\*\* Baz Rezerv = Görünürl + Muhtemel + Mümkün Rezervler

## 2.4.Gümüş Üretim ve Tüketimi

### 2.4.1.Gümüş Üretimi

Dünya gümüş gereksiniminin üçte ikisi bakır, kurşun ve çinko yataklarından, üçte birlik bölümü ise birincil gümüş oluşumlarından elde edilmektedir. Bunların yanısıra hurda ve fotoğraf malzemelerinden geri dönüşümlü gümüş eldesi de önemli bir kaynak oluşturmaktadır.

Dünya gümüş üretiminin ülkelere göre dağılımı Çizelge.2.4.'de verilmiştir[14].

**Çizelge.2.3.Ekonominik Olarak İşletilen Gümüş Yataklarında İzlenen Gümüş Mineralleri**

| Mineral Adı        | Kimyasal formülü  |
|--------------------|---|
| Mosçelandsberjit   | $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  |
| Diskresit          | $\text{Ag}_3\text{Sb}$  |
| Uytenbogerdit      | $\text{Ag}_3\text{AuS}$   |
| Arjodit            | $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$   |
| Ksantokonit        | $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$   |
| Mayerjirit         | $\text{AgSbS}_3$  |
| Frayberjit         | $\text{Ag}_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$             |
| Tetraedrit         | $(\text{Ag},\text{Cu})_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ |
| Arjentopenitlandit | $\text{Ag}(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_8$                                |
| Balkanit           | $\text{Ag}_5\text{Cu}_9\text{HgS}_8$  |
| Novakit            | $(\text{Ag},\text{Cu})_4\text{As}_3$  |
| Sirmerit           | $\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}$  |
| Benjaminit         | $(\text{Ag},\text{Cu})_3(\text{Pb},\text{Bi})_7\text{S}_{12}$               |
| Naumanit           | $\text{Ag}_2\text{Se}$  |
| Yusari             | $\text{AgCuSe}$   |
| Petzit             | $\text{Ag}_3\text{AuTe}_2$  |
| Bromarjirit        | $\text{AgBr}$   |
| İyodarjirit        | $\text{AgI}$  |
| Aarjentojarosit    | $\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$                                 |
| Matildit           | $\text{AgBiS}_3$  |
| Samsonit           | $\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$  |

Kaynak: "Canadian Ins. of Metals. Bul..(CIM) . Gasparini. G., Mayıs 1993

Çizelge.2.4.Dünya Gümüş Üretiminin Ülkelere Göre Dağılımı (ton Ag)

| ÜLKELER       | 1991         | 1992         | 1993         |
|---------------|--------------|--------------|--------------|
| A.B.D.        | 1846         | 1752         | 1596         |
| Kanada        | 1345         | 1189         | 876          |
| Meksika       | 2221         | 2346         | 2315         |
| Peru          | 1783         | 1564         | 1564         |
| Avustralya    | 1189         | 1251         | 1158         |
| Şili          | 688          | 1064         | 970          |
| Diger Ülkeler | 2440         | 2221         | 2159         |
| Hurda         | 4255         | 4349         | 4880         |
| <b>TOPLAM</b> | <b>15767</b> | <b>15736</b> | <b>15518</b> |

Kaynak:Metals and Minerals Annual Review-1994

1993 yılı Dünya toplam metal gümüş üretimi bir önceki yıla göre % 6'lık bir azalma ile 11010 ton olmuştur. Aynı dönemde Batılı ülkelerdeki gümüş üretimindeki düşme, Amerika'nın %25 ve Kanada'nın %42 oranlarında üretim azalmasından kaynaklanmıştır. 1991'den bu yana sürekli üretim artışı izlenen Çin'de gerçekleşen üretim fazlalığı, toplamda azalmayı karşılayamamıştır[14].

#### 2.4.2.Gümüş Tüketimi

Fotoğrafçılık, dişçilik ve tıp alanlarından kimya sektörüne kadar geniş kullanım alanına sahip olan gümüşün, 1987-1989 yılları arasında toplam tüketimi yaklaşık 12000 ton/yıl civarındadır. A.B.D gümüşün en çok tüketdiği ülkelerin başında gelmektedir. Gümüş tüketiminin ülkelere göre dağılımı Çizelge.2.5.'de verilmiştir[15].

Çizelge.2.5.Gümüş Tüketiminin Ülkelere Göre Dağılımı (ton)

| ÜLKELER                              | 1987         | 1988         | 1989         |
|--------------------------------------|--------------|--------------|--------------|
| A.B.D.                               | 4075         | 4106         | 3876         |
| Japonya                              | 2613         | 2644         | 2790         |
| Batı Avrupa<br>(İlk dört büyük ülke) | 2706         | 2799         | 2790         |
| Hindistan                            | 715          | 684          | 622          |
| Digerleri                            | 2084         | 2084         | 2230         |
| <b>TOPLAM</b>                        | <b>12193</b> | <b>12317</b> | <b>12308</b> |

Kaynak:Asmatülü,R. İ.T.Ü. Maden Fak. Bitirme Ödevi, İstanbul-1992

Gümüş tüketiminde fotoğraf sektörü % 42'lik payı ile en büyük tüketici konumunu korumuştur. Dünya borsalarında gümüş fiyatlarındaki dalgalanmalar mevcut üretim miktarlarında etkili olmaktadır. Haziran 1994'de, Hindistan gümüş pazarının etkinliği ve borsadaki hareketlilikle 5.37 \$ US/oz olan fiyatlar, düşüş trendi içinde Eylül 1994'de 3.99 \$ US/oz 'a kadar gerilemiş, Aralık 1994'de ise 4.70 \$ US/oz değerine ulaşmıştır. Gümüşün başlıca tüketim alanları Çizelge.2.6.'da verilmiştir[15].

#### Çizelge.2.6.Gümüşün Başlıca Tüketim Alanları

| SEKTÖR     | Dağılım % |
|------------|-----------|
| Fotoğraf   | 40-50     |
| Elektronik | 20-30     |
| Para-takı  | 13-15     |
| Dişçilik   | 5         |
| Alaşım     | 5         |
| Diğer      | 5         |

Kaynak:"Gold 1993" Gold Fields Minerals Services Ltd.

#### 2.5. Gümüşün Kullanım Alanları

Saf gümüşün kullanım alanları sınırlıdır. Aşınmaya karşı gösterdiği direnç nedeniyle kimya sanayinde tamamen gümüş veya gümüşle kaplanmış kapların yapımında kullanılır.

Gümüş ayrıca; yüksek elektrik iletkenliği, sürtünmeye karşı gösterdiği direnç nedeniyle uçak motorlarında koruyucu tabaka olarak kullanılır.

Gümüş alaşımıları da çok kullanılır. Gümüse uygun alaşımlar katılarak temel özelliklerinde bir farklılık olmadan madenin sertliği artırılabilir. Gümüş-Bakır alaşımıları; para, madalya yapımında ve kuyumculukta kullanılır. Ayarları binde cinsinden ifade edilir. Binde 900'lük bir alaşımada (900 ayar) %90 gümüş, %10 bakır bulunur.

Değerli bir maden olan gümüş çok eski zamanlardan beri para olarak kullanılır. Avrupa'da 19.yy'da önemini kaybetmiş, ancak düşük değerli paraların yapımında kullanılmıştır. Mücevher yapımı, el işleri ve ayna sırlarının yapımında gümüşün en eski kullanım alanlarındanandır. Gümüş mücevher yapımında başka metallerde alaşım halinde kullanılır. Gümüşün en çok kullanıldığı yerlerden biride tüketiminin %35'ini oluşturan fotoğrafçılıktır. Gümüş tuzlarının ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgNO}_3$ ) görüntü tanımlama özelliğinden dolayı bu sanayide kullanılmaktadır.

Gümüş yüksek iletkenliği ve oksidasyona olan direncinden dolayı elektrik anahtalarının yapımında kontakt anahtarları olarak kullanılır. Temel maddesi gümüş olan bir miktar kurşun veya talium içeren bazı alaşımlar uçaklarda motor yatakları ve yüksek basınçlarda sürtünmeye dayanıklı parçaların yapımında kullanılır. Soğutucu ve havalandırma tesisatı endüstirisi gümüşü sert kaynak alaşımı olarak kullanır.

Toplam gümüş tüketiminin %24'ü pillerde, elektrikli ve elektronik parçalarda kullanılır. Gümüş içeren piller yüksek iletim ve ısısal duyarılık özelliklerine sahiptir. Uzun süre bayatlamadan kalabilirler fakat kullanıldığından çabuk boşalırlar. Maliyetinin yüksek olmasından dolayı bu piller genellikle havacılıkta ve askeri işlerde kullanılır. Bundan sonra en fazla kullanıldığı yer gümüş eşya yapımıdır. Parlatması ve temizlenmesi zor olduğu halde gümüş ev eşyaları popüleritesini korumaya devam etmektedir.

Gümüş, çeşitli usullerde istenilen eşyaların üzerine kaplanarak da kullanılır. Piyasada çok miktarda bulunan ve Alman gümüşü(yeni gümüş) diye tanınan eşyalar aslında %60 bakır, %20 çinko, %20 nikelden oluşan ve gümüş beyazını andıran bir alaşımıdır, gümüş içermezler.

Gümüşün çeşitli bileşikleri de tipta kullanılır. Gümüş nitrat dağlayıcı ve yara kurutucu olarak yeni doğan bebeklerin gözlerini korumak için göz daması olarak kullanılır [1].

## 2.6 Gümüş Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Altın ve gümüş içeren cevherler doğada hem metalik hemde kompleks yapınlarda bulunabildiğinden, bu cevherlerin zenginleştirilmesine yönelik, günümüzde kadar, en basit özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme sistemlerinden, karmaşık biokimyasal sistemlere kadar pek çok yöntem geliştirilmiştir. Gümüşün kazanımına yönelik proseslerin başlangıcı antik çağlara kadar uzanmaktadır.

Amalgamaşturma, ergitme, flotasyon+amalgamaşturma, hiposülfit çözündürmesi,klorlayıcı kavurma ve patio prosesi gibi yöntemler, 15.Yüzyıldan 20. Yüzyıla kadar uygulanmıştır. 20. Yüzyılın başlarında siyanür ile çözündürme yönteminin keşfedilmesi altın ve gümüş kazanımında bir devrim niteliğinde olmuştur[2].

Gümüş cevherlerine uygulanan zenginleştirme yöntemleri;fiziksel, fizikokimyasal, kimyasal zenginleştirme yöntemleri olmak üzere üç ana grubta toplanabilir.

#### **2.6.1 Fiziksel Zenginleştirme Yöntemleri**

Gümüş cevherlerinin fiziksel zenginleştirilmesinde uygulanan başlıca yöntemler, özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme olmaktadır.

İri boyutta metalik gümüş içeren cevherlerin zenginleştirilmesinde özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme uygulanmaktadır. Gümüş minerrallerinin, cevherde bulunan, gang minerallerine göre sahip oldukları yüksek özgül ağırlıklarından yararlanılmaktadır. Bu yöntem: cevher yapısına bağlı olarak ön zenginleştirme, yada son ürün elde etmek amacıyla uygulanabilmektedir.

Özgül ağırlık farkına göre gümüş minerallerinin zenginleştirilmesi sırasında: oluklar, jigler, spiraller, sarsıntılı masalar, akışkan yataklı santrifüj üniteleri, koniler(Reichert Cone) ve hidrosiklonlar kullanılabilmektedir[16,17].

Özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme, kimyasal çözündürme öncesi ön zenginleştirme amacıyla da uygulanabilir.Böylece; kimyasal zenginleştirme uygulanacak olan cevherin miktarı azaltılabilceği gibi, istenmeyen safsızlıkların da devre dışı kalması sağlanır.

#### **2.6.2.Fizikokimyasal Zenginleştirme Yöntemleri**

Amalgamaşturma ve flotasyon yöntemleri bu grubun kapsamına girmektedir.

##### **Flotasyon ile Zenginleştirme**

Özellikle siyanür ile çözündürmeye direnç gösteren (refrakter) cevherlerde;altın ve gümüşün sülfürlü mineraller ile birlikte bulunması durumunda, bu metallerin toplu sülfür flotasyonu ile kazanılması söz konusu olmaktadır.

Flotasyonun; doğrudan yada kimyasal çözündürme ile beraber uygulanabilmesi için; cevherin gümüş içeriğinin ve cevher yapısının gümüş minerallerinin yüksek verim ile konsantre edilmesine izin vermesi gerekmektedir.

A.B.D.'nin Kuzeybatısında yer alan, altın ve gümüş içeren Cannon madeninde; nabit altın, elektrum, pirajirit, akantit ve pirit içeren cevher yatağının zenginleştirilmesinde flash flotasyon yöntemi uygulanarak altın ve gümüş %90 verimle elde edilmektedir[8,16, 17,18,19].

### Amalgamlaştırma

Siyanür ile çözündürme prosesinin gelişiminden önce; amalgamlaştırma en yaygın gümüş kazanım yöntemi olarak uygulanmaktadır. Yöntemin esasını gümüşün civa ile; civa-gümüş合金 meydana getirmesi oluşturmaktadır. Bu yöntem nisbeten iri boyutlu gümüş ve altın (+0.1 mm) içeren cevherlere uygulanmaktadır. Bazı tesislerde; özgül ağırlık farkına göre zenginleştirme sonucu yüksek gümüş içerikli bir konsantre elde edilerek bu konsantre amalgamlaşımaya tabi tutulmaktadır. [16,17].

#### 2.6.3. Kimyasal Zenginleştirme Yöntemleri

Gümüşün kimyasal yöntemlerle kazanımı, altın ile karşılaştırıldığında; doğada kompleks yapıda bulunması nedeniyle çok daha karmaşık olmaktadır. Şekil 2.1. 'de değişik reaktiflerle gümüş kazanımı genel bir şema halinde verilmektedir. Gümüş kazanımında uygulanan kimyasal yöntemler aşağıda kısaca sunulmuştur[16,17].

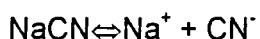
##### 2.6.3.1. Siyanür İle Çözündürme

Değerli metallerin seyreltik siyanür çözeltilerinde çözündürülmesi, yaklaşık yüz yıldır ucuz, seçimi, efektif olması nedeniyle, dünyada pek çok tesisde uygulanmaktadır. Altın cevherlerinden, siyanür ile % 90'ın üzerinde çözünme verimleri ile altın kazanılabilmektedir.

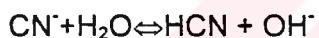
Ancak gümüş içeren cevherlerin 5-6 çeşit gümüş mineralini birarada içermesi, gümüşlü minerallerin çözünme özelliklerindeki farklılıklar, gümüşün siyanür ile çözünme mekanizmasında karmaşıklığıda gündeme getirmektedir[16].

Altın ile Gümüşün siyanür ile çözündürülerek kazanımının, endüstriyel çapta uygulanması 1800 lü yılların sonunda başlamıştır. Altının, Potasyum siyanür ile çözündürülmesine ait ilk patent 1887 yılında Robert ve William kardeşler tarafından alınmıştır. Gümüş cevherlerinin endüstriyel çapta siyanür ile kazanımı Dünyada ilk defa 1900 yılında Meksika-Sirena' da uygulanmıştır[20].

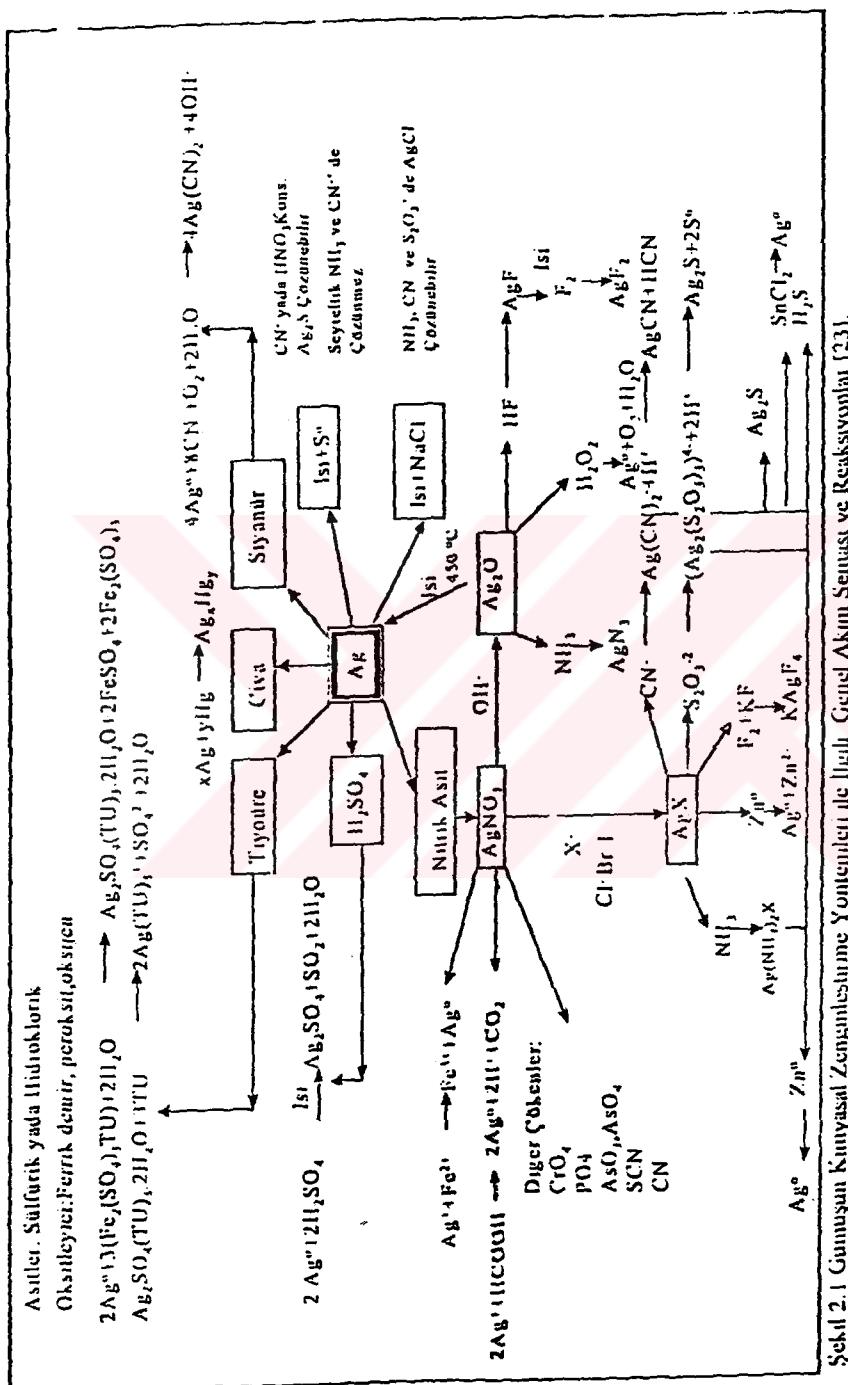
Sodyum, potasyum, kalsiyum siyanür gibi basit siyanür tuzları su içinde metal katyonu ve serbest siyanür iyonları verecek şekilde kolayca çözünürler.



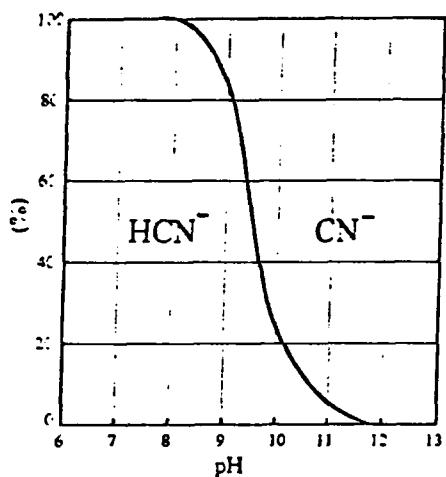
Çözeltinin pH'sına bağlı olarak; su içinde serbest siyanür iyonları hidrolize uğrayarak aşağıdaki tepkimelere göre HCN ve OH<sup>-</sup> iyonlarını meydana getirirler.



HCN ve CN<sup>-</sup> iyon konsantrasyonlarının pH'ya bağlı olarak değişimi şekil 2.2. 'de verilmiştir. pH'nın 9.3 olması halinde ortamda eşit miktarda HCN ve CN<sup>-</sup> iyonları bulunmaktadır. pH'nın 9.3' den büyük değerlerinde ortamda CN<sup>-</sup>, küçük değerlerinde HCN konsantrasyonu yükselir. Buna bağlı olarak, siyanür liçinin hem CN<sup>-</sup> iyonlarının daha fazla olduğu ortamda yapılması hem de HCN gazının oluşmasını önlemek zorunluluğu dikkate alındığında siyanür çözeltilerinin pH 9.3'ün üzerinde olması gereği ortaya çıkar. Siyanürlü çözeltilerin pH'sını istenilen değerde tutabilmek amacıyla ortama verilen bazlara "koruyucu alkali" denir ve endüstriyel uygulamalarda bu amaç için kireç (CaO) kullanılmaktadır[16,22].



**Şekil 2.1** Gümrüsün Künyasal Zenginlikme Yontemleri ile İlgili Genel Akım Şeması ve Reaksiyonları [23].

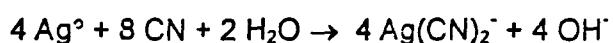


Şekil 2.2. Farklı pH Değerlerinde CN⁻-HCN Arasındaki İlişki

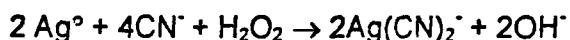
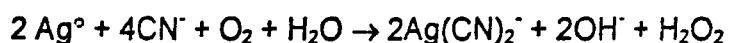
#### Gümüşün Süyanür ile Çözündürülme Teorileri

Sıyanür çözeltilerinde gümüşün çözünme mekanizmasını açıklamak üzere çok çeşitli teoriler öne sürülmüştür. Bu teorilerin başlıcaları; oksijen teorisi, hidrojen peroksit teorisi ve korozyon teorisidir[16,17,19].

1- Oksijen Teorisi: Elsner tarafından 1846 yılında öne sürülen teoriye göre sıyanürlü çözeltilerden gümüşün kazanımında oksijen varlığı büyük önem taşımaktadır.

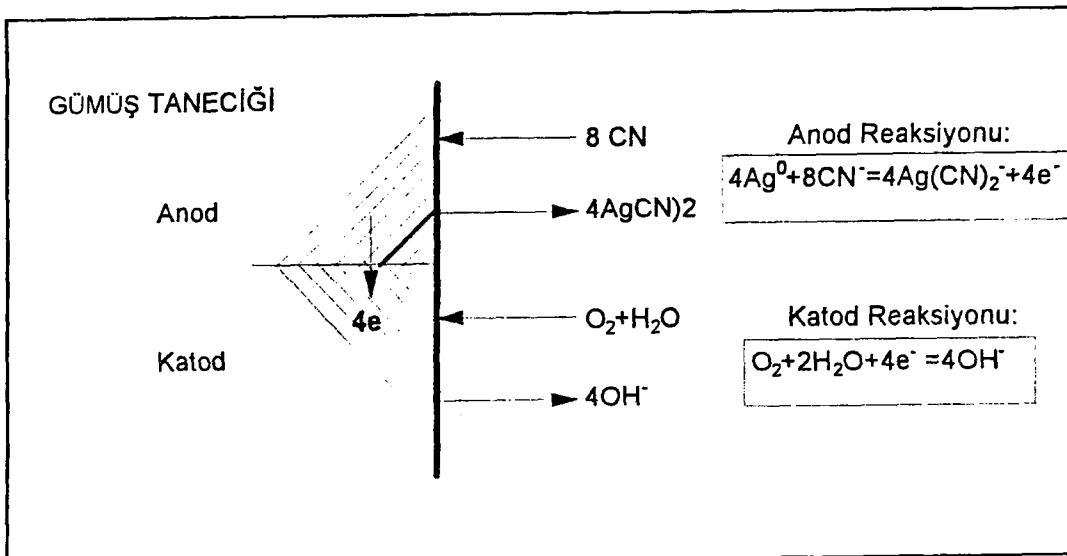


2- Hidrojen Peroksit Teorisi: Boadlender'e göre(1896) gümüşün sıyanürlü çözeltilerdeki çözünürlüğü iki aşamalı reaksiyon ile gerçekleşmektedir.



Boadlender'in her iki reaksiyonuna göre  $\text{H}_2\text{O}_2$  ara ürün olarak oluşmaktadır.

3-Korozyon Teorisi: Altın ve gümüşün sıyanür çözeltilerinde çözünme prosesi elektro kimyasal yapıdadır(Şekil.2.3.). Mineral tanecığının anod bölgesinde, Au ve Ag elektron vererek yükseltgenirken; katodik bölgede oksijen  $\text{OH}^-$  iyonlarına indirgenir.



Şekil.2.3.Gümüşün Siyanür Çözeltisi İçindeki Elektrokimyasal Yapıdaki Reaksiyonları

Korozyon prosesinde reaksiyonlar birbirini izleyen kademeler şeklinde yürürlür:

- 1.Çözeltideki siyanür ve oksijenin katı-sıvı ara yüzeylerine difüzyonu
2. $\text{CN}^-$  ve  $\text{O}_2$ 'nin katı yüzeyine adsorbsanması
- 3.Elektrokimyasal reaksiyonların gerçekleştirilmesi
- 4.Katı yüzeylerinden gümüş-siyanür bileşiklerinin ve diğer reaksiyon ürünlerinin ayrılop çözeltiye geçmesi[16,17,19].

Gümüş minerallerinin siyanür çözeltilerinde çözünmesine etki eden faktörler arasında;NaCN konsantrasyonu, koruyucu alkali konsantrasyonu, Eh ve pH değerleri, katı/sıvı oranı, çözündürme süresi,pulp sıcaklığı sayılabilir.Belli başlı faktörlerin siyanürasyona etkisi aşağıda verilmiştir.

### Oksijenin Çözündürmeye Etkisi

Seyreltik siyanür çözeltilerinde oksijen miktarı; barometrik basınç, çözelti sıcaklığına, karıştırma tipine ve hızına, çözeltinin iyonik kuvvetine bağlı olmaktadır. Gümüşün siyanür çözeltisi içerisinde çözünebilmesi için oksijen mevcudiyeti zorunludur. Bu da çözeltinin uygun şekilde karıştırılmasıyla ya da ortama oksijen verebilecek  $\text{H}_2\text{O}_2$  (hidrojen peroksit) gibi kimyasal maddelerle sağlanmaktadır[22].

### Sıyanür Konsantrasyonunun Etkisi

Çeşitli araştırmacıların yapmış olduğu çalışmalar; maksimum çözünme verimlerinin seyreltik sıyanür çözeltilerinde elde edildiğini göstermektedir.

Barsky ve diğerleri; metalik gümüşün maksimum çözünme veriminin %0.1'lük NaCN konsantrasyonunda elde edildiğini saptamışlardır[21].

### Koruyucu Alkali İlavesinin Çözündürmeye Etkisi

Sıyanür çözeltileri içerisinde gümüşün çözünebilmesi için çözünmenin gerçekleştiği ortam içerisinde yeterli miktarda serbest sıyanür mevcudiyeti zorunludur. Bu da ancak pH'ın 9.3 den büyük olduğu değerlerde mümkündür. Şekil.2.3.farklı pH değerlerinde CN<sup>-</sup> ve HCN arasındaki ilişkiyi göstermektedir.pH'ının istenilen değerde tutulması için çözeltiye CaO, NaOH gibi koruyucu alkali ilavesi ile sağlanmaktadır. Sıyanürasyonda genellikle ucuz olmasından dolayı kireç kullanılmaktadır. Koruyucu olarak kullanılan kireç konsantrasyonu gümüş mineralleri içeren cevherler için % 0.02-0.1 düzeylerinde tutulur.

Kireç kullanımının sodyum hidroksite göre altın çözünürlüğünü yavaşlattığı bilinmesine rağmen uygulamada ekonomik sebeplerden dolayı kireç tercih edilmektedir.Refrakter gümüş cevherlerinin sıyanür ile çözündürülmesinde, Acarkan (1994) ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada Ca<sup>+2</sup> iyonlarının yüksek konsantrasyonlarda refrakter gümüş cevherlerinin çözünmesini olumlu etkilediği ve sıyanür tüketimini azalttığı ortaya konulmuştur[22, 26 ].

### Sıyanürasyonda Sıcaklığın Etkisi

Gümüşün sıyanür çözeltileri içinde çözündürülmesinde sıyanür çözeltisinin sıcaklığının artırılması iki yönde etki yaratır:

1-Pulp sıcaklığının artışı ile gümüş ile sıyanür arasındaki reaksiyonun hızı da artar ve bu reaksiyon elektrokimyasal yerine sadece kimyasal yapıda gerçekleşir.

2-Pulp sıcaklığının artışı sıyanür tüketimlerini de yüksek düzeyde arttırır; NaCN tüketimi 80 °C pulp sıcaklığında, oda sıcaklığındaki NaCN tüketimlerine göre 2-3 misli daha fazla olabilmektedir.[21].

### Sıyanürasyonda Yabancı İyonların Etkisi

Altın ve gümüş kazanımında siyanür uygulamasının ektinliği, yalnızca altın yada gümüşün çözünürlüğe bağlı değildir. Aynı zamanda bu minerallerin beraber bulunduğu diğer minerallerin de etkisi çok önemli olmaktadır. Özellikle sülfürlü minerallerle birlikte bulunan altın ve gümüş minerallerinin sıyanürasyonunda kararsız yapıda bulunan sülfürlerin siyanür ile reaksiyona girmesi, reaksiyon sonucu oluşan bileşiklerin ortamdaki oksijenle reaksiyon yapma eğilimi, pülpkteki altın ve gümüşün çözünmesi için gerekli olan siyanür ve oksijen miktarını azaltma yönünde rol oynar.

Refrakter tip altın ve gümüş cevherlerinde çoğulukla var olan Zn, Cu, Fe gibi metaller sıyanürasyonda yaşanan sorunların çoğulüğunu oluşturur. Cevher yapısında bulunan metal iyonlarının çoğulukla çok kararlı olan metal-sıyanür bileşiklerini oluşturabildikleri bilinmektedir[16,21].

### Sıyanürasyonda Etkin Rol Oynayan Mineraller [16,21].

Altın ve gümüş cevherlerinde sıklıkla karşılaşılan ve sıyanürasyonda etkin rol oynayan mineral grublarının sıyanür çözeltilerindeki davranışları aşağıda belirtilmiştir.

#### Demir Mineralleri

Oksitlenmiş demir minerallerinin sıyanürasyonda çok az etkisi olmasına rağmen ; pirit, markasit ve pirotit gibi sülfürlü olanları sıyanür çözeltisi içerisinde bozunma eğilimindedirler. Pirit, sülfürlü demir mineralleri içerisinde en fazla kararlı olanıdır. Genel formülü  $Fe_mS_{m+1}$  olan pirotit, piritten ve diğer sülfürlü minerallerden farklılık gösterir ve sıyanür çözeltilerinde, sodyum tiyosiyonat ( $NaSCN$ ) gibi bileşikler oluşturabilecek kimyasal özelliklere sahiptir. Hava ile temas halinde kolaylıkla elemental sülfür oluşturur. Geride kalan  $[FeS]$  kısmı oksidasyona uğrar ve iki ve tek değerli demir sülfat oluşturur ki bu da sıyanür ile tepkimeye girerek sıyanür komplekslerini oluşturur. Bu reaksiyonlar pirotitin sadece güçlü bir sıyanıt olmadığını, aynı zamanda sıyanürasyon için gerekli olan oksijeni de tükettiğini göstermektedir.

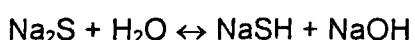
Pirotitin sıyanürasyondaki olumsuz etkilerini ortadan kaldırmak için, sıyanür ile çözündürmenin 9.5-10 gibi düşük pH larda yapılması ve çözündürme öncesi pülpün havalandırılması gibi endüstriyel uygulamalar da kullanılmaktadır[16,21].

### Çinko Mineralleri

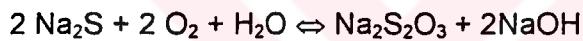
Sfaleritin siyanür çözeltisinde çözünmesi aşağıdaki gibi olur;



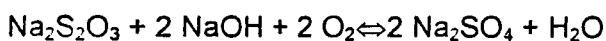
Su içinde sodyum sülfür tamamen hidrosülfür ve hidroksite hidrolize olur;



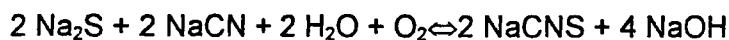
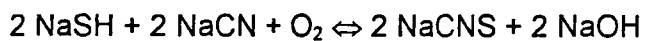
Oksijen varlığında sodyum hidrosülfür ve sodyum sülfür oksitlenerek sodyum tiyosülfata dönüşür;



ve sonra sülfata dönüşür;



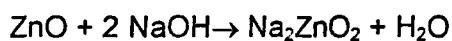
Tiyosülfatın yanında sülfitler ve tiyonatlar gibi diğer ara ürünler oksidasyon işlemi sırasında oluşurlar. Sodyum siyanür varlığında, sodyum tiyosiyanaat aşağıdaki şekilde oluşur;



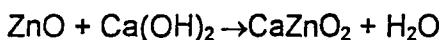
Seyreltik siyanür çözeltisi içinde, yukarıdaki tüm reaksiyonların gerçekleşmesi ve sfalerit, siyanür çözeltisi içinde çözündüğünde çözeltinin çift çinkosiyanyüre ilave olarak sülfat, tiyosiyanat ve ara sülfür bileşikleri içermesi olasıdır. Reaksiyonların son ürünlerinin ve tiyosiyanatin haricinde bu sülfür bileşiklerinin hepsi bozunmaları sırasında oksijen tüketeceklərdir. Bu yüzden bu ürünler, değerli minerallerin çözünmesi için gerekli olan oksijen için yarışacaklardır. Bunun anlamı değerli minerallerin çözünmesi için kullanılan çözelti içindeki oksijeni muhofaza etmek için siyanür içerisinde sfaleritin bozunması sırasında oluşan ara sülfür ürünleri oluşacakları ana kadar çözelti sürekli oksitlenmelidir. daha fazla çinkonun çözündüğü çinkonun içerisinde daha fazla siyanür tüketilir ve daha fazla oksijen tüketen bileşikler oluşur. Siyanür çözeltisi içinde oksit çinko minerallerinin çözünmesi daha az karmaşıktır.



Oksit mineralleri siyanürle çözündüğünde, sodyum çinko siyanüre ilaveten NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gibi alkali bileşikleri de oluşur. Siyanür çözeltisindeki bu bazik bileşikler aynı zamanda oksit çinko mineralleri ile reaksiyona girer. Eğer bu alkali sodyum hidroksit ise çözünebilen sodyum zinkat oluşur;



Ca(OH)<sub>2</sub> ise;



#### Bakır Mineralleri:

Leaver ve Woolf, çeşitli bakır minerallerinin ve metalik bakırın siyanür içerisindeki çözünürlüğünü belirlemek üzere çalışmalarında bulunmuşlardır. Deneyler sonucunda ; bakır minerallerinin siyanür çözeltileri içerisindeki çözünme düzeyleri Çizelge.2.7.'de verilmiştir.

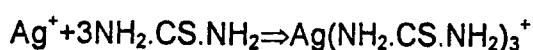
### Çizelge.2.7.Siyanür Çözeltileri İçinde Bakır Minerallerinin Çözünme Düzeyleri

| Mineral       | Kimyasal Formülü                                   | Çözünen<br>Toplam Bakır<br>(%)<br>23°C'de | Çözünen<br>Toplam<br>Bakır (%)<br>45°C'de |
|---------------|--|---|---|
| Azolit        | 2 CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>           | 94.5                                      | 100                                       |
| Malakit       | CuCO <sub>3</sub> .Cu(OH) <sub>2</sub>             | 90.2                                      | 100                                       |
| Küprit        | Cu <sub>2</sub> O                                  | 85.5                                      | 100                                       |
| Krizokol      | CuSiO <sub>3</sub>                                 | 11.8                                      | 15.7                                      |
| Kalkozin      | Cu <sub>2</sub> S                                  | 90.2                                      | 100                                       |
| Kalkopirit    | CuFeS <sub>2</sub>                                 | 5.6                                       | 8.2                                       |
| Bornit        | FeS.2 Cu <sub>2</sub> S.CuS                        | 70  | 100                                       |
| Enarjit       | 3 CuS.As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>               | 65.8                                      | 75.1                                      |
| Tetraedrit    | 4 Cu <sub>2</sub> S.Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> | 21.9                                      | 43.7                                      |
| Metalik Bakır | Cu   | 90  | 100                                       |

Bu sonuçlardan; azurit, kalkozin, küprit, malakit ve ince taneli metalik bakırın siyanürasyon çözeltilerinde kolayca ve tamamen çözündüğü saptanmıştır. Bornit aynı koşullar altında büyük oranda çözünme gösterir. Enarjit ve tetraedrit ise içerdiği arsenik ve antimuan nedeniyle aşırı siyanür kaybına ve kirlenmesine sebeb olmaktadır. Krizokol ve kalkopirit bakır minerallerinin en az çözünebilen olanlardır. Bütün bakır minerallerinin çözünme oranı siyanür çözeltisinin ısısındaki azalma ile düşer[16,21].

#### 2.6.3.2. Tiyoüre İle Çözündürme

Son zamanlarda, gümüşün kimyasal çözündürme ile zenginleştirilmesinde, siyanür liçi prosesine alternatif olarak tiyoüre liçi prosesi geliştirilmiştir. Gümüşün tiyoüre çözeltisi içinde çözündürülmesi ile ilgili ilk çalışma 1941 yılında Plaskin ve Kozhukova tarafından yapılmıştır. Gümüşün tiyoüre ile çözünme mekanizması aşağıdaki reaksiyonla açıklanabilir[23].



1992 yılında, E.AÇMA ve arkadaşları tarafından Kütahya-Gümüşköy pasa cevheri üzerinde, tiyoüre liçi ile refrakter tip cevherden gümüş kazanımı amaçlı bir çalışma yapılarak, bu çalışma sonucunda; basınç altında liçi takiben yapılan tiyoüre liçi ile % 98 Ag çözündürme verimi ile gümüş kazanılmıştır[24].

Schulze (1908); çinko hidromatalurjisi içinde gümüş kazanımında tiyoüreyi kuvvetli bir çözücü olarak önermektedir. Zegarra ve diğerleri tarafından (1988) yapılan bir çalışmada; manganlı demir cevherlerinden doğrudan siyanür ile kazanılamayan altın ve gümüş için asidik tiyoürenin en uygun çözücü olduğu belirtilmektedir[23].

## BÖLÜM 3

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu bölüm, deneylerde kullanılan numunenin özelliklerini, deneysel çalışmaların yöntemini ve farklı koruyucu alkaliler ile yapılan siyanürasyon deneylerini kapsamaktadır.

#### 3.1. Deneylere Esas Olan Numune

Deneylerde kullanılan numune, Kütahya-Gümüşköy bölgесine ait, halen 100. Yıl Gümüş İşletmesi'nde çalışılmakta olan cevher türlerinden Pasa cevheri üzerinde, ksantatlar ile uygulanan toplu sülfür flotasyonu sonucu elde edilmiştir. Siyanürasyon ile çözündürme deneyleri, % 1.064 Ag içeren bu ön konsantrه üzerinde yürütülmüştür.

#### 3.2. Deney Numunesinin Özellikleri

Cevherin kimyasal ve mineralojik özellikleri ile boyut dağılımı aşağıda verilmiştir.

##### 3.2.1. Numunenin Mineralojik ve Kimyasal Özellikleri

Deneylerde kullanılan cevher üzerinde İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim dalında yapılan mineralojik etüdlerin sonuçları aşağıda özet halinde verilmiştir [25]. Deneylerde kullanılan numunenin kimya analiz sonuçları Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Cevherdeki gümüş mineralleri; nabit gümüş, pirarjirit, arjantit, gümüşlü tetraedritten oluşmaktadır. Ayrıca cevher bileşiminde ; galen, sfalerit, antimuan, hematit, limonit, götit, psilomelan, manganit, feldspat, kalsit, dolomit ve kuvars mineralleri de gözlenmiştir. Cevherdeki gümüş minerallerinin belli başlı özellikleri aşağıda verilmiştir.

**Nabit Gümüş;** cevherdeki diğer gümüş minerallerine oranla daha yaygın olarak izlenmektedir. Çoğunlukla serüvit içerisinde saçılım halinde, kuvars ve barit damarlarının çatlaklarında veya dokanaklarında şekilsiz, yuvarlağımsı ve kurtçuk şekilli taneler halinde izlenmektedir.Yapılan ölçümler nabit gümüş tane boyutlarının 5-120 mikron arasında değiştğini, ortalama tane boyutunun ise 30 mikron dolayında olduğunu göstermiştir.

Bazı örneklerde ise galen içerisinde kapanım halinde ve 5-15 mikron arasında değişen boytlarda izlenmektedir.

**Pirarjirit;** Kesitlerde özbiçimli, hatta bazen çubuk şekilli prizmatik kristaller halinde, çoğunlukla galen kristallerinin kenarlarında ve içerisinde 20-50 mikron arasında değişen boytlarda izlenmektedir. Pirarjirit genellikle galeni onartmaktadır.

Pirarjirit ayrıca barit ve kuvars damarları içindeki kırık ve çatlaklarda diğer sülfürlü mineraller ile birlikte 30-120 mikron arasında değişen boytlarda güzel kristaller halinde izlenmektedir. Yeryer barit içerisinde yaygın olarak izlenen antimuan kristallerinin kenarlarında da izlenmektedir.

**Arjantit;** Genellikle galen içinde veya galenin alterasyonu sonucunda oluşan serüvit içinde saçılım halinde 20-50 mikron arasında değişen boytlarda izlenmektedir.

**Gümüşlü Tetraedrit;** Genellikle galen içinde 20-50 mikron arasında değişen boytlarda kapanım halinde gözlenmektedir. Gümüşlü tetraedrit , kuvars damarları içerisinde bulunan özbiçimli galen kristallerinde daha yaygın olarak bulunmaktadır.

Cevherdeki barit ve kuvars, çoğunlukla, kırık ve çatlakları doldurmuş damarlar halinde veya matriks yapıcı mineral olarak gözlemlenmektedir. Yeryer boşluklarda gelişmiş, güzel barit ve kuvars kristallerine yaygın olarak rastlanmaktadır.

**Çizelge.3.1. Deneyde kullanılan Numunenin Kimyasal Analiz Sonuçları**

| ELEMENT          | İÇERİK % |
|------------------|----------|
| Ag               | 1.064    |
| Cu               | 0.22     |
| Pb               | 3.50     |
| Zn               | 6.62     |
| S                | 2.45     |
| As               | 1.51     |
| Sb               | 1.64     |
| SiO <sub>2</sub> | 28.95    |

**3.2.2. Numunenin Boyut Dağılımı**

Sıyanürasyon deneyleri öncesindeki, ön zenginleştirme amaçlı toplu sülfür flotasyonunda kullanılmak üzere, maksimum tane boyutu 35 mm olan tüvenan cevher, sırasıyla; çeneli, konili, merdaneli kırıcı ve akabinde bilyalı dejirmenden geçirilerek, 0.112 mm boyutunun altına indirilmiştir. Toplu sülfür flotasyonu ve devamında sıyanürasyon deneylerinde kullanılan bu numunenin boyut dağılımı Çizelge.3.2.'de verilmiştir.

**Çizelge.3.2. Sıyanür ile Çözündürme Deneylerinde Kullanılan Numunenin Elek Analizi Sonuçları**

| Boyut Aralığı<br>(mm) | Miktar<br>(%) | Toplam<br>Elek Üstü (%) | Toplam<br>Elek Altı (%) |
|-----------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|
| -0.112 +0.074         | 19.8          | 19.8                    | 100.0                   |
| -0.074 +0.053         | 18.5          | 38.3                    | 80.2                    |
| -0.053 +0.038         | 26.6          | 64.9                    | 61.7                    |
| -0.038                | 35.1          | 100.0                   | 35.1                    |
| <b>TOPLAM</b>         | <b>100.0</b>  |                         |                         |

### 3.3. Siyanür ile Çözündürme Deneyleri

% 1.064 Ag içerikli ön konsantre üzerinde siyanürasyon deneyleri yapılarak, siyanürasyonda koruyucu alkali olarak kullanılan bazların [Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, KOH] katyonlarının, gümüş minerallerinin çözündürülmesine etkisi araştırılmıştır.

#### 3.3.1. Yöntem

Gümüş minerallerinin siyanür ile çözündürülmesinde, farklı alkali metal katyonlarının etkisini belirlemek amacıyla, her bir koruyucu alkali [Ca(OH)<sub>2</sub>, NaOH, KOH] ile benzer koşullarda çözündürme deneyleri yapılmış ve çözündürme deneylerinde aşağıda belirtilen faktörlerin gümüşün çözündürülmesine etkisi araştırılmıştır.

Deneylede incelenen faktörler:

- \* Çözündürme süresi
- \* Koruyucu alkali konsantrasyonu
- \* NaCN konsantrasyonu
- \* Pülp sıcaklığı

Çalışmanın son aşamasında ise; deneylerden elde edilen sonuçlar, farklı alkaliler açısından değerlendirilmiştir.

Siyanürasyon deneyleri; % 1.064 Ag içerikli ön konsantreden 4 gr numune kullanmak suretiyle gerçekleştirilmişdir. Çözündürme 100 cc lik beherlerde yapılmış, çözündürme deneylerinde kolaylıkla alikot alabilmek için pülpün katı/sıvı oranı 1/15 seçilmiş ve karıştırıcı olarak manyetik karıştırıcı kullanılmıştır.

Her bir deneyde ; 1, 2, 4, 8, 24, 32, 48 saatlik sürelerin sonunda, çözeltiden alikot alınarak, çözeltinin NaCN ve koruyucu alkali konsantrasyonları saptanmış ve gerekli reaktif ilaveleri yapılarak; siyanür çözeltisinin NaCN ve koruyucu alkali konsantrasyonlarının sabit tutulmasına çalışılmış; ayrıca, reaktif tüketimleri belirlenmiştir.

Her bir deneyin bitiminde liç artığının Ag içeriği atomik absorbsiyon (spektrofotometre) yöntemiyle saptanarak; deneye ait Ag çözünme verimleri hesaplanmıştır.

Sıyanür ve koruyucu alkali konsantrasyonlarının tesbitinde titrasyon metodu kullanılmıştır. Çözeltideki NaCN konsantrasyonu tesbiti için titrasyon çözeltisi olarak  $\text{AgNO}_3$ ; indikatör olarak Rodanin, koruyucu alkali konsantrasyonu tesbiti için ise; titrasyon çözeltisi olarak okzalik asit, indikatör olarak fenol fitalein kullanılmıştır.

### **3.3.2. Koruyucu Alkali Olarak $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin Kullanılmasıyla Yapılan Sıyanür ile Çözündürme Deneyleri**

Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca(OH)}_2$ 'nin kullanıldığı deneylerde, daha önce belirtilen faktörlerin çözündürmeye olan etkileri araştırılmıştır.

#### **Çözündürme Süresinin Çözündürmeye Etkisi**

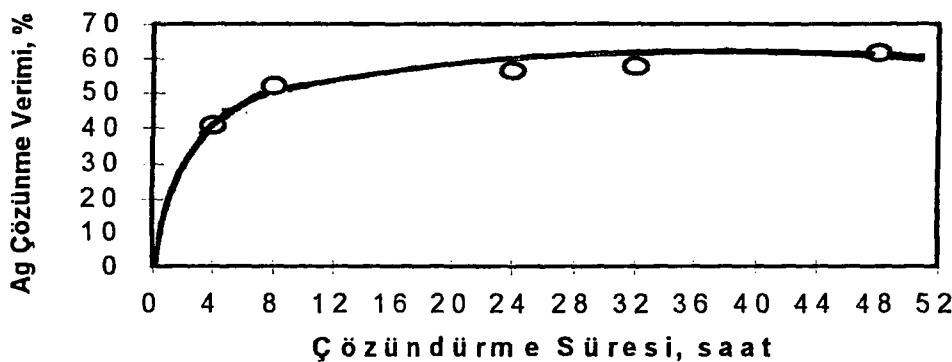
Farklı çözündürme sürelerinin, çözündürmeye etkisini belirlemek amacıyla, aşağıda belirtilen sabit koşullarda deneyler yapılmış ve deneylerin sonuçları Çizelge.3.3.'de verilmiştir.

#### Deneysel sabit koşulları

|                                  |             |
|----------------------------------|-------------|
| NaCN konsantrasyonu              | : 2 g/l     |
| $\text{Ca(OH)}_2$ konsantrasyonu | : 0.6 g/l   |
| Katı/sıvı oranı                  | : 1/15      |
| Sıcaklık                         | : 20+2 °C   |
| pH                               | : 11.0-11.8 |

**Çizelge.3.3. Koruyucu Alkali Olarak  $\text{Ca(OH)}_2$  Kullanılan Deneylerde, Çözündürme Süresinin Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları**

| Çözündürme Süresi (saat) | Katıda Ag İçeriği (%) | Tüketimler  |                          | Ag Çözünme Verimi (%) |
|--------------------------|-----------------------|-------------|--------------------------|-----------------------|
|                          |                       | NaCN (kg/t) | $\text{Ca(OH)}_2$ (kg/t) |                       |
| 4                        | 0.67                  | 28.00       | 3.26                     | 40.92                 |
| 8                        | 0.51                  | 32.64       | 4.27                     | 52.10                 |
| 24                       | 0.55                  | 38.70       | 7.17                     | 56.50                 |
| 32                       | 0.54                  | 48.20       | 10.03                    | 57.80                 |
| 48                       | 0.48                  | 52.83       | 13.74                    | 61.75                 |



Şekil.3.1.Koruyucu Alkali Olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin Kullanıldığı Deneylerde Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Değişimi.

Deney sonuçları incelenecek olursa; çözündürme süresinin arttırılmasıyla, Ag çözünme veriminde artış sağlanmıştır (Şekil.3.1.). 4 saatlik çözündürmede yaklaşık %41 olan Ag çözünme verimi, çözündürme süresinin 48 saatte çıkarılmasıyla yaklaşık %62 'ye kadar yükseltilmiştir. Bu sonuçlardan;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koruyucu alkalis ile yapılan siyanürle çözündürme çalışmalarında, çözündürme süresinin uzun tutılması gerektiği anlaşılmaktadır.

Ayrıca bu sonuçlardan, çözündürme süresinin artışıyla,  $\text{NaCN}$  ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tüketiminin de artığı; 4 saatlik çözündürme sonunda 28 kg/t  $\text{NaCN}$ , 3.26 kg/t  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  olan reaktif tüketimlerinin, 48 saatlik çözündürme sonunda 52.83 kg/t  $\text{NaCN}$ , 13.74 kg/t  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'e yükselmiştir (Çizelge.3.3.)

#### **$\text{Ca}(\text{OH})_2$ Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisi**

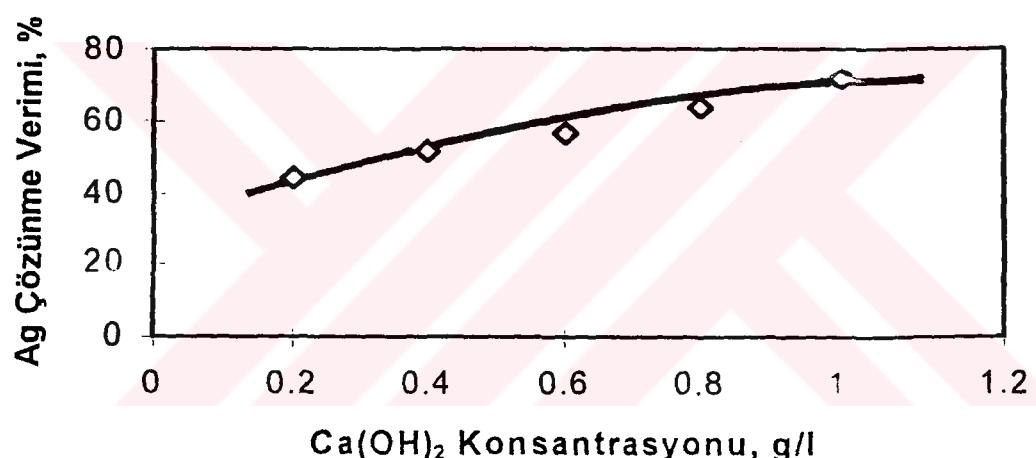
Bu seri deneylerde, farklı konsantrasyonlarda  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile çözündürme deneyleri yapılarak,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonunun, Ag çözünme verimine olan etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla; 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 g/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Deneylerin sonuçları Çizelge.3.4.'de ve deneylerin sabit koşulları aşağıda verilmiştir.

##### Deneylerin sabit koşulları

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| NaCN konsantrasyonu | : 2 g/l   |
| Çözündürme süresi   | : 24 saat |
| Katı/sıvı oranı     | : 1/15    |
| Sıcaklık            | : 20+2 °C |

Çizelge.3.4. Koruyucu Alkali Olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Kullanılan Deneylerde,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.

| $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>Konsantrasyonu<br>(g/l) | pH    | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |                                    | Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|---|-------|-----------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------|
|   |       |                             | NaCN<br>(kg/t) | $\text{Ca}(\text{OH})_2$<br>(kg/t) |                          |
| 0.2   | 11.20 | 0.62                        | 39.11          | 3.68                               | 44.30                    |
| 0.4   | 11.50 | 0.46                        | 38.9           | 5.040                              | 51.59                    |
| 0.6   | 11.70 | 0.55                        | 38.7           | 7.170                              | 56.50                    |
| 0.8   | 11.90 | 0.39                        | 35.87          | 23.29                              | 63.73                    |
| 1.0   | 12.10 | 0.31                        | 30.95          | 26.16                              | 71.84                    |



Şekil.3.2. Koruyucu Alkali Olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin Kullanıldığı Deneylerde - Ag Çözünme Veriminin  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi.

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  koruyucu alkalisı kullanılarak,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonunun çözündürmeye olan etkisinin araştırıldığı deneylerin sonucunda; Çizelge.3.3. ve Şekil.3.2.'den de görüleceği gibi,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonu arttıkça Ag çözünme verimi de lineer olarak artmaktadır. Düşük  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonlarında % 45-50 seviyelerinde olan Ag çözünme verimi, 1.0 g/l  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonunda yapılan çözündürmede % 72 seviyesine ulaşmıştır. Bunun yanısıra ;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tüketiminde, konsantrasyon artışına bağlı olarak bir artış saptanırken, aynı  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  konsantrasyonunun NaCN tüketimini düşürdüğü anlaşılmıştır.

## NaCN Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisi

Sıyanürasyonda genellikle seyreltik sıyanür çözeltilerinde çalışılmaktadır. Fakat, cevherdeki gümüş minerallerinin sülfürlü minerallerle birlikte bulunması ve kullanılan numunenin Ag içeriğinin yüksek sayılabilecek düzeyde olmasından dolayı, sıyanür konsantrasyonu artırılarak, sıyanür konsantrasyonu artışının çözündürmeye ne şekilde etki ettiği gözlenmek istenmiştir. Bu amaçla; 2 ve 4 g/l NaCN konsantrasyonlarında çözündürme yapılmıştır. Deneylerin sabit şartları aşağıda ve deneylerin sonuçları Çizelge.3.5.'de verilmiştir.

### Deneylerin sabit şartları

|                                    |             |
|------------------------------------|-------------|
| Ca(OH) <sub>2</sub> konsantrasyonu | : 1.0 g/l   |
| Çözündürme süresi                  | : 24 saat   |
| Katı/sıvı oranı                    | : 1/15      |
| Sıcaklık                           | : 20+2 °C   |
| pH                                 | : 11.9-12.4 |

**Çizelge.3.5. Koruyucu Alkali Olarak Ca(OH)<sub>2</sub> Kullanılarak Yapılan Çözündürme Deneylerinde NaCN Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.**

| NaCN<br>Konsantrasyonu<br>(g/l) | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |                               | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|
|                                 |                             | NaCN<br>(kg/t) | Ca(OH) <sub>2</sub><br>(kg/t) |                             |
| 2                               | 0.31                        | 30.95          | 26.16                         | 71.84                       |
| 4                               | 0.33                        | 37.94          | 24.70                         | 69.73                       |

Sıyanür konsantrasyonunun çözündürmeye etkisini incelemek amacıyla yapılan deneyleerde sıyanür konsantrasyonunun artırılmasının Ag çözünme verimini arttırmadığı saptanmıştır.Çizelge.3.5.'ten de görülebileceği gibi NaCN konsantrasyonunun 2 g/l 'den 4 g/l' ye çıkarılması ile % 71.84 olan Ag çözünme verimi % 69.73'e düşmüştür.Bunun yanında sıyanür tüketimi artış göstermiştir. Bu durumda düşük sıyanür konsantrasyonlarında çalışmanın daha iyi sonuç verdiği anlaşılmıştır.

### Pülp Sıcaklığının Çözündürmeye Etkisi

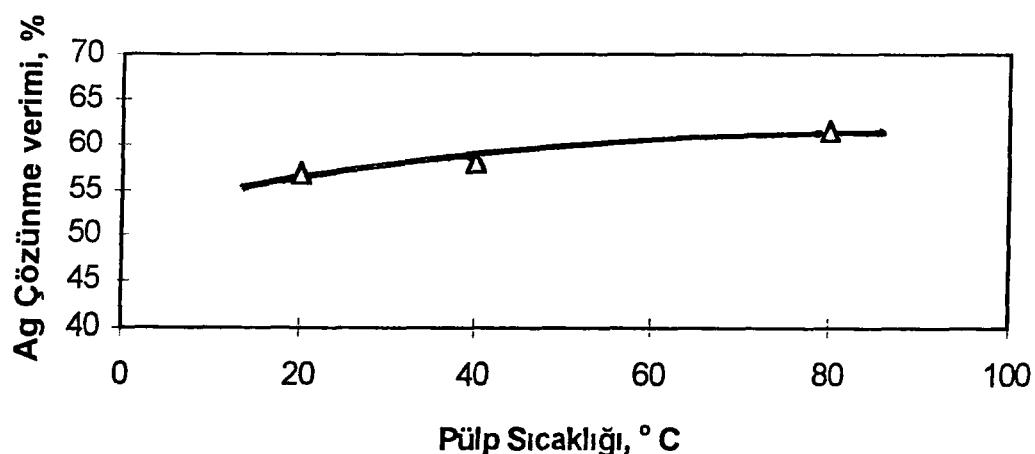
Sıcaklığın, reaksiyonların hızı açısından bir katalizör vazifesi yaptığı, reaksiyonların hızını ve çözeltinin aktivitesini artırdığı bilinmektedir. Bu sebeple  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  ve  $80^{\circ}\text{C}$  pülp sıcaklıklarında deneyler yapılmış ve sıcaklık artışının Ag çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge 3.6.'da, deneylerin sabit şartları ise aşağıda verilmiştir.

#### Deneylerin sabit şartları

|                                    |             |
|------------------------------------|-------------|
| Ca(OH) <sub>2</sub> konsantrasyonu | : 1.0 g/l   |
| NaCN konsantrasyonu                | : 2.0 g/l   |
| Çözündürme süresi                  | : 8 saat    |
| Katı/sıvı oranı                    | : 1/15      |
| pH                                 | : 11.9-12.4 |

Çizelge 3.6. Koruyucu Alkali Olarak Ca(OH)<sub>2</sub> Kullanılarak Yapılan Siyanür İle Çözündürmede Sıcaklığın Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.

| Sıcaklık<br>$^{\circ}\text{C}$ | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |                               | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|--------------------------------|-----------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------------|
|                                |                             | NaCN<br>(kg/t) | Ca(OH) <sub>2</sub><br>(kg/t) |                             |
| 20                             | 0.50                        | 29.47          | 5.03                          | 56.85                       |
| 40                             | 0.46                        | 33.58          | 12.37                         | 58.00                       |
| 80                             | 0.43                        | 44.92          | 20.89                         | 61.43                       |



Şekil 3.3. Koruyucu Alkali Olarak Ca(OH)<sub>2</sub> Kullanan Deneylerde Pülp Sıcaklığına Bağlı Olarak Ag Çözünme Verimi Değişimi.

Çizelge 3.6 ve Şekil 3.3.'deki sonuçlar değerlendirilecek olursa; sıcaklık artışıyla Ag çözünme veriminde bir artış sağlanmış ve  $80^{\circ}\text{C}$  pülp sıcaklığı ile yapılan deneyde, çözündürmenin 8 saat gibi az bir zamanda gerçekleşmesine rağmen, % 61.43 Ag çözünme verimine ulaşılmıştır. Fakat sıcaklık artışı ile NaCN ve  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  tüketimleri de artmıştır. Buradan da sıcaklık artışının siyanürün bozulmasını artırdığı ve fazla siyanür tüketimine sebep olduğu belirlenmiştir.

### **3.3.3. Koruyucu Alkali Olarak $\text{NaOH}$ 'ın Kullanılmasıyla Yapılan Siyanür İle Çözündürme Deneyleri**

Bu grup deneylerde de; çözündürme süresi,  $\text{NaOH}$  konsantrasyonu, NaCN konsantrasyonu ve pülp sıcaklığının gümüşün siyanür ile çözündürülmesine olan etkilerini belirlemek için deneyler yapılmıştır.

#### **Çözündürme Süresinin Çözündürmeye Etkisi**

Bu grup deneylerde ; çözündürme süreleri 4, 8, 24, 32 ve 48 saat olarak alınmış ve çözündürme süresi ile Ag çözünme verimi ilişkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge.3.7. ve Şekil.3.4. 'de, deneylerin sabit şartları ise aşağıda verilmiştir.

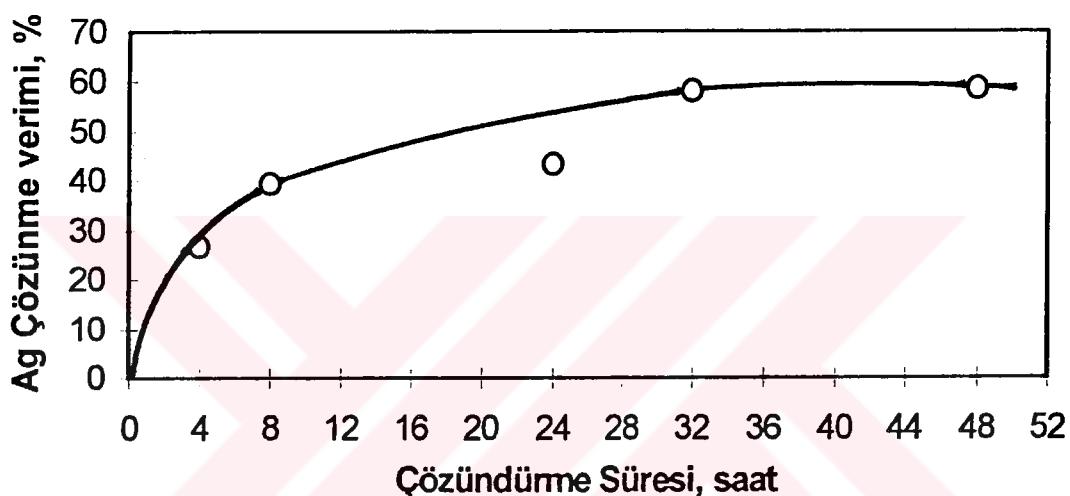
#### **Deneylerin sabit şartları:**

|                              |                          |
|------------------------------|--------------------------|
| NaCN konsantrasyonu          | : 2.0 g/l                |
| $\text{NaOH}$ konsantrasyonu | : 0.6 g/l                |
| Katı/sıvı oranı              | : 1/15                   |
| Sıcaklık                     | : $20+2^{\circ}\text{C}$ |
| pH                           | : 11.5-11.9              |

Çizelge.3.7.Koruyucu Alkali Olarak  $\text{NaOH}$  ile Yapılan Çözündürme Deneylerinde, Çözündürme Süresinin Siyanür ile Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.

| Çözündürme Süresi (saat) | Katıda Ag İçeriği (%) | Tüketimler  |             | Ag Çözünme Verimi (%) |
|--------------------------|-----------------------|-------------|-------------|-----------------------|
|                          |                       | NaCN (kg/t) | NaOH (kg/t) |                       |
| 4                        | 0.86                  | 22.42       | 2.66        | 26.73                 |
| 8                        | 0.69                  | 26.87       | 3.75        | 39.41                 |
| 24                       | 0.65                  | 35.01       | 9.29        | 43.24                 |
| 32                       | 0.49                  | 51.37       | 12.65       | 58.73                 |
| 48                       | 0.48                  | 52.52       | 13.05       | 58.49                 |

Çözündürme süresinin incelendiği deneylerin sonucunda; doğal olarak çözündürme süresinin artışıyla Ag çözünme verimi de artmıştır(Şekil.3.4.). Çizelge.3.7. incelenec olursa; 4 saatlik çözündürme süresi sonunda elde edilen Ag çözünme verimi; % 26.73 'den , 32 saatlik çözündürme sonrasında %58.73 e yükselmiştir. Çözündürme süresinin 32 saatten daha uzun bir sürede gerçekleştirilmesinin daha fazla reaktif tüketilmesine rağmen Ag çözünme verimini etkilemediği ve 32 saatlik çözündürmenin yeterli olduğu saptanmıştır.



Şekil.3.4.NaOH ile Yapılan Deneylerde, Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi.

#### NaOH Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisi

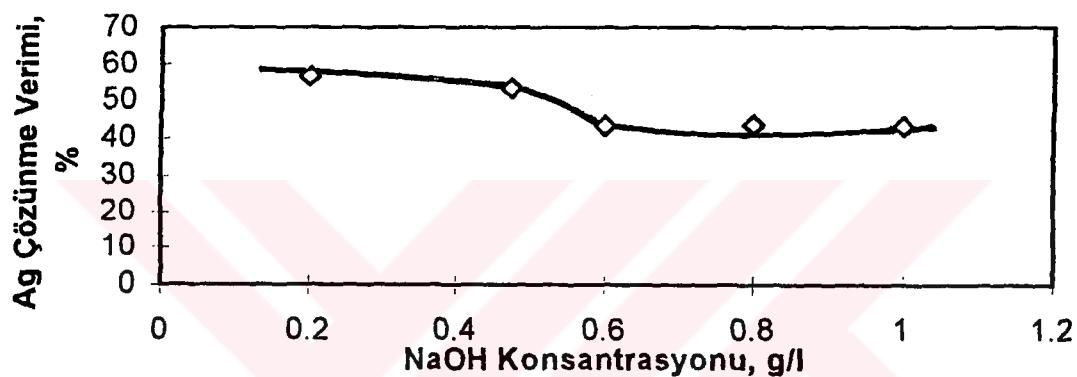
Bu seri deneylerde ise; 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 g/l NaOH konsantrasyonlarında çözündürme deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge.3.8. ve Şekil.3.5.'de , deneylerin sabit şartları ise aşağıda verilmiştir.

#### Deneylerin sabit şartları:

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| NaCN konsantrasyonu | : 2.0 g/l |
| Çözündürme süresi   | : 24 saat |
| Katı/sıvı Oranı     | : 1/15    |
| Sıcaklık            | : 20+2 °C |

**Çizelge.3.8.Koruyucu Alkali Olarak NaOH Kullanılan Deneylerde, NaOH Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.**

| NaOH<br>Konsantrasyonu<br>(g/l) | pH    | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |                | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|---------------------------------|-------|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
|                                 |       |                             | NaCN<br>(kg/t) | NaOH<br>(kg/t) |                             |
| 0.2                             | 11.50 | 0.52                        | 43.22          | 1.37           | 56.65                       |
| 0.4                             | 11.70 | 0.53                        | 37.32          | 6.060          | 53.45                       |
| 0.6                             | 12.00 | 0.65                        | 35.01          | 9.290          | 43.24                       |
| 0.8                             | 12.10 | 0.65                        | 24.93          | 12.36          | 43.54                       |
| 1.0                             | 12.40 | 0.59                        | 23.63          | 16.95          | 43.10                       |



**Şekil.3.5.NaOH ile Yapılan Çözündürme Deneylerinde,Ag Çözünme Veriminin NaOH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi.**

0.2, 0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 g/l NaOH konsantrasyonları ile yapılan çözündürme deneylerinin sonuçları incelendiğinde; Çizelge.3.8. ve Şekil.3.5.'den de görüldüğü gibi NaOH konsantrasyonu arttıkça Ag çözünme veriminin azaldığı anlaşılmaktadır. 0.2 g/l NaOH konsantrasyonu ile yapılan çözündürme elde edilen %56.65 'lik Ag çözünme verimi, NaOH konsantrasyonunun 0.6 g/l 'ye yükseltilmesiyle % 43.24'e düşmüştür ve bu konsantrasyondan daha büyük NaOH konsantrasyonlarında, gümüş çözünmesinin gerçekleşmediği deney sonuçlarından anlaşılmaktadır. Bunun yanında NaOH tüketimi artış gösterirken, NaCN tüketiminin artan NaOH konsantrasyonuna bağlı olarak azaldığı saptanmıştır.

#### **NaCN Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisi**

2.0 g/l ve 4.0 g/l NaCN konsantrasyonlarında deneyler yapılarak, deneylerin sonuçları Çizelge.3.9.'da, deneylerin sabit şartları ise aşağıda verilmiştir.

Deneylerin sabit şartları

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| NaOH konsantrasyonu | : 0.2 g/l   |
| Çözündürme süresi   | : 24 saat   |
| Katı/sıvı oranı     | : 1/15      |
| Sıcaklık            | : 20+2 °C   |
| pH                  | : 11.4-11.7 |

Çizelge.3.9.Koruyucu Alkali Olarak NaOH'ın Kullanıldığı Deneyleerde, NaCN konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.

| NaCN<br>Konsantrasyonu<br>(g/l) | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |                | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
|                                 |                             | NaCN<br>(kg/t) | NaOH<br>(kg/t) |                             |
| 2                               | 0.53                        | 43.22          | 1.37           | 56.65                       |
| 4                               | 0.56                        | 47.10          | 7.04           | 56.84                       |

Çizelge.3.9.'da yer alan deney sonuçlarından; artan NaCN konsantrasyonu ile, fazla miktarda NaCN ve NaOH tüketilmesine rağmen, Ag çözünme veriminin artmadığı saptanmıştır.

**Pülp Sıcaklığının Çözündürmeye Etkisi**

20 °C, 40 °C ve 80 °C sıcaklıklarda deneyle yapılarak, pülp sıcaklığı artışının Ag çözünme verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları Çizelge.3.10.'da ve deneylerin sabit şartları aşağıda verilmiştir.

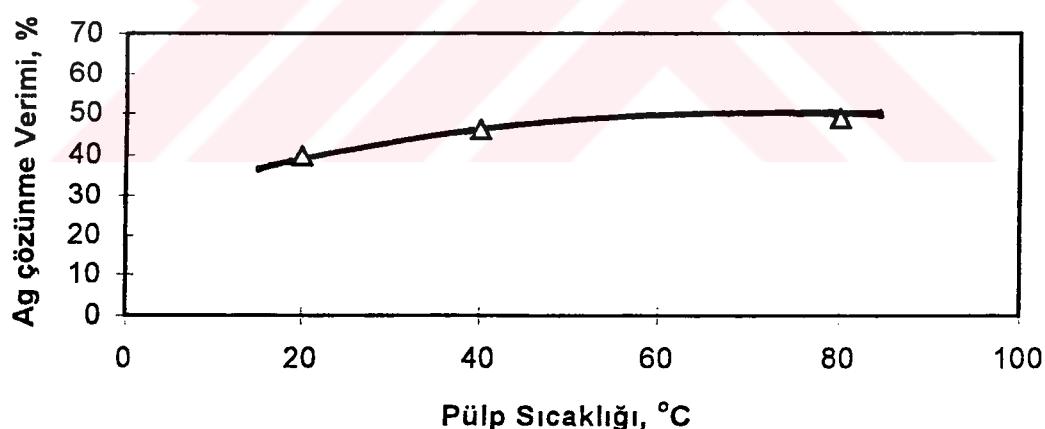
Deneylerin sabit şartları

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| NaOH konsantrasyonu | : 0.2 g/l   |
| NaCN konsantrasyonu | : 2.0 g/l   |
| Çözündürme süresi   | : 8 saat    |
| Katı/sıvı Oranı     | : 1/15      |
| pH                  | : 11.2-11.5 |

**Çizelge.3.10.Koruyucu Alkali Olarak NaOH'ın Kullanıldığı Deneylerde, Sıcaklık Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Siyanür İle Çözündürme Deneylerinin Sonuçları.**

| Sıcaklık<br>(°C) | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |                | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|------------------|-----------------------------|----------------|----------------|-----------------------------|
|                  |                             | NaCN<br>(kg/t) | NaOH<br>(kg/t) |                             |
| 20               | 0.70                        | 25.42          | 4.15           | 39.73                       |
| 40               | 0.62                        | 70.20          | 6.58           | 45.99                       |
| 80               | 0.57                        | 101.59         | 8.16           | 49.02                       |

Sıcaklık deneyleri sonucunda, Çizelge.3.10.'daki sonuçlar değerlendirilecek olursa; sıcaklık artışıyla Ag çözünme veriminin de arttığı, 20 °C pülp sıcaklığında % 35.73 olan Ag çözünme veriminin, pülp sıcaklığının 80 °C 'ye çıkarılmasıyla % 49'a yükseltiliği belirlenmiştir. Sıcaklığın artışı ile reaktif tüketiminin de bir hayli arttığı; 20 °C pülp sıcaklığında 27 kg/t olan NaCN tüketiminin 80 °C pülp sıcaklığı ile 101.59 kg/t 'a yükseldiği saptanmış, artan sıcaklığın siyanürü bozundurduğu kanısına varılmıştır(Şekil.3.6.)



**Şekil.3.6. NaOH ile Yapılan Çözündürmelerde, Ag Çözünme Veriminin Sıcaklığa Bağlı Olarak Değişimi.**

### **3.3.4. Koruyucu Alkali Olarak KOH 'un Kullanılmasıyla Yapılan Siyanür İle Çözündürme Deneyleri**

Bu grub deneylerde de, daha önce belirtilen faktörlerin siyanür ile çözündürmeye etkileri incelenmiştir.

## Çözündürme Süresinin Çözündürmeye Etkisi

4, 8, 24, 32 ve 48 saatlik çözündürme sürelerinde deneyler sürenin çözündürmeye etkisinin incelendiği deneylerin sonuçları Çizelge deneylerin sabit şartları ise aşağıda verilmiştir.

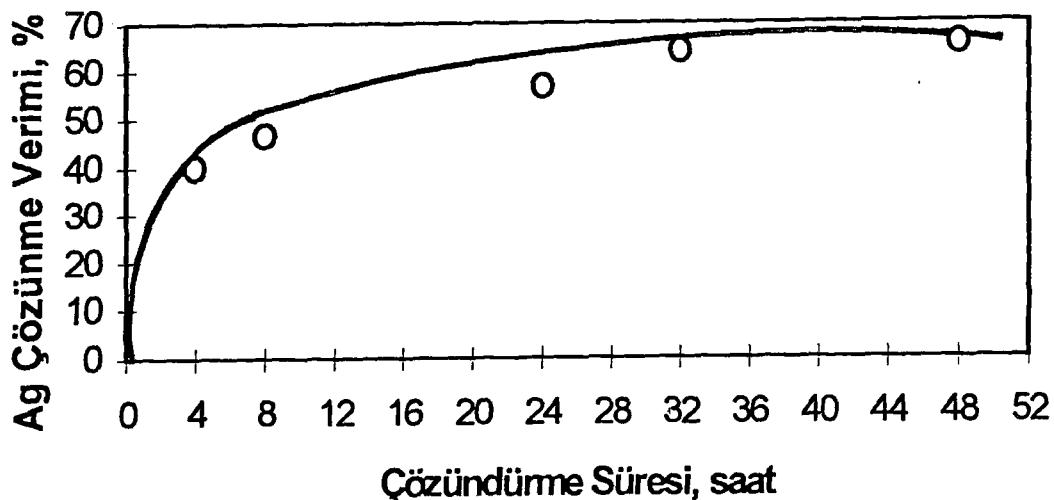
### Deneysel sabit şartları

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| NaCN konsantrasyonu | : 2.0 g/l   |
| KOH konsantrasyonu  | : 0.6 g/l   |
| Sıcaklık            | : 20+2 °C   |
| Katı/sıvı oranı     | : 1/15      |
| pH                  | : 11.8-11.9 |

Çizelge.3.11. Koruyucu Alkali Olarak KOH'in Kullanılanıldığı Deneylerde, Sürenin Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.

| Çözündürme Süresi (saat) | Katıda Ag İçeriği (%) | Tüketimler  |            | Ag Çözünme Verimi (%) |
|--------------------------|-----------------------|-------------|------------|-----------------------|
|                          |                       | NaCN (kg/t) | KOH (kg/t) |                       |
| 4                        | 0.71                  | 19.63       | 3.21       | 39.99                 |
| 8                        | 0.64                  | 36.20       | 4.46       | 46.70                 |
| 24                       | 0.54                  | 45.80       | 10.28      | 56.73                 |
| 32                       | 0.45                  | 55.77       | 13.30      | 64.18                 |
| 48                       | 0.60                  | 67.60       | 13.70      | 65.56                 |

KOH ile yapılan ve çözündürme süresinin siyanür ile çözündürmeye etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda ; çözündürme süresi arttıkça reaktif tüketimlerinin ve Ag çözünme veriminin de arttığı belirlenmiştir (Şekil.3.7.). 4 saatlik çözündürme sonucu elde edilen %39.99'luk Ag çözünme veriminin, 32 saatlik çözündürme sonunda, % 65.18'e yükseldiği, 32 saatten daha uzun çözündürme süresinin Ag çözünme verimine etki etmediği ve 32 saatlik çözündürme süresinin yeterli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil.3.7. KOH ile Yapılan Çözündürlermede, Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi.

#### KOH Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisi

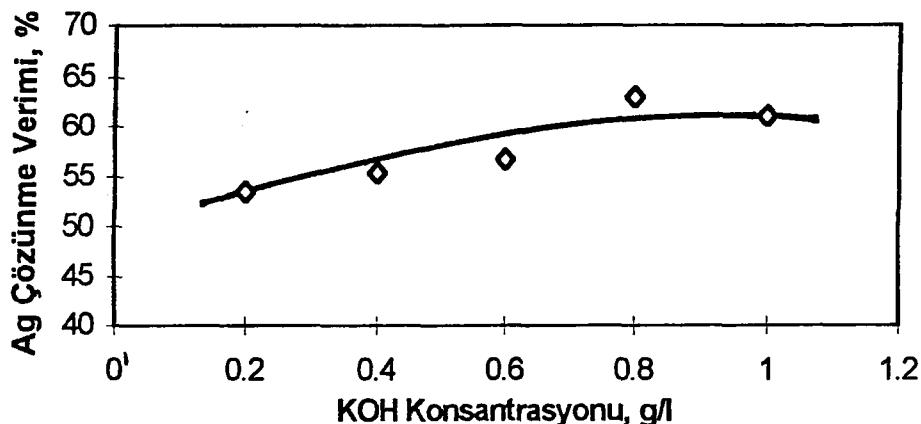
Bu seri deneylerde ; 0.2,0.4, 0.6, 0.8 ve 1.0 g/l KOH konsantrasyonları ile çözündürme yapılmış ve KOH konsantrasyonunun Ag çözünme verimine etkisi araştırılmıştır. Deney sonuçları Çizelge.3.12.'de, Ag çözünme veriminin KOH konsantrasyonuna bağlı değişimi ise Şekil.3.8.'de verilmiştir.

##### Deneylerin sabit şartları

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| NaCN konsantrasyonu | : 2.0 g/l |
| Çözündürme süresi   | : 24 saat |
| Sıcaklık            | : 20+2 °C |
| Katı/sıvı oranı     | : 1/15    |

Çizelge.3.12. Koruyucu Alkali Olarak KOH ile Yapılan Deneylerde, KOH Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.

| KOH<br>Konsantrasyonu<br>(g/l) | pH    | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |               | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|--------------------------------|-------|-----------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|
|                                |       |                             | NaCN<br>(kg/t) | KOH<br>(kg/t) |                             |
| 0.2                            | 11.20 | 0.56                        | 46.87          | 3.12          | 53.54                       |
| 0.4                            | 11.40 | 0.52                        | 45.88          | 6.09          | 55.38                       |
| 0.6                            | 11.50 | 0.54                        | 45.80          | 10.28         | 56.73                       |
| 0.8                            | 11.80 | 0.44                        | 33.16          | 13.38         | 62.97                       |
| 1.0                            | 12.10 | 0.48                        | 23.65          | 22.40         | 61.07                       |



**Şekil.3.8. KOH ile Yapılan Çözündürmelerde, Ag Çözünme Veriminin KOH Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi.**

KOH konsantrasyonu etkisinin incelendiği deneyler sonucunda, KOH konsantrasyonu artışı ile, Ag çözünme veriminde artış sağlanmıştır. KOH konsantrasyonunun 0.8 g/l 'ye çıkarılmasıyla; Ag çözünme veriminin % 63 'e kadar yükseldiği, 1.0 g/l KOH konsantrasyonunda ise Ag çözünme veriminin değişmediği saptanmıştır. Ayrıca KOH konsantrasyonu artışı ile KOH tüketiminin arttığı gözlenirken, NaCN tüketiminin KOH konsantrasyonu artışına bağlı olarak azaldığı saptanmıştır.

#### **NaCN Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisi**

Bu seri deneylerde, NaCN konsantrasyonu 2.0 g/l ve 4.0 g/l alınmak suretiyle çözündürme deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge.3.13.'de ve deneylerin sabit koşulları aşağıda verilmiştir.

##### **Deneylerin sabit şartları**

|                    |             |
|--------------------|-------------|
| KOH konsantrasyonu | : 0.8 g/l   |
| Çözündürme süresi  | : 24 saat   |
| Sıcaklık           | : 20+2 °C   |
| Katı/sıvı          | : 1/15      |
| pH                 | : 11.9-12.4 |

**Çizelge.3.13. Koruyucu Alkali Olarak KOH'ın kullanıldığı Deneylerde, de, NaCN Konsantrasyonunun Çözündürmeye Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin sonuçları**

| NaCN<br>Konsantrasyonu<br>(g/l) | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |               | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|---------------------------------|-----------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|
|                                 |                             | NaCN<br>(kg/t) | KOH<br>(kg/t) |                             |
| 2.0                             | 0.44                        | 33.16          | 13.38         | 62.97                       |
| 4.0                             | 0.51                        | 40.70          | 12.13         | 61.80                       |

NaCN konsantrasyonu etkisinin incelendiği bu seri deneyler sonucunda; NaCN konsantrasyonunun 2.0 g/l 'den 4.0 g/l 'ye çıkarılmasıyla Ag çözünme veriminde bir artış sağlanmadığı, buna karşılık fazla reaktif tüketildiği belirlenmiştir.

#### **Pülp Sıcaklığının Çözündürmeye Etkisi**

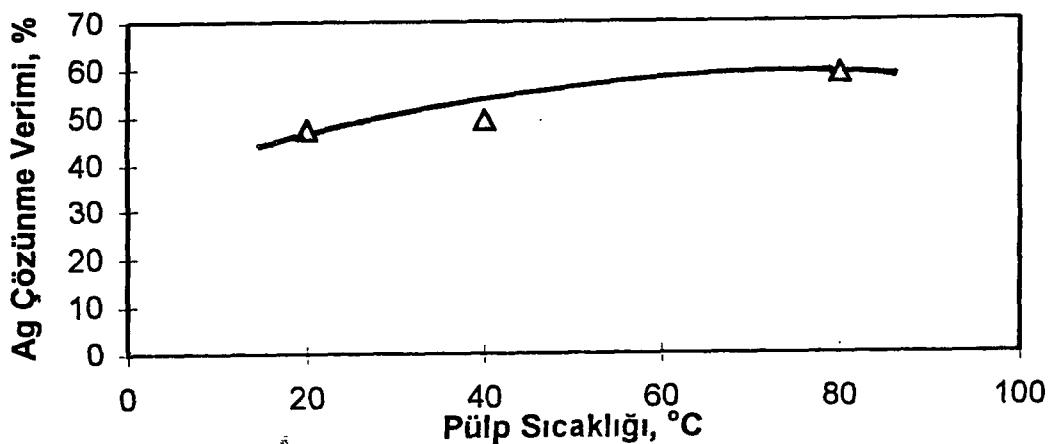
Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve  $\text{NaOH}$ 'ın kullanıldığı deneylerde pülp sıcaklığının artışı ile Ag çözünme veriminin arttığı gözlenmiştir. Koruyucu alkali olarak KOH 'ın kullanıldığı bu seri deneylerde pülp sıcaklığı artışının Ag çözündürme verimini ne derecede etkilediğinin belirlenmesi amacıyla  $20^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  ve  $80^\circ\text{C}$  pülp sıcaklığında çözündürme deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçları Çizelge.3.14.'de deneylerin sabit şartları ise aşağıda verilmiştir.

#### Deneylerin sabit şartları

|                     |             |
|---------------------|-------------|
| KOH Konsantrasyonu  | : 0.8 g/l   |
| NaCN Konsantrasyonu | : 2.0 g/l   |
| Çözündürme süresi   | : 8 saat    |
| Katı/sıvı oranı     | : 1/15      |
| pH                  | : 11.9-12.4 |

**Çizelge.3.14. Koruyucu Alkali Olarak KOH ile Yapılan Çözündürmede, Sıcaklığın Etkisini Belirlemek İçin Yapılan Deneylerin Sonuçları.**

| Sıcaklık<br>(°C) | Katıda<br>Ag İçeriği<br>(%) | Tüketimler     |               | Ag Çözünme<br>Verimi<br>(%) |
|------------------|-----------------------------|----------------|---------------|-----------------------------|
|                  |                             | NaCN<br>(kg/t) | KOH<br>(kg/t) |                             |
| 20               | 0.63                        | 38.40          | 5.15          | 47.50                       |
| 40               | 0.60                        | 40.73          | 8.90          | 49.35                       |
| 80               | 0.60                        | 95.7           | 11.05         | 58.85                       |



Şekil.3.9. KOH ile Yapılan Çözündürme Deneylerinde, Ag Çözünme Veriminin Sıcaklığa Bağlı Olarak Değişimi.

Sıcaklık etkisinin incelendiği deneylerin sonucunda, pülp sıcaklığının artmasıyla, Ag çözünme veriminin arttığı ve pülp sıcaklığının 80 °C 'ye çıkarılmasıyla Ag çözünme veriminin 8 saat gibi çok kısa çözündürme süresi sonunda, % 58.85 'e kadar yükseldiği ; bununla birlikte, sıcaklık artışı ile birlikte NaCN tüketiminin de bir hayli arttığı anlaşılmıştır (Şekil.3.9.).

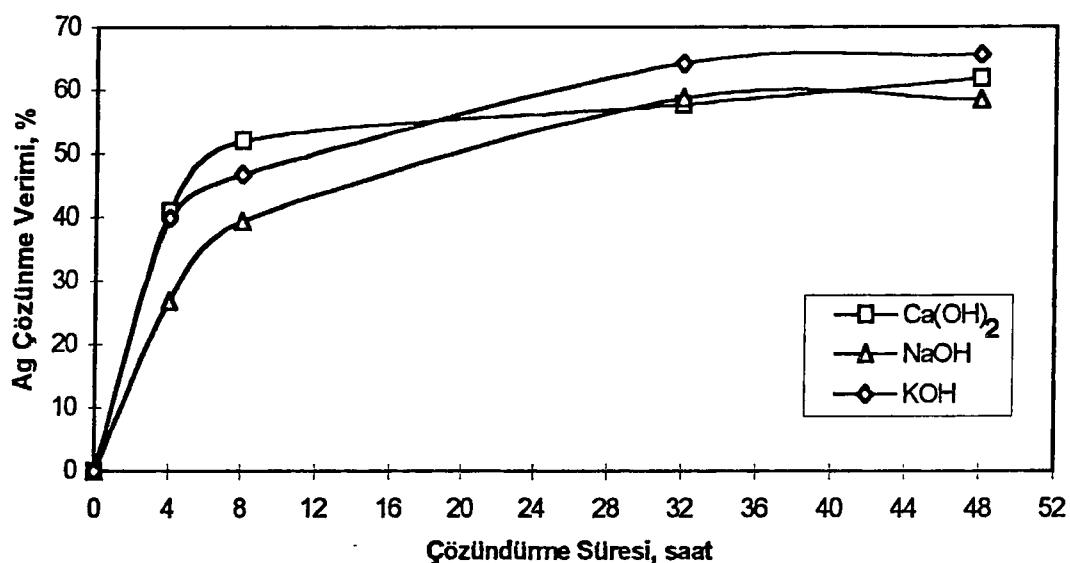
## BÖLÜM 4

### DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

Deney sonuçları; çözündürme süresi, koruyucu alkali konsantrasyonu, pülp sıcaklığı ve NaCN konsantrasyonu yönünden irdelenmiş olup her bir faktör için aşağıda verilmiştir.

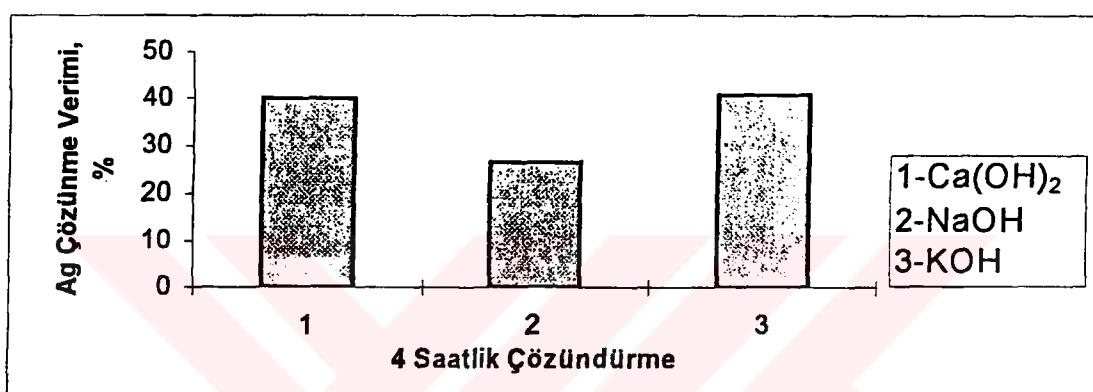
#### Çözündürme Süresi

Siyanür ile çözündürmede etkili faktörlerden, çözündürme süresinin incelendiği deneylerde; NaOH ve KOH koruyucu alkalileri ile yapılan çözündürmede çözündürme işlemi 32 saatte tamamlanırken,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  koruyucu alkalisi ile yapılan çözündürmede, çözündürmenin 48 saat boyunca devam ettiği saptanmıştır (Şekil.4.1.)

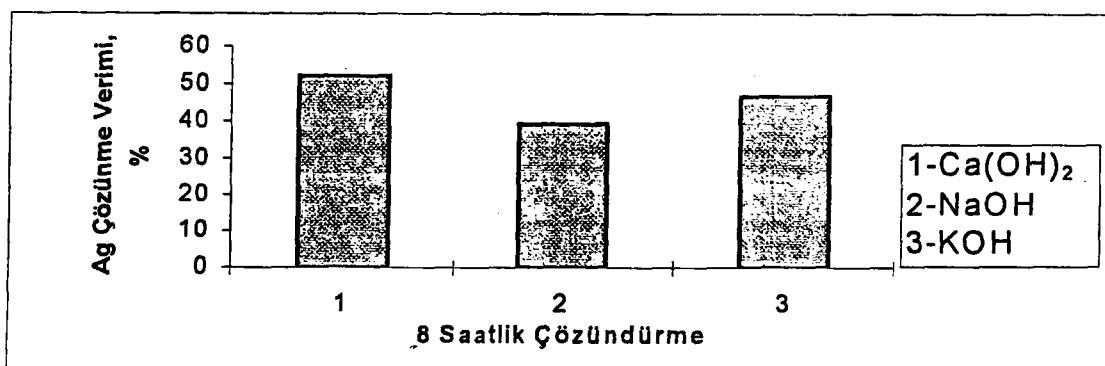


Şekil.4.1.Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürmelerde, Ag Çözünme Veriminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi

Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve KOH kullanıldığında çözündürmenin NaOH'e göre daha hızlı geliştiği saptanmıştır. Özellikle, çözündürmenin başlangıç safhalarında, NaOH'in kullanıldığı çözündürmelerde gümüşün çözünmesi, diğer koruyucu alkalilere göre çok yavaş gelişmektedir. 4 saatlik çözündürme sonunda her bir koruyucu alkali için Ag çözünme verimleri; NaOH için % 26.73, KOH için % 39.99,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  için % 40.92 olarak tesbit edilmiştir (Şekil.4.2., Şekil.4.3.).



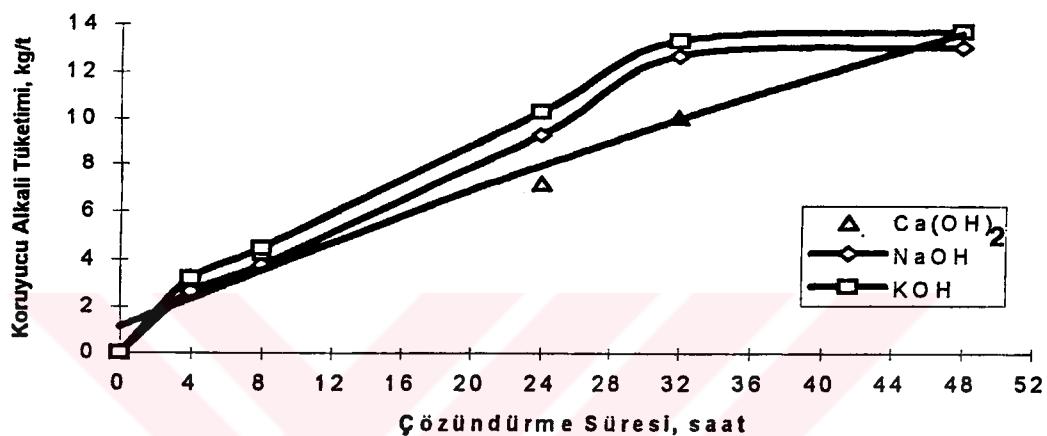
Şekil 4.2. Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan 4 Saatlik Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, Ag Çözünme Verimi Histogramları



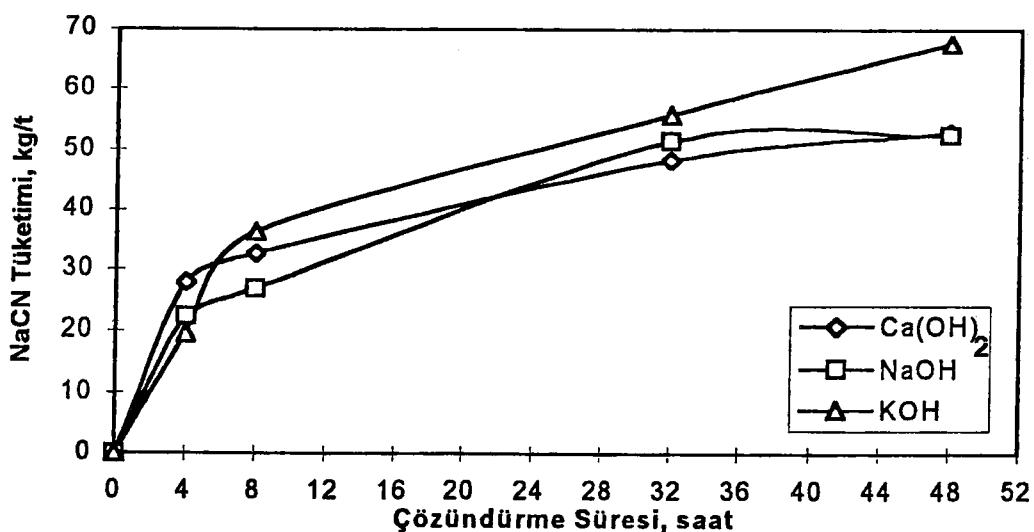
Şekil 4.3. Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan 8 Saatlik Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, Ag Çözünme Verimi Histogramları

Farklı koruyucu alkalilerle yapılan deneylerin sonucunda, çözündürme süresine bağlı olarak reaktif tüketimleri incelendiğinde, çözündürme süresi arttıkça gerek siyanür gerekse koruyucu alkali tüketimlerinin arttığı belirlenmiştir.

Şekil.4.4., Şekil.4.5.'den;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{KOH}$  koruyucu alkalileri ile yapılan çözündürmelerin siyanür ve koruyucu alkali tüketimleri açısından birbirlerine benzer eğilim gösterdiği anlaşılmaktadır. 32 saatlik çözündürme süresi sonunda üç farklı koruyucu alkali için  $\text{NaCN}$  tüketimlerinin 52 kg/t dolayında, koruyucu alkali tüketimlerinin de 13 kg/t düzeyinde olduğu saptanmış; yalnız,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  için tüketim 10.03 kg/t düzeyinde gerçekleşmiştir.



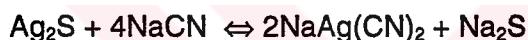
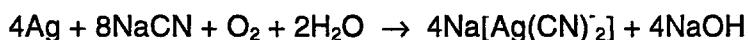
Şekil.4.4.Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneyselde, Koruyucu Alkali Tüketiminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi



Şekil.4.5.Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneyselde,  $\text{NaCN}$  Tüketiminin Çözündürme Süresine Bağlı Olarak Değişimi

## 4.2. Koruyucu Alkali Konsantrasyonu

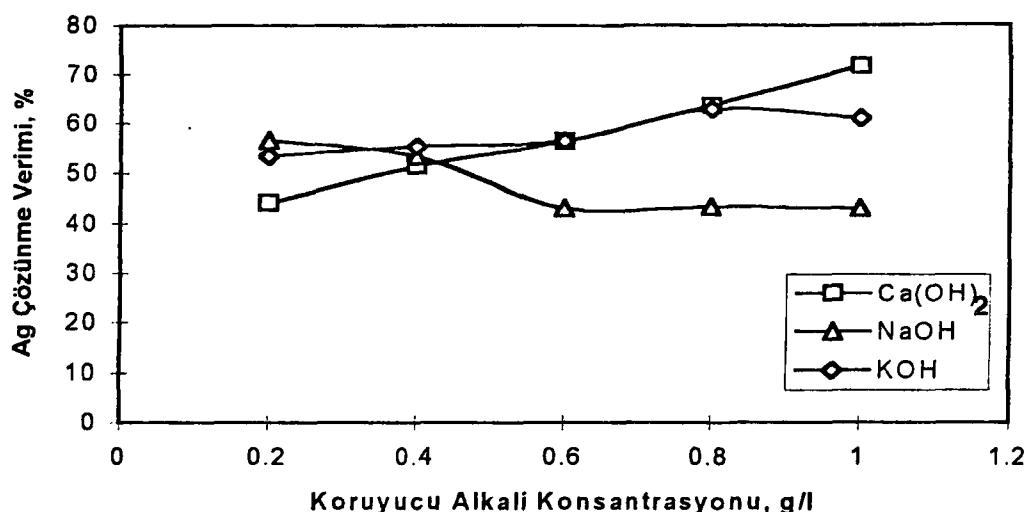
Koruyucu Alkali Konsantrasyonunun çözündürmeye etkisinin incelendiği deneylerde; koruyucu alkali konsantrasyonun siyanür ile çözündürmeye etkisi, her bir koruyucu alkali için farklı şekilde ortaya çıkmıştır. Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca(OH)}_2$  'in kullanıldığı deneylerde; çözeltideki  $\text{Ca(OH)}_2$  konsantrasyonu arttıkça, Ag çözünme veriminde lineer bir artış sağlanmıştır. KOH ' in kullanıldığı deneylerde, koruyucu alkali konsantrasyonuna bağlı olarak Ag çözünme verimlerinde belirgin bir değişim olmadığı NaOH 'in kullanıldığı deneylerde ise belli bir değerin üzerindeki NaOH konsantrasyonu artışının çözündürmeyi yavaşlattığı, hatta önlediği bile ifade edilebilir (Şekil.4.6.). Siyanür çözeltisi içinde gümüşün çözünmesi ile ilgili Elsner tarafından savunulan çözünme mekanizması incelenecak olursa;



Çözünme sonrasında  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  kompleksi ve NaOH ürünü oluşmaktadır. Ortama ilave edilen NaOH belli bir konsantrasyona ulaştığında ya da diğer bir deyişle çözelti NaOH' ce doygun hale geldiğinde gümüşün çözünmesi duracaktır. Ayrıca, cevherdeki arjantit gibi sülfürlü gümüş minerallerinin siyanür ile çözündürülmesinde reaksiyon tersinir yapıda olabilmektedir [4]. Ortamda  $\text{Na}^+$  iyonlarının artması reaksiyonun sola doğru gelişmesini sağlamakta ; böylece ; gümüş mineralinin çözünmesi önlenmiş olacaktır.

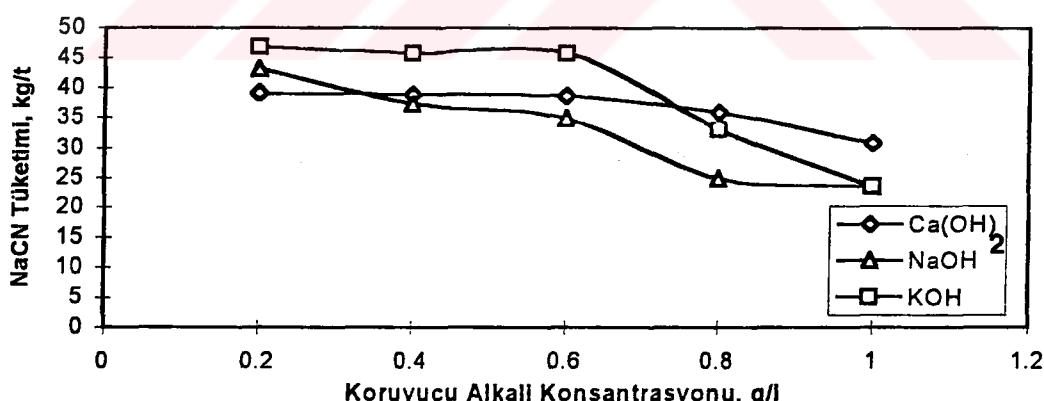
$\text{Ca(OH)}_2$  veya KOH koruyucu alkalilerle 0.8-1.0 g/l gibi yüksek koruyucu alkali konsantrasyonlarında çözündürme yapılması ile daha iyi Ag çözünme verimlerinin sağlanabileceği; fakat, koruyucu alkali olarak NaOH kullanılacaksa 0.2 g/l gibi düşük koruyucu alkali konsantrasyonlarında çözündürme yapılmasının daha uygun olacağı saptanmıştır.

Deney sonuçları, çözündürme süresi ve koruyucu alkali konsantrasyonu açısından birlikte değerlendirildiğinde,  $\text{Ca}^{+2}$  iyonlarının refrakter gümüş minerallerinin siyanür ile çözündürülmesine belirgin bir katkıda bulunduğu ve gümüş minerallerinin siyanür ile çözündürülmesini kolaylaştırdığı belirtilebilir. Nitekim, bu konuya ilgili literatür verileri de bu görüşü desteklemektedir [16, 26] .



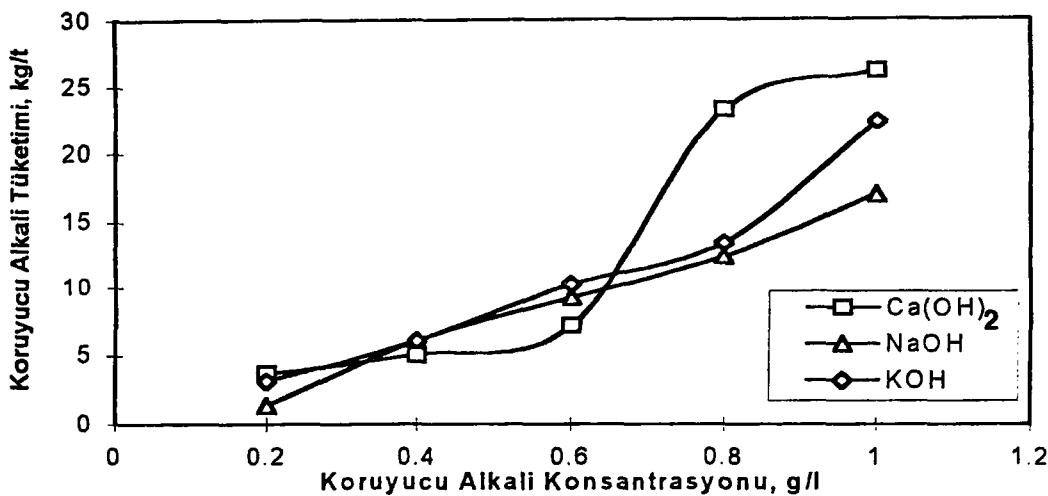
**Şekil.4.6.**Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, Ag Çözünme Veriminin Koruyucu Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi

Koruyucu alkali konsantrasyonuna bağlı olarak NaCN tüketimleri değerlendirilirirse, koruyucu alkali olarak KOH ile yapılan çözündürmelerde en yüksek tüketimler gerçekleşirken, NaOH ile yapılan çözündürmelerde en düşük tüketimler elde edilmiştir (Şekil.4.7.).



**Şekil.4.7.**Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, NaCN Tüketiminin Koruyucu Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi

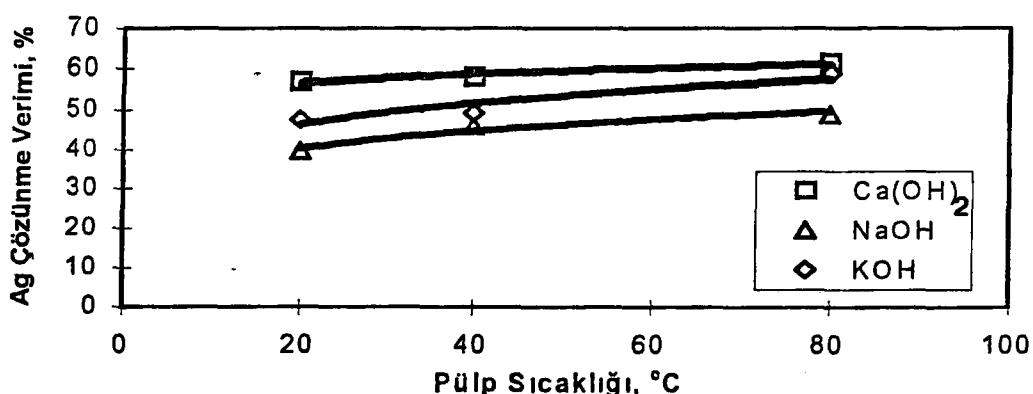
Koruyucu alkali tüketimleri açısından; NaOH ve KOH koruyucu alkalileri ile yapılan çözündürmelerde benzer tüketim değerleri elde edilmiş; buna karşın, Ca(OH)<sub>2</sub> koruyucu alkalisi ile yapılan çözündürmede, 0.6 g/l 'den daha yüksek Ca(OH)<sub>2</sub> konsantrasyonlarında yüksek düzeyde koruyucu alkali tüketimi saptanmıştır. (Şekil.4.8.).



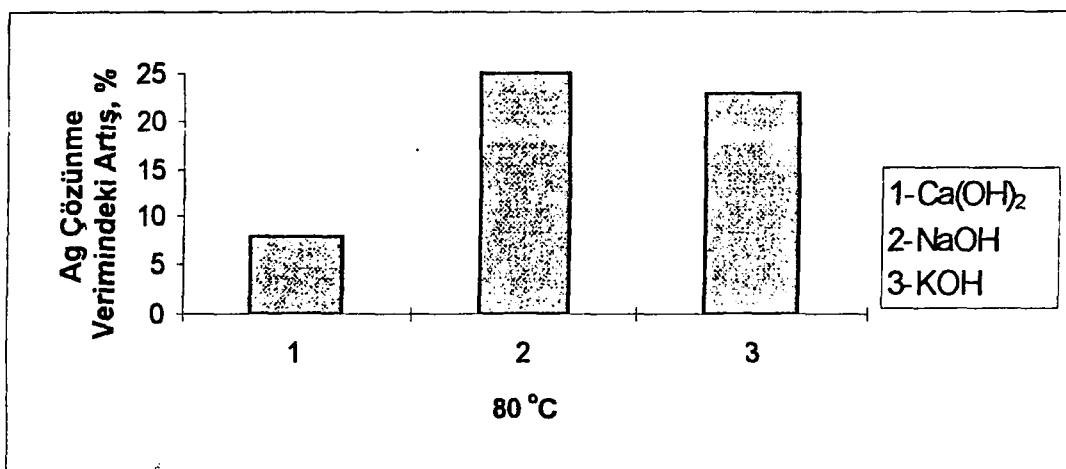
Şekil.4.8.Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, Koruyucu Alkali Tüketiminin Koruyucu Alkali Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Değişimi

### Pülp Sıcaklığı

Farklı koruyucu alkalileri ile yapılan, pülp sıcaklığının çözündürmeye etkisinin incelendiği deney sonuçlarından; pülp sıcaklığının artışına bağlı olarak Ag çözünme veriminin de arttığı saptanmıştır (Şekil.4.9.). Pülp sıcaklığının  $20^{\circ}\text{C}$ 'den  $80^{\circ}\text{C}$ ' ye çıkartılması ile Ag çözünme veriminde; koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin kullanıldığı çözündürmelerde yaklaşık %8,  $\text{NaOH}$ 'in kullanıldığı çözündürmelerde yaklaşık %25,  $\text{KOH}$ 'in kullanıldığı çözündürmelerde yaklaşık %23 oranında artış sağlanmıştır(Şekil.4.10.). Ayrıca, pülp sıcaklığı artışıyla doğal olarak siyanürün bozulduğu ve siyanür tüketiminin,  $20^{\circ}\text{C}$  pülp sıcaklığına göre  $80^{\circ}\text{C}$  pülp sıcaklığında üç misli arttığı belirlenmiştir.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin kullanıldığı çözündürmelerde ise  $\text{NaCN}$  tüketim oranı daha düşük düzeyde gerçekleşmiştir (Şekil.4.11.).



Şekil.4.9.Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, Ag Çözünme Veriminin Pülp Sıcaklığına Bağlı Olarak Değişimi



Şekil.4.10. Farklı Koruyucu Alkalilerle Yapılan Siyanür ile Çözündürme Deneylerinde, Pülp Sıcaklığının 20°C' den 80°C 'ye Çıkarılmasıyla, Ag Çözünme Verimindeki Artış Miktarı Histogramları

## BÖLÜM 5

### GENEL SONUÇLAR

1. Siyanür ile çözündürme deneyleri, Kütahya-Gümüşköy pasa cevheri numunesinden toplu sülfür foltasyonu ile elde edilen % 1.064 Ag içerikli önkonsantrasyonlu çözümlerde yürütülmüştür.
2. Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile yapılan çözündürme deneylerinde gümüş minerallerinin çözünmesi 48 saatte tamamlanamazken, KOH ve NaOH ile yapılan çözündürmelerde 32 saatte tamamlandığı belirlenmiştir. 32 saatlik çözündürme süreleri için, koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , NaOH ve KOH kullanılan çözündürme deneylerinde sırasıyla; %56.80, %58.73, %65.18 Ag çözünme verimleri elde edilmiştir. NaCN tüketimleri ise  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  için 38.20 kg/t, NaOH için 51.37 kg/t, KOH için 55.77 kg/t olarak saptanmıştır.
3. Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve KOH 'in kullanılmasıyla gümüş minerallerinin daha hızlı bir şekilde çözeltiye alınabilecekleri anlaşılmıştır.
4. Koruyucu alkali olarak  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve KOH 'in kullanıldığı çözündürmelerde koruyucu alkali konsantrasyonu arttıkça Ag çözünme veriminin arttığı ; NaOH 'in kullanıldığı çözündürmelerde ise azaldığı saptanmış, çalışılan numune için Ag çözünme verimi açısından en uygun koruyucu alkali konsantrasyonlarının;  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  için 1.0 g/l, KOH için 0.8 g/l, NaOH için 0.2 g/l olduğu tesbit edilmiştir.

En uygun koruyucu alkali konsantrasyonlarında ve 24 saatte gerçekleştirilen çözündürmelerde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

| <u>Koruyucu Alkali</u>   | <u>NaCN Tüketimi</u> | <u>Kor. Alkali Tüketimi</u> | <u>Ag Çöz.Verimi</u> |
|--------------------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 30.95 kg/t           | 26.16 kg/t                  | %71.84               |
| NaOH                     | 43.22 kg/t           | 1.37 kg/t                   | %56.65               |
| KOH                      | 33.16 kg/t           | 13.38 kg/t                  | %62.97               |

5.Farklı koruyucu alkalilerle yapılan çözündürmelerde, NaCN konsantrasyonunun 2.0 g/l den 4.0 g/l 'ye çıkartılmasıyla Ag çözünme verimi üzerinde belirgin bir değişme elde edilememiştir. Ag çözünme verimi, koruyucu alkali olarak Ca(OH)<sub>2</sub> nin kullanıldığı çözündürmelerde % 71.84'den (2.0 g/l NaCN) %69.73'e (4.0 g/l NaCN), KOH 'in kullanıldığı çözündürmelerde %62.97 'den %61.80'e düşüş gösterirken, NaOH 'in kullanıldığı çözündürmelerde % 56.65'den %56.84 yükselmiştir.

6.Değişik pülp sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde, 8 saatlik çözündürme süreleri için aşağıdaki Ag çözünme verimleri elde edilmiştir;

Koruyucu alkali olarak Ca(OH)<sub>2</sub> nin kullanıldığı çözündürme deneylerinde, 20 °C de % 56.85 olan Ag çözünme verimi, pülp sıcaklığının 80 °C'ye çıkarılmasıyla % 61.43'e yükseltilmiş; NaCN tüketiminde ise 32.64 kg/t 'dan 44.92 kg/t' a artış olmuştur.

Koruyucu alkali olarak NaOH 'in kullanıldığı çözündürme deneylerinde 20 °C de % 39.73 olan Ag çözünme verimi, pülp sıcaklığının 80 °C'ye çıkarılmasıyla % 49.02'ye yükselmiş; NaCN tüketiminde ise 25.42 kg/t 'dan 101.59 kg/t' a artış olmuştur.

Koruyucu alkali olarak KOH 'in kullanıldığı çözündürme deneylerinde 20 °C de % 47.50 olan Ag çözünme verimi, pülp sıcaklığının 80 °C'ye çıkarılmasıyla % 58.85'e yükseltilmiş; NaCN tüketiminde ise 38.40 kg/t 'dan 95.70 kg/t' a artış olmuştur.

7.Farklı koruyucu alkaliler ile yapılan tüm siyanürasyon deneylerinin sonuçları, kendi içinde ve birbirleriyle karşılaştırıldığında; gerek reaktif tüketimleri, gerekse Ag çözünme verimleri açısından, refrakter gümüş minerallerinin siyanürle çözündürülmesinde en uygun koruyucu alkalinin Ca(OH)<sub>2</sub> ya da kireç (CaO) olduğu belirlenmiştir.

8. Siyanür ile çözündürmede, (CN<sup>-</sup>) iyonlarının düşük pH 'larda hidrolizini önlemek için çözeltiye verilen koruyucu alkalilerdeki OH<sup>-</sup> iyonlarının yanısıra alkali metal katyonlarının da refrakter gümüş minerallerinin çözeltiye alınmasını etkilediği yapılan deneyler sonucu belirlenmiştir. K<sup>+</sup> ve Na<sup>+</sup> iyonlarına göre Ca<sup>++</sup> iyonlarının; refrakter gümüş minerallerinin siyanür ile çözündürülmesini geliştirdiği ve diğer koruyucu alkali iyonlarına göre daha yüksek Ag çözünme verimleri elde etme olanağı sağlayabileceği saptanmıştır.

## KAYNAKLAR

- [1] "Türkiye'de Gümüş", M.T.A Yayınları, 1993
- [2] CHASE, C.K., "Manganiferous Silver Ores" Gold and Silver Recovery and Economics ed: W.C. Larson, J.B. Hiskey. p:23-35 Society of Mining Engineers of AIME Feb. 22-26 (1981)
- [3] ..... "Gold and Silver Monography"
- [4] Acarkan, N., "Bolkardağ Altın-Gümüş-Kurşun-Çinko Cevherlerinin Değerlendirme Olanaklarının Araştırılması", Doktora Tezi, 1984
- [5] Gümüş, A., Metalik Maden Yatakları, Çağlayan Basımevi, İstanbul, 1979
- [6] ..... M.T.A, Türkiye'nin Bilinen Maden Mineral Kaynakları, Ankara, 1981
- [7] Demirok, M.H., 100. Yıl Gümüş Projesi, Etibank Bülteni, Aralık, 1981
- [8] Gasparini, C., Canadian Institute of Metals Bulletins, (CIM)
- [9] Acarkan, N., Gürkan, V., İ.T.Ü. Maden Fakültesi, 35. Yıl Sempozyumu Ed: O. Kural, S Kırıkoğlu, p:1-15, Temmuz, 1989, İstanbul
- [10] MTA Raporları
- [11] Devlet İstatistik Enstitüsü Raporları
- [12] Etibank Faaliyet Raporları
- [13] Karadeniz Bakır İşletmeleri Raporları
- [14] ..... Precious Metals and Minerals, Metals and Minerals Annual review, 1994
- [15] Asmatülü, R., "Etibank- Kütahya 100.Yıl Gümüşköy Cevherlerinden Pasa'nın Fiziksel Yöntemlerle Zenginleştirme Olanaklarının Araştırılması", Bitirme Tezi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi Kitaplığı, Haziran, 1992
- [16] Dorr, John V.N., Bosqui, F.L., "Cyanadation and Concentration of Gold and Silver Ores", 2.Ed, Mc Grow-Hill, Book Com. 1950.
- [17] Yannopoulos, J.C., "The Extractive Metallurgy of Gold" , Ven Nostrand Reinhold, New York, 1991

- [18] Bhappu, R.B., "Hyrometallurgical processing of Precious Metal Ores", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, Vol 6, p:67-80, 1990
- [19] Wyslouzil, D.M., Salter, R.S., "Silver Leaching Fundamentals", Lead-Zinc 90, Ed: mackey and Prengamon, The Minerals and Materials Society, 1990
- [20] Shoemaker, R.S., " Au", Precious Metals, Mining Extraction and Processing ,Ed:V. Kudryk, D.A. Corrigan, W.W. Liong, pp:3-11, 1984
- [21] ..... Cyanamid Want You to Know", Article no:22 May 1995
- [22] Acarkan, N., "Değerli Metallerin Zenginleştirilmesi" Ders Notları
- [23] Huyhua, J.C., Gundiler, I.H., "Kinetics of Leaching Gold and Silver in Acidic Thiourea Solutions"
- [24] Açıma, E., Arslan, C, F., Wuth, W., "Silver Extraction from a Refractory type ore by Thiourea Leaching, Hydrometallurgy 34, p:263-274,1993
- [25] ..... "Kütahya -Gümüşköy Cevherlerinden Gümüşün Daha Yüksek Verimle Kazanılma Olanaklarının Araştırılması" , Araştırma Projesi, İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Ekim, 1992
- [26] Acarkan, N., Gürkan, V., Arslan, F., "The Role of Protective Alkalinity and  $\text{Ca}^{+2}$  Ions in The Cyanadation of Refractory Silver Ores, Hydrometallurgy 36, p:361-367, 1994

## **ÖZGEÇMİŞ**

Feridun BOYLU , 29.05.1971 'de Samsun'da doğdu. İlk , orta ve lise öğrenimini Samsun'da tamamladıktan sonra 1989 yılında İ.T.Ü Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümüne girmeye hak kazandı. 1993 yılında bu bölümdeki iyi derece ile mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümü , Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı'nda Yüksek lisans programına başladı. Kendisi halen yüksek lisans çalışmalarını sürdürmektedir.

