

**KIYMETLİ METALLERİN LİÇİNDE KULLANILAN
TİYOÜRENİN BOZUNMA REAKSİYONUNUN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh.Bora Burak YARKUTAY

F595Y005

100 552

100552

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 31 Mayıs 1999

Tezin Savunulduğu Tarih: 14 Haziran 1999

Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. A.Ekrem YÜCE

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Neşet ACARKAN

Doç. Dr. Fatma ARSLAN

Yüce
Acarkan
F Arslan

HAZİRAN 1999

ÖNSÖZ

Altın-gümüş cevherlerinin kimyasal çözündürme prosesinde, yüzyıldır siyanür kullanılmaktadır. Olası çevresel etkileri nedeniyle, siyanüre alternatif reaktifler gündeme gelmiştir. Tiyoüre, bu reaktifler içinde siyanüre en yakın alternatif olarak gözükmektedir. Bu tez kapsamında; tiyoüre'nin çeşitli reaktiflerin varlığında çözelti içindeki kimyasal davranışı incelenmiştir.

Tez çalışmalarımın yürütülmesinde laboratuvar olanaklarını sağlayan Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Prof.Dr.Suna ATAĞ'a; tezimin her aşamasında bilgilerinden yararlandığım, maddi ve manevi yardımlarını gördüğüm tez yöneticim Sayın Y.Doç.Dr.A.Ekrem Yüce'ye teşekkürlerimi sunarım. Çalışmalarım sırasında çeşitli katkıları ve yardımlarından dolayı Sayın Doç.Dr.Fatma Arslan'a ve Ar. Gör. Olgaç Kangal'a teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her türlü fedakarlık ve desteğini gördüğüm sevgili annem Sezen YARKUTAY'a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

HAZİRAN 1999

Bora Burak Yarkutay

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGE LİSTESİ	iv
ŞEKİL LİSTESİ	v
ÖZET	vii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. TIYOÜRE LİÇİ	3
2.1. Giriş	3
2.2. Siyanüre Alternatif Reaktifler	4
2.2.1. Tiyosülfat	4
2.2.2. Tiyosiyanat	5
2.2.3. Klor	5
2.2.4. Brom	6
2.2.5. İyot	6
2.2.6. Tiyoüre (Tiyokarbamit)	6
2.2.6.1. Tiyoüre İle İlgili Yapılan Çalışmalar	7
2.2.6.2. Reaksiyon Kimyası Ve Kinetiği	11
2.3. Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli	15
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	20
3.1. Giriş	20
3.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme Ve Düzenekler	20
3.3. Tiyoüre Bozundurma Deneyleri	22
3.3.1. Liç Reaktiflerinin Orijinal pH-Eh Değişimi	22
3.3.1.1. Tiyoürenin pH-Eh Değişimi	22
3.3.1.2. Demir Sülfatın pH-Eh Değişimi	23
3.3.1.3. Sodyum Sülfatin pH-Eh Değişimi	24
3.3.2. Farklı Tiyoüre Ve DemirSülfat Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması	25
3.3.2.1. 0,1M Tiyoüre İçeren Çözeltide Tiyoüre Bozunması	25
3.3.2.2. 1,0M Tiyoüre İçeren Çözeltide Tiyoüre Bozunması	26
3.3.2.3. Değişik Tiyoüre Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunması	28
3.3.3. Farklı Demir Sülfat Ve pH Değerlerinde Tiyoürenin Bozunması	29
3.3.4. Sodyum Sülfat İlavesiyle Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri	32
3.3.5. Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri	35
4- DENEYSEL VERİLERİN İRDELENMESİ	41
5- SONUÇLAR	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge 2.1. Siyanüre Alternatif Reaktiflerin Temel Özellikleri	4
Çizelge 2.2. Standart Oksidasyon Potansiyelleri	16
Çizelge 3.1. Farklı Sürelerde Tiyoüre Çözeltilisinde pH Değişimine Bağlı Eh Değişimi	22
Çizelge 3.2. Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi	23
Çizelge 3.3. Farklı $\text{Na}_2(\text{SO}_3)$ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi	24
Çizelge 3.4. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tiyoüre Bozunmasının Değişimi	25
Çizelge 3.5. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tiyoüre Bozunmasının Değişimi	26
Çizelge 3.6. Değişik Tiyoüre Ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunma Oranları	28
Çizelge 3.7. Farklı Demir Sülfat Ve pH Değerlerinde Tiyoürenin Bozunması	30
Çizelge 3.8. pH=1,0' de Farklı Sodyum Sülfat Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları	32
Çizelge 3.9. pH=2,0' de Farklı Sodyum Sülfat Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları	34
Çizelge 3.10. 0,1M TU+0,05M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	36
Çizelge 3.11. 0,5M TU+0,25M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	37
Çizelge 3.12. 1,0M TU+0,5M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	38
Çizelge 3.13. 1,0M TU İçeren Çözeltide, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	39

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. Tiyoürenin Oksidasyon Ürünleri	12
Şekil 2.2. 1,0M TU İle 1,0M Fe^{+3} İyonunun Reaksiyonu	13
Şekil 2.3. TU- H_2O Sistemine Ait Eh-pH Denge Diyagramı	14
Şekil 2.4. Bakır-Bakır Sülfat Yarı Hücresi	17
Şekil 2.5. Gümüş-Gümüş Klorür Yarı Hücresi	17
Şekil 2.6. Kalomel Elektrot	17
Şekil 2.7. Redoks Yarı Hücresi	18
Şekil 2.8. Hidrojen Yarı Hücresi	18
Şekil 3.1. Deney Akım Şeması	21
Şekil 3.2. 1,0M Tiyoürenin Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi	22
Şekil 3.3. Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi	23
Şekil 3.4. Farklı $\text{Na}_2(\text{SO}_3)$ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi	24
Şekil 3.5. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Tiyoüre Bozunmasının Değişimi	25
Şekil 3.6. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Tiyoüre Bozunmasının Değişimi	27
Şekil 3.7. 0,5M' den Küçük $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunmasının Değişimi	27
Şekil 3.8. 0,5M' den Büyük $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunmasının Değişimi	28
Şekil 3.9. Değişik Tiyoüre Ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunma Oranları	29
Şekil 3.10. pH=2,0 Ve Farklı Demir Sülfat Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması	30
Şekil 3.11. pH=1,5 Ve Farklı Demir Sülfat Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması	31
Şekil 3.12. pH=1,0 Ve Farklı Demir Sülfat Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması	31
Şekil 3.13. pH=1,0' de; 1,0M TU+0,5M FS Oranında Farklı Sodyum Sülfat Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları	33
Şekil 3.14. pH=1,0' de; 0,5M TU+0,25M FS Oranında Farklı Sodyum Sülfat Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları	33
Şekil 3.15. pH=2,0' de; 1,0M TU+0,5M FS Oranında Farklı Sodyum Sülfat Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları	34
Şekil 3.16. pH=2,0' de; 0,5M TU+0,25M FS Oranında Farklı Sodyum Sülfat Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları	35
Şekil 3.17. 0,1M TU+0,05M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	36
Şekil 3.18. 0,5M TU+0,25M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	37
Şekil 3.19. 1,0M TU+0,5M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	38
Şekil 3.20. 1,0M TU İçeren Çözeltide, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları	39

Şekil 4.1. 1,0M TU Konsantrasyonunda pH 1,0-2,0 Arasında, Farklı FS Konsantrasyonlarında Elde Edilen pH-Eh Değerleri	46
Şekil 4.2. TU/FS Mol Oranı “2” Olacak Şekilde pH 1,0’ de Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Elde Edilen pH-Eh Değerleri	46
Şekil 4.3. TU/FS Mol Oranı “2” Olacak Şekilde pH 2,0’ de Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Elde Edilen pH-Eh Değerleri	46



ÖZET

Bu tez kapsamında; kıymetli metallerin tiyoüre ile liçinde yaygın olarak kullanılan demir sülfat ve sodyum sülfidin farklı pH ve sıcaklık koşullarında tiyoürenin bozunması üzerindeki etkileri araştırılmış; kullanılan reaktiflerin konsantrasyon ve miktarları ile tiyoürenin bozunma oranı arasındaki ilişkinin matematiksel bir fonksiyon ile tanımlanabilme olanakları araştırılmıştır. Deneysel çalışmalar dört temel grupta yapılmıştır.

1-Liç Reaktiflerinin Orijinal pH Ve Eh Değerleri Ölçümleri

Tiyoürenin, demir sülfat ve sodyum sülfid ile birlikte kullanıldığı liç ortamında her bir reaktifin bireysel olarak pH ve Eh değerlerinin araştırıldığı seri deneyler yapılmıştır.

1,0M tiyoüre ile farklı başlangıç pH değerlerinde, toplam 2 saatlik karıştırma boyunca; çözelti pH-Eh değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. pH=1,0-2,0 arasında pH değerleri duraylılıklarını korurken; doğal pH'da, pH değerleri duraylılıklarını kaybetmektedir.

Farklı başlangıç demir sülfat konsantrasyonlarında, 2 saatlik karıştırma boyunca; çözelti pH-Eh değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Çözelti başlangıç demir sülfat konsantrasyonu arttıkça pH değerleri düşmektedir.

Farklı başlangıç sodyum sülfid konsantrasyonlarında, 2 saatlik karıştırma boyunca; çözelti pH-Eh değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermekte; karıştırma süresi arttıkça pH değerleri düşmektedir. Çözelti başlangıç sodyum sülfid konsantrasyonu arttıkça pH değerleri de artmakta; pH ve Eh değerleri daha duraylı hale gelmektedir.

2-Tiyoüre Ve Demir Sülfat İkili Sisteminde Tiyoürenin Bozunması

Bu grupta farklı başlangıç konsantrasyonlarda tiyoüre içeren çözeltilere, değişen konsantrasyonlarda demir sülfat ilave edilerek; taze çözelti, 2 ve 4 saatlik karıştırma deneyleri sonucunda tiyoüre bozunma oranları ile pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Düşük konsantrasyonlarda (0,1M) tiyoüre içeren çözeltilerde, demir sülfat konsantrasyonuna bağlı olarak tiyoüre hızla bozunmakta; yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında bozunma oranı daha az olmaktadır.

Yüksek konsantrasyonlarda (1,0M) tiyoüre içeren çözeltilerde, tiyoüre/demir sülfat molarite oranının "2" den küçük olduğu durumla büyük olduğu durumlarda; tiyoüre iki farklı bozunma karakteristiği göstermektedir.

Yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında (1,0M), tiyoürenin %50 oranında formamidin disülfid formuna bozulduğu tiyoüre/demir sülfat molarite oranının 2 saatlik karıştırma süresi sonunda “4”; 4 saatlik karıştırma sonunda “3” olduğu görülmektedir. Gerek düşük gerekse yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında, çözelti tiyoüre/demir sülfat molarite oranı “1” iken TU bozunumu %100 değerlerine ulaşmaktadır.

3-Tiyoüre, Demir Sülfat Ve Sodyum Sülfid Üçlü Sisteminde Tiyoürenin Bozunması

Başlangıç pH değeri 1,0 ve 2,0 olan tiyoüre/demir sülfat molarite oranı “2” olacak şekilde hazırlanmış çözeltilere farklı oranlarda sodyum sülfid ilave edilerek 2 saatlik sabit karıştırma süresinde deneyler yapılmış; tiyoüre bozunma oranları ile pH ve Eh değişimleri incelenmiştir.

Çözelti içinde sodyum sülfid konsantrasyonu arttıkça tiyoüre bozunumu azalmakta; pH değerleri duraylılıklarını korumaktadır. Tiyoürenin %50 oranında formamidin disülfid formuna bozulduğu durumda tiyoüre/demir sülfat/sodyum sülfid molarite oranı 1,0M tiyoüre için $1/2/3,0 \cdot 10^{-2}$; 0,5M tiyoüre için ise $1/2/4,4 \cdot 10^{-2}$ olarak bulunmuştur..

4-Çözelti Sıcaklığının Tiyoüre Bozunumuna Etkisi

Doğal pH’ da ve farklı sıcaklıklarda (20°C, 30°C, 40°C ve 60°C), tiyoüre/demir sülfat mol oranı “2” olacak şekilde hazırlanmış tiyoürel çözeltilerde, toplam 2 saatlik karıştırma süresince tiyoüre bozundurma deneyleri yapılmış; tiyoüre bozunma oranları ile pH ve Eh değişimleri incelenmiştir.

Çözelti sıcaklığının 40°C’ a kadar olduğu durumlarda tiyoüre bozunması dengeli bir artış göstermekte; 60°C’ lik çözelti sıcaklığında 2 saatlik karıştırma süresince tiyoüre bozunurluğu düşmektedir. Bu durum tiyoürenin önce hızla formamidin disülfid formuna bozulduğu ve ardından da geri dönüşümsüz tiyoüre formuna dönüştüğü şeklinde yorumlanmaktadır. Tiyoüre bozunurluğundaki bu düşüş çözeltideki başlangıç tiyoüre konsantrasyonu artışına bağlı olarak şiddetlenmektedir.

SUMMARY

In this study, the effect of iron sulfate and sodium sulphide, which are commonly used in thiourea leaching, upon the decomposition of thiourea has been studied at different pH and temperature conditions and in an environment free of ore; it has been investigated to find a way of defining the relationship between the concentration and quantities of the reactants used and decomposition rate of thiourea in terms of a mathematical function.

It is being searched for finding solutions against the remarkable extent of environmental pollution which is thought to be caused by the cyanide process used in the enrichment of the valuable metals like gold and silver. Majority of these solutions are focused on the neutralization of cyanide by products of cyanide process, using natural and chemical methods and the rest is utilizing alternative reactants which have less or none pollutive effect upon environment.

Potential advantages of the reactants which are considered to be the alternatives to cyanide are:

1. They have faster solubility kinetics,
2. They are applicable to refractory type ores,
3. They are more selective for gold and silver as compared to cyanide.

Amongst them; Thiourea, Thiocyanate, Thiosulfate and Halogens have been studied and resulting reports were issued. There has also been made various studies on dissolving of gold in Cyanamide, Cyanaform, Malononitrilin type reactants, but no industrial applications were established up today because of the economical point of view.

Thiourea (Thiocarbamite)

With the chemical formula $CS(NH_2)_2$; this is a compound with colorless, rhombic prismatic structure and contains sulfur. It is quite similar with urea in terms of chemical behaviours. It takes place in the group of mercaptans of which chemical reaction points don't change. It's solubility in water is fairly low (14,2 g in 100 g of water at 25°C) and it melts between the temperatures 178 -182°C.

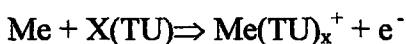
Although thiourea has a carcinogenic effect upon skin exposure, it is claimed to be of less pollutive and toxic effect on environment. It has been in long term use in photography and photocopying industries, production of insecticides, paint and pharmaceutical industries.

Reaction Chemistry and Kinetics

Main advantages of thiourea over cyanide leaching are summarized below:

- Thiourea acts in compliance with the metals like copper and iron dissolved in small amounts in the solution.
- It's toxicity is very low and can be used as a fertilizer.
- The leach kinetics of thiourea is five times greater than that of cyanide.

In an acidic thiourea solution, in the presence of an oxidizing agent, thiourea forms metal complexes with metal ions. The mechanism of the general reaction by which thiourea forms metal complexes with metal ions is given as follows :



In the above equation, "Me" represents the metal and "TU" represents thiourea. This equation can be written for gold as follows:



In the literature, it is given that the ideal gold and silver solubility in thiourea leach is obtained when 50% of thiourea is oxidized into the formamidine disulphide form. In thiourea leaching, where the oxidizing agents like air and oxygen are insufficient, in addition to the naturally existing formamidine disulphide in the system, oxidants like iron sulfate, hydrogen peroxide, ozone and permanganate are also added to the system. In the presence of these oxidants, thiourea undergoes a stepwise oxidation.

The first reversible oxidation product is formamidine disulphide, which is a selective substance for gold and silver. At this stage, the reaction is as follows:



Formamidine disulphide is a very reactive oxidizer itself and it provides sufficient gold solubility in a short time. Formamidine disulphide oxidizes in time and depending on it's potential value, it is converted to irreversible thiourea, elemental sulphur and cyanamide $[\text{CN}(\text{NH}_2)_2]$ forms, thus enhancing the thiourea consumption.

The decomposition of thiourea to the final products is dependent to the composition of solution as well as the potential of oxidants used in high quantities. In order to decrease the excessive oxidation of thiourea to irreversible products and reactant consumption, pH and Eh values of solution should be well controlled. The oxidation of formamidine disulphide is reversible and it is possible to keep the reaction under control by controlling the potential. The oxidation reaction of formamidine disulphide to irreversible products takes place as follows:



It is accepted that, formamidine disulphide is capable of oxidizing gold by itself and it is more effective than the other oxidants. This can be seen in the following equation which is a combination of the equations number (1) and number (2) in which two electrons are transferred at + 0.04 V potential.



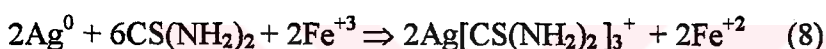
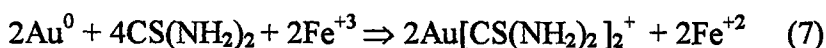
Above equation can be written for silver as follows:



As mentioned above, in addition to the naturally existing formamidine disulphide in the system, oxidants like iron sulfate, hydrogen peroxide, ozone and permanganate are also used in the thiourea leaching. According to the previous studies carried out about these oxidants, $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ ion couple is stated to be the most convenient oxidant with an oxidation potential of +0.77 volt. The oxidation reaction of thiourea with Fe^{+3} is as follows:



It has been given that in the dissolution of gold and silver, in the presence of thiourea and Fe^{+3} ions in the media and at different pH values, 1 mol of thiourea reacts with 1 mol of Fe^{+3} ions in stoichiometric terms.

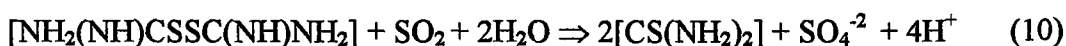


Thiourea leach is limited by two factors depending upon the pH value of the solution:

- when $\text{pH} > 3$, precipitation of ferric ions as $\text{Fe}(\text{OH})_3$,
- when $\text{pH} > 4.3$, fast oxidation of thiourea.

Although thiourea is used in the leaching of refractory type ores containing gold and silver, it may be necessary to use stronger oxidants in order to break sulphide matrix, and usage of thiourea at high concentrations may become necessary.

The decomposition rate of thiourea increases with the potential increases of the system. In order to prevent the thiourea from excessively oxidizing to other products; when sulfur dioxide is introduced to the solution via using sodium sulfite with the purpose of reducing formamidin disulphide which forms after the oxidation of thiourea, ideal leaching condition has been observed to occur with a 1/1 mol ratio. Also, in a similar study, it was shown that at high thiourea concentrations providing low redox potential values was necessary and sulphur dioxide contributes to controlling the potential. The equations of reactions representing the oxidation of Fe^{+3} by sulphur dioxide and inhibition of thiourea decomposition are given as follows:



Experimental studies were carried out in four basic groups:

1. Measurements for Original pH and Eh Values of Leach Reactants

Series of experiments have been conducted for determining pH and Eh values of each reactant individually in a leach environment in which iron sulfate and sodium sulphide were used together with thiourea.

With 1,0 M thiourea and different initial pH values, throughout an agitating period of 2 hours no significant change was observed in pH and Eh values of the solution. In the interval of pH = 1,0 and pH = 2,0; pH values kept their stability and at natural pH, pH values lost their stability.

At different initial iron sulfate concentrations, throughout an agitating period of 2 hours no significant change was observed in pH and Eh values of the solution. As initial iron sulfate concentrations increase, pH values decrease.

At different initial sodium sulphide concentrations, throughout an agitating period of 2 hours, pH and Eh values of the solution change in wide range and as the agitation period increases pH values decrease. As initial sodium sulphide concentrations increase, pH values also increase and pH and Eh values become more stable.

2. Decomposition of Thiourea In The Thiourea and Iron Sulfate Double System

In this group, into the solutions of different initial concentrations of thiourea, iron sulfate of changing concentrations was added and after 2 -4 hours of agitating periods, fresh solution was examined in terms of thiourea decomposition rates and pH and Eh changes. In the solutions containing low concentrations of thiourea (0,1M), thiourea decomposes fastly, depending upon iron sulfate concentrations; at high concentrations of thiourea decomposition rate decreases.

At high concentrations of thiourea containing solutions (1,0 M), thiourea shows two different decomposition characteristics; when molarity ratio of thiourea/iron sulfate is smaller than "2" and the ratio is grater than "2".

At high concentrations of thiourea (1,0 M), when a 50% of thiourea decomposes into formamidine disulphide form, at the end of 2 hour decomposition period thiourea/iron sulfate molarity ratio is observed to be "4" and at the end of 4 hour decomposition period this ratio is "3". At both low and high thiourea concentrations, thiourea decomposition reaches to 100% when thiourea/iron sulfate molarity ratio of the solution is "1".

3. Decomposition of Thiourea In The Thiourea, Iron Sulfate and Sodium Sulphide Triple System

Into the solutions, prepared to have initial pH values 1,0 and 2,0 and thiourea/iron sulfate molarity ratio is "2", different amounts of sodium sulphide was added and solutions were examined at the end of agitating period of 2 hours: thiourea decomposition rates and pH and Eh changes were examined.

As the sodium sulphide concentration of the solution increases, thiourea decomposition rate decreases, pH values keep their consistency.

When thiourea decomposes into formamidine disulphide form at a rate of %50, thiourea / iron sulfate / sodium sulphide molarity ratio for 1,0M thiourea becomes $1/2/3,0 \cdot 10^{-2}$ and for 0,5M thiourea becomes $1/2/4,4 \cdot 10^{-2}$.

4. Effect of Solution Temperature on Thiourea Decomposition

At natural pH and different temperatures (20°C, 30°C, 40°C and 60°C), in the solutions with thiourea/iron sulfate molarity ratio of “2”, thiourea decomposition tests were done throughout an agitating period of 2 hours and thiourea decomposition rates and pH and Eh changes were examined.

At the solution temperatures up to 40°C, thiourea decomposition rate increases gradually; at 60°C of solution temperature, thiourea decomposition rate decreases during the agitation period of 2 hours. This situation is interpreted as the thiourea first fastly decomposes to formamidine disulphide form and then it decomposes to irreversible thiourea form. This decrease in the decomposition rate of thiourea decrease sharply depending on the initial thiourea concentration.



1. GİRİŞ

Altın ve gümüş madenciliği, siyanür kullanımı ve olası çevresel etkileriyle, herhangi bir madencilik çalışmasından daha fazla oranda dikkat çekmektedir. Ancak madencilik de dahil, tüm üretim sektörlerinin bir çevre içinde yapıldığı ve bu çevrenin belirli oranlarda üretim sonuçlarından etkilendiği de bilinmektedir.

Altın, gümüş gibi değerli metallerin zenginleştirilmesinde yaygın olarak kullanılan siyanür prosesinin önemli miktarlarda çevre kirliliğine neden olduğu savına karşılık, çeşitli çözümler araştırılmaktadır. Bu çözümlerin önemli bir kısmı siyanür prosesi sonunda atılan siyanürlü artıkların doğal ve kimyasal yöntemlerle nötralize edilmesi yönünde iken, bir kısmı da çevreye daha az kirlетici etkisi olan veya hiç olmayan alternatif reaktiflerin kullanımı yönünde olmaktadır.

Bu tez kapsamında, cevhersiz ortamda, tiyoürelі çözeltinin bozunma kinetiği araştırılmıştır. Bugüne kadar bir çok çalışmada, cevherli ortamda tiyoüre liçi ile altın ve gümüşün çözünürlüğünün araştırılmış olmasına karşın; tiyoürenin bozunma mekanizması hakkında yeterli çalışmaya rastlanılmamaktadır. Bu çalışmada, kıymetli metallerin tiyoüre ile liçinde yaygın olarak kullanılan demir sülfat ve sodyum sülfatin farklı pH ve sıcaklık koşullarında tiyoürenin bozunması üzerindeki etkileri araştırılmış; kullanılan reaktiflerin konsantrasyon ve miktarları ile tiyoürenin bozunma oranı arasındaki ilişkinin matematiksel bir fonksiyon ile tanımlanabilme olanakları araştırılmıştır.

Dört bölümden oluşan tezin, birinci bölümünde giriş; ikinci bölümünde tiyoüre, tiyoürenin kimyası ve kinetiği, tiyoüre ile ilgili daha önce yapılmış çalışmalar ile siyanüre alternatif diğer reaktifler ile ilgili literatür bilgileri verilmiştir.

Üçüncü bölümde, laboratuvar ölçekli deneysel çalışmalar yer almaktadır. Bu bölümde, belirli tiyoüre konsantrasyonlarında değişen demir sülfat konsantrasyonu ve sodyum sülfid oranlarında deneyler yapılmış; söz konusu reaktiflerin tiyoüre bozunması üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Ayrıca ortamın pH ve sıcaklıkları değiştirilerek bu iki faktörün tiyoüre bozunmasındaki etkileri incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlar yer alırken; beşinci ve son bölümde deney sonuçları irdelenmiştir.



2. TIYOÜRE LİÇİ

2.1. GİRİŞ

Siyanür liçi, altın ve gümüş gibi kıymetli metallerin cevherlerden kazanımında yüzyılı aşkın bir süredir kullanılan bir yöntemdir. Sistem ekonomik ve kolay uygulanır olmasına karşın, siyanürün kirletici ve zehirleyici etkileri gibi dezavantajları vardır. Buna ek olarak refrakter tip altın ve gümüş cevherlerinde siyanür liçi etkin olamamaktadır. Bu dezavantajlarından dolayı siyanüre karşı alternatif reaktiflerin kullanımı gündeme gelmiştir. Çözündürme yöntemlerindeki son gelişmeler, yüksek çözündürme verimi ve düşük maliyet yanında çevre unsurlarını da göz önüne almaktadır. Bu bağlamda siyanüre alternatif olması düşünülen söz konusu reaktiflerin potansiyel avantajlar şunlardır:

- 1-Daha hızlı çözündürme kinetiğine sahip olmaları,
- 2-Refrakter tip cevherlere uygulanabilir olmaları,
- 3-Altın ve gümüş için siyanüre göre daha seçici davranmaları.

Bunların arasında Tiyoüre, Tiyosiyanat, Tiyosülfat, Klorür, İyodür ve Bromür kullanımı konusunda yapılmış pek çok araştırma bulunmaktadır. Söz konusu reaktiflerin temel özellikleri Çizelge 2.1' de verilmektedir [1].

Altının çözülmesinde Siyanamid, Siyanaform, Malononitrilin ile liç sistemleri üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmış ancak bazı avantajları olmasına karşın, günümüzde ekonomik olarak kullanımının mümkün olmadığı görülmüştür [1].

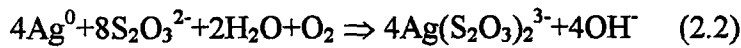
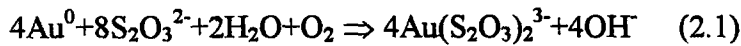
Çizelge 2.1. Siyanüre Alternatif Reaktiflerin Temel Özellikleri

LİÇ REAKTİFİ	KULLANILAN OKSİTLEYİCİ	ÇÖZELTİDEKİ METAL KOMPLEKSİ	OPTİMUM pH
ALKALİN ORTAM			
Siyanid	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	pH>10
Amonyas-Siyanid	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	pH> 7
Organik Nitril	O ₂	Au[CH(CN) ₂] ₂ ⁻	pH>10
Kalsiyum Siyanoform	O ₂	Au[C(CN) ₃] ₂ ⁻	pH>10
NÖTRAL ORTAM			
Tiyosülfat	O ₂	Au(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	pH> 7
Bromosiyanid	Br ₂ ,CN	Au(CN) ₂ ⁻	pH= 7
Bromür	Br ₂	AuBr ₄ ⁻	pH= 7
ASİDİK ORTAM			
Klorür	Cl ₂	AuCl ₄ ⁻	pH< 2
Ferrik Klorür	Fe ³⁺	AuCl ₄ ⁻	pH< 2
Tiyosiyanat	Fe ³⁺ ,H ₂ O ₂	Au(SCN) ₄ ⁻	pH< 2
Tiyöüre	Fe ³⁺ ,H ₂ O ₂	Au[CS(NH ₂) ₂] ₂ ⁺	pH< 2,3>

2.2. SİYANÜRE ALTERNATİF REAKTİFLER

2.2.1. Tiyosülfat [1,2]

1959' da *Kakovski Tyvrin*, altın ve gümüşün tiyosülfat ile çözünmesi üzerine çalışmalar yapmış, redoks reaksiyonlarını ortaya koymuştur:

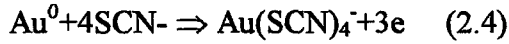
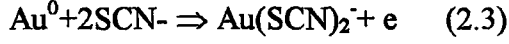


1978'de *Berezowski-Sefton-Gormely*, 1981'de *Kerley*'in çalışmalarında altının çözünme oranının, tiyosülfat miktarı, sıcaklık ve çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmişlerdir. 1981'de *Tozawa-Inui-Umetsu*, altın ve gümüş çözünmesinin tiyosülfat ve bakır konsantrasyonlarına karşı aşırı hassas olduğunu, bakır iyonlarının bu metallerin çözünme oranları üzerinde güçlü bir katalitik etkiye sahip olduğunu bulmuşlardır. 1983'de *Flett-Derry Wilson*, sülfürlü gümüş minerallerinin amonyaklı tiyosülfat liçi üzerine araştırmalar yapmışlar, çözünen gümüş miktarındaki artışın hem tiyosülfat hem de bakır

konsantrasyonlarındaki artışa paralel olduğunu gözlemlemişlerdir. Önceki çalışmalar tiyosülfatın toksik olmadığını ve ucuz bir reaktif olduğunu da ortaya koymaktadır.

2.2.2. Tiyosiyanat [3]

1988'de *Barbosa-Monhemius*; altının, asidik tiyosiyanat çözeltisinde, çözeltinin potansiyeline de bağlı olarak, hem Au(I) hem de Au(III) kompleksleri oluşturarak çözündüğünü belirtmişlerdir:



Altın tiyosiyanat bileşiğinin, kararlılığı çözeltinin potansiyeline bağlıdır ve Fe^{3+} iyonu reaksiyon için en uygun yükseltgendir. Altının çözünme oranı birincil olarak tiyosiyanat konsantrasyonuna, ikincil olarak da Fe^{3+} konsantrasyonuna bağlıdır. Gümüş ise altına karşın tiyosiyanat ile çözünmez bir ürün olarak gümüştiyosiyanatı oluşturmakta ve bu prosesle kazanılamamaktadır.

2.2.3. Klor [1]

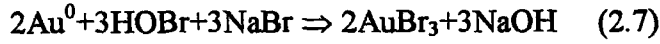
Klorlama 1800'lerden beri bilinmekte olan bir yöntem olup, siyanürasyondan önce, gravite ve amalgamlama ile zenginleştirilemeyen saf altın ve altın içeren sülfürlü cevherlere uygulanmaktaydı. Klor altın-gümüş cevherlerinin liçinde doğrudan kullanılmamış, ancak karbonlu refrakter tip cevherlerin oksitlenmelerinde ön işlem olarak uygulanmıştır. Altın, klor çözeltisinde hem Au(I) hem de Au(III) kompleksleri oluşturarak çözünür.



Altını belli bir oranda çözebilmek için oksidasyon gereklidir ve bu oksidasyon yaklaşık 1.2 Voltun üzerinde gerçekleşir. Bunun için de klor, klorat, ozon gibi kuvvetli oksitleyiciler kullanılır.

2.2.4. Brom [4,5]

1988'de *Sergent*, altının bromla çözünmesini aşağıdaki denklemle ifade etmiştir.



Altının çözündürülmesinde, brom; siyanür ve oksijene göre daha güçlü bir oksidasyon ve çözünme kinetiği gösterir. Bunun yanında, brom; sülfürlü bir çok minerali çözebilme yeteneğine sahiptir. Brom-klor çözeltisi, refrakter tip altın cevherlerinin liçinde ticari olarak kullanılmaktadır. 1989'da *Dadgar-Shin-Galey-Sergent*, kalsine edilmiş refrakter tip altın cevherlerinin bromla liçi ile siyanür liçini karşılaştırmış; bromun siyanüre göre daha hızlı çözme hızına sahip olduğunu ve daha geniş pH aralığında çalışılabildiğini gözlemlemişlerdir. Ancak yüksek oranda tüketilmesi, atomik absorpsiyon ve ICP (Inductive Couple Plazma) analiz yöntemlerine uyumsuzluğu dezavantaj olarak gösterilmektedir.

2.2.5. İyot [1,6]

1985'te *Mc Grew-Murphy*, altının iyot ile liçini bir patentle açıklamışlardır. 1987'de *Jacobson-Murphy*, iyotun gang mineralleri üzerine adsorblanmadığını, bu sayede reaktifin mükemmel bir şekilde geri kazanabildiğini, dolayısıyla prosesin maliyetinin düşük olduğunu belirtmişlerdir. 1988'de *Hiskey-Atluri*, altının iyot çözeltisinde çözülmesini aşağıdaki denklemle açıklamışlardır:



Ancak, bromda olduğu gibi, altının iyot çözeltisi ile liçinin ekonomik olarak uygulanabilirliği de yüksek reaktif maliyeti ve insan sağlığı üzerindeki riskleri nedeniyle kısıtlanmaktadır.

2.2.6. Tiyoüre (Tiyokarbamit) [7,8]

Kimyasal formülü $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ olup; rombik prizmalı, renksiz kristaller halinde kükürtlü bir organik bileşiktir. Kimyasal davranışına bağlı olarak üreye oldukça benzer. Kimyasal tepkime noktası değişmeyen merkaptanlar grubunda yer alır. Su içerisindeki çözünürlüğü oldukça azdır (25°C ' de 100 gr. suda 14.2 gr. çözünür) ve $178 - 182^\circ\text{C}$ arasında erir. Üç değişik yolla elde edilebilmektedir:

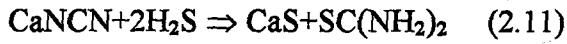
- Wöhler'in üre sentezine benzer olarak, amonyum tiyosiyanatın 140°C-180°C'de ısıtılmasıyla miktarca %25 olacak şekilde;



- Basınç altında amonya (nişadır) varlığında, hidrojen-sülfür ve siyanamidin reaksiyonundan;



- Endüstriyel olarak 150°C-180°C'de kalsiyum siyanamid ve hidrojen sülfürün reaksiyonundan;



Tiyoüre direkt temas halinde kanserojen bir madde olmasına karşın çevreye siyanür kadar kirletici ve zehirleyici bir etkisi olmadığı savunulmaktadır. Fotoğraf ve fotokopi endüstrisinde, böcek ilacı yapımı, boya ve ilaç sanayiinde uzun yıllardır kullanılmaktadır. [4,24]

2.2.6.1. Tiyoüre İle Yapılan Çalışmalar

İlk olarak 1941'de Plaksin-Kozhukova, altın ve gümüşün tiyoüre ile liçi konusunu araştırmışlardır. 1960'lerden beri de metalürjistlerin ilgisini çekmiştir. Tiyoüre ile bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar üç grupta sınıflandırılabilir:

- 1-Tiyoüre liçinin kimyasal ve hidrometalurjik temel esaslarının araştırılması;
- 2-Cevher ve yüksek oranda değerli metal içeren konsantreler üzerinde tiyoüre prosesinin laboratuvar ve pilot tesis denemeleri;
- 3-Küçük ölçekli endüstriyel uygulama çalışmaları.

Tiyoüre liçi hidroklorik, sülfürik ya da nitrik asit ortamlarında değişik oksitleyiciler kullanılarak yapılmaktadır. 1964'te Preisler-Berger, 1965'te Pashchenko-Songina-Kargin, formamidin disülfitle; 1968'de Plaksin-Kozhukova, 1976'da Groenewald, hidrojen peroksitle; yine 1968'de Plaksin-Kozhukova, sodyum peroksitle; 1976'da Groenewald, çözünmüş oksijenle; 1964'te Preisler-Berger, 1965'te Pashchenko-Songina-Kargin, 1968'de Tatra, 1980 'de Chen-Lung-Wan, 1984'te Filmer-Lawrence-Hoffman, demir (III)'le; 1976'da Chatyan, 1984'te Gabra, 1986'da

Huyhua-Gundiler, ozonla; 1987'de *Michaelis*, manganez dioksitle ve 1986'da *Huyhua-Gundiler*, potasyum permanganatla çeşitli çalışmalar yapmışlardır. [1,9,11,15]

1968'de *Lodeischikov-Palchenko-Bryantseva*; altının hidroklorik ve sülfürik asit ortamlarında aynı oranlarda çözündüğünü; nitrik asitin ise prosesi yavaşlattığını rapor etmişlerdir. Yine 1968'te *Lodeischikov-Palchenko-Bryantseva*; 4 gr/l tiyoüre, 5 gr/l sülfürik asit ve 3 gr/l ferrik sülfat içeren bir çözeltide 8 saatlik liç sonunda %92-%98 altın kazanma verimine ulaşmışlardır. [1]

Groenewald; sülfürik asit ortamında altının tiyoüre çözeltisinde çözünmesini formamidin disülfid, hidrojen peroksit ve çözünmüş oksijen ilavesi ile değerlendirmiş; benzer sonuçlar elde etmiştir. [1,9,10]

1980'de *Chen-Lung-Wan*; altın ve gümüşün tiyoüre çözeltisinde çözünürlüğünün siyanür çözeltisindekine göre 10 kat daha hızlı olduğunu söylemişlerdir. Benzer olarak, 1984'te *Hiskey*; asit ortamda yükseltgen olarak Fe (III) kullanarak tiyoüre liçinde yüksek oranda altının çözündüğünü rapor etmiştir. [11,12]

1981'de *Bodson*; 25 gr/ton altın içeren piritik malzemeden altın kazanımında iki basamaklı bir proses tarif etmiştir. Bu proseste altın, asidik ortamda 4 saatlik tiyoüre liçi sonunda %99 verimle kazanılmıştır. [1]

1982'de *Pyper ve Hendrix*; bünyesinde altın adsorblayıcı olarak bilinen doğal karbon içeren, disemine yapı ve arsenik içeriği yüksek, altın cevherleri üzerinde tiyoüre liçi uygulamışlardır. Ancak ulaştıkları %80-%85'lik altın çözünme verimleri ile siyanüre karşı önemli bir avantaj elde edememişlerdir. [13]

1982'de *Wen*; karbonatlı-killi altın cevherinden flotasyonla elde edilen konsantrelerin 680°C'de kavrulması sonrasında, asidik ortamda tiyoüre liçi ile %98 altın kazanma verimine ulaşmıştır. [14]

1984'te *Gabra*; asit ortamda pirit konsantresinden tiyoüre liçinin kinetiği üzerine araştırma yapmış; altın çözünürlüğünün Fe (III) ve sülfürik asit konsantrasyonlarına oranla düzensiz olduğunu bulmuştur. [15]

1984'te *Schulze*; liç çözeltisine SO₂ ilavesiyle tiyoürenin bozunmasını etkili bir şekilde azaltan bir yöntem tarif etmiştir. Bu çalışmaya göre; çözeltinin SO₂ içermesi

durumunda tiyoüre ve ilk bozunma ürünü arasındaki redoks potansiyeli kontrol edilebilmektedir. [16]

1984'te *Hiskey*, sülfür konsantreleri ve otoklav liçi artıklarının asit ortamında tiyoüre çözeltisi içinde çözünme karakteristiğini incelemiştir. 0.1M tiyoüre, 0.5M sülfürik asit ve 0.5M Fe (III) içeren çözelti ile 4 saatlik liç sonunda %83 altın ve %75 gümüş çözünme verimlerine ulaştığını söylemiştir. [12]

1984'te *Bilston-La Brooy-Woodcock*, 6.1 gr/ton altın ve 5.2 gr/ton gümüş içeren oksitli altın cevherleri ile yaptıkları tiyoüre liçi deneylerinde pH, redoks potansiyeli, tiyoüre konsantrasyonunu kontrol ederek yaptıkları çalışmalarında; tiyoüre konsantrasyonunu veya redoks potansiyelini arttırmanın altın ve gümüş çözünürlüğünü arttıracağını, ancak tiyoüre tüketimini de arttıracağını ortaya koymuşlardır. [17]

1986'da *Sandberg-Huitat*, kompleks kurşun-çinko cevherlerinden altın ve gümüş kazanımı için önerdikleri bir proseste, gümüş klorür ve altın içeren kurşun klorürlü artıklardan tiyoüre liçi ile altın ve gümüşün kazanımını incelemişlerdir. [18]

1988'de *Zegarra-Huyhua-Gundiler*, doğrudan siyanürasyon uygulanamayan mangan-gümüş cevherinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüşün çözünme verimlerini araştırmışlar; %90 altın ve %50 gümüş çözünme verimlerine ulaşmışlardır. [19]

1988'de *Deschenes-Ghali*, altın içeren kalkopirit konsantrelerinin tiyoüre ile liçini araştırmışlardır. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullandıkları liç ortamında pülp sıcaklığını 25°C'de, pH' yı 2' nin altında tutarak %99.5 altın ve %85.4 gümüş çözünme verimlerine ulaşmışlardır. [20]

1988'de *Deschenes-Ghali*, kalkopirite sülfürik asit ile ön liç uygulamış ve daha iyi gümüş çözünürlüğü elde etmişler; ancak, bu ön çözündürmenin altın kaybını arttırdığı gibi fazladan asit tüketimine neden olduğunu belirtmişlerdir. [20]

1989'da *Mc Innes-Sparrow-Woodcock*, okside olmuş altın-bakır cevherinden tiyoüre liçi ile altını kazanmaya çalışmışlardır. Asit ön liçi ile bakırı uzaklaştırdıktan sonra 2 saatlik liç sonunda 25 kg/ton tiyoüre tüketimi ile %90 altın çözünürlüğüne ulaşmışlardır. [21]

1989'da *Staden-Laxen*, Güney Afrika-Rand Leases altın madeninde tiyoüre ile iki test noktasında yerinde liç uygulamışlardır. [1]

1990'da Pesic-Seal; döner disk tekniği ile sülfürik asit, ferrik sülfat ve tiyoüre konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gümüşün tiyoüre ile çözünmesine üzerine çalışmalar yapmışlardır. [22]

1991'de Kenna-Moritz; bakteri liçi ile kazanılmış pirit konsantresinden tiyoüre liçi ile altının çözündürüldüğü çalışmalarında %89-%94 verimle altın kazanılırken, siyanürasyon ile kıyaslanabilecek tiyoüre tüketimi bulmuşlardır. [23]

1991'de Bruckard-Sparrow-Woodcock; çözülebilen demiri uzaklaştırmak ve sodyum sülfat ilavesiyle çözünmüş bir miktar demir (III) ve demir (II)'yi uzaklaştırmak için okside olmuş basınç ürününün sulu çözeltiyle yıkanmasının, tiyoüre tüketimi üzerine etkilerini araştırmışlardır. [24]

1992'de Zhu; tiyoüre ile ferrik iyonu arasındaki redoks tepkimesi ve sülfürlü cevherlerin çözünme mekanizmasındaki katalizör etkilerini araştırmıştır. [25]

1992'de Açma-Bor-Wuth; Türkiye-Gümüşköy pasa cevherinden asidik tiyoüre liçi ile gümüşün kazanılmasını araştırmış, %98 çözünme verimine ulaşmışlardır. [26]

1995'de Arslan, F. ve arkadaşları; Kütahya Gümüşköy silifiye tüf cevherlerinden gümüşün tiyoüre ile kazanılma olanaklarını araştırmışlardır. En yüksek Ag kazanma verimine 20g/l TU ve 0,425 g/l demirsülfat konsantrasyonlarında 40°C sıcaklık, 0,074 mm partikül boyu ve 8 saatlik çözündürme sonucunda ulaşmışlardır. 8 saatlik çözündürme sonunda %48 olan verimin, 24 saatlik çözündürme sonunda %85'e çıktığını ve 8 saatlik çözündürme sonucunda tiyoüre tüketiminin 176 kg/t olduğunu bulmuşlardır. [27]

1995'de Yüce ,A., E., Küre altın içeren piritli bakır cevherinden altının çözünürlüğünü incelemiştir. Çözünen bakırın ayrılmasından sonra ve doğrudan tiyoüre ile altın kazanımının incelendiği çalışmada %58-%83 arasında altın çözünürlüğü elde edilmiş ancak 35-55 kg/ton mertebelerinde tiyoüre tüketimleri hesaplanmıştır. [8]

1996'da Tükel, Ç. ve arkadaşları; Ovacık yöresi altın ve gümüş içeren cevherlerinden, tiyoüre ile Au ve Ag kazanımını incelemişlerdir. Optimum çözündürme koşullarının 38 mikron partikül boyutu, %20 katı/sıvı oranı, pH=1,0, 4 g/l TU ve 6 g/l demir sülfat konsantrasyonlarında sağlandığını bulmuşlardır. Bu koşullarda altının %92,86' sı ve gümüşün de %31' i kazanılmış; 8,21 kg/t tiyoüre tüketilmiştir. [28]

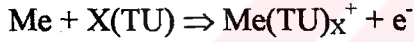
1998' de Bakay, B. ; Artvin Cerratepe yöresi altın ve gümüş içeren cevherlerinde, tiyoüre ile Au ve Ag kazanımını incelemiştir. Optimum çözündürme koşullarının 1/10 katı-sıvı oranı, pH=1,5, 25°C sıcaklık, 7,6 g/l TU ve 1 g/l demir sülfat konsantrasyonlarında sağlandığını bulmuştur. Bu koşullarda gümüşün en çok %20,23' ü çözeltiye alınabilmiş; siyanürasyonun bu cevher için daha uygun olduğunu ortaya koymuştur. [29]

2.2.6.2. Reaksiyon Kimyası Ve Kinetiği

Tiyoürenin siyanür liğine karşı sahip olduğu başlıca avantajlar aşağıda özetlenmektedir [1]:

- Tiyoüre; çözelti içinde az miktarlardaki çözünmüş bakır, demir gibi metallerle de uyumlu davranış gösterir.
- Tiyoürenin nihai bozunma ürünleri elementel sülfür ve siyanamid olduğundan çok az toksiktir ve gübre olarak kullanılabilir.
- Tiyoürenin liç kinetiği siyanürasyona göre beş kat daha hızlıdır.

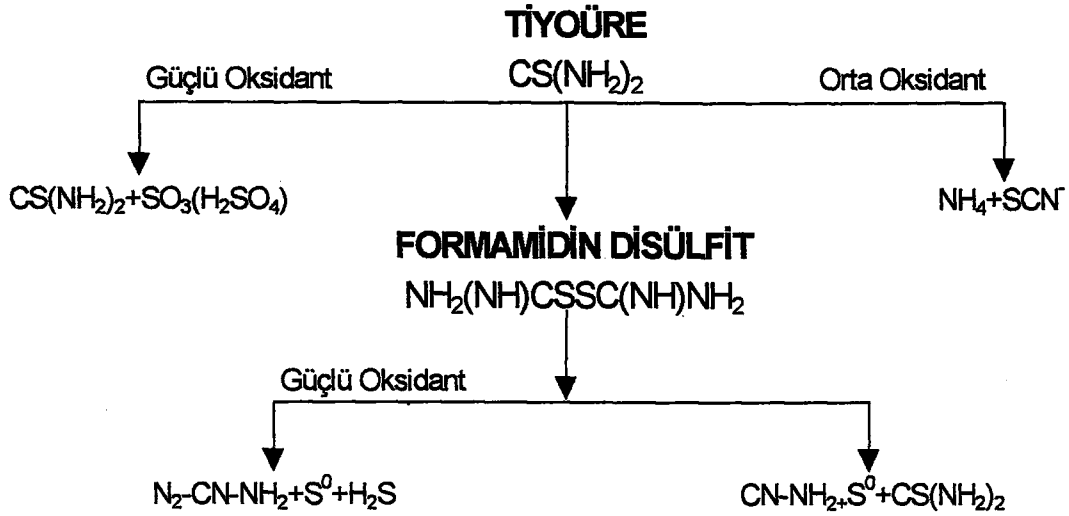
Asidik tiyoüre çözeltisinde, tiyoüre ortamda bulunacak bir oksitleyici reaktifin eşliğinde, metal iyonları ile metal kompleksleri oluşturur. Aşağıda tiyoürenin metal iyonları ile kompleks oluşturduğu genel reaksiyon mekanizması verilmiştir;



Yukarıdaki denklemde “Me” metali, “Tu” ise tiyoüreyi ifade etmektedir. Bu denklem altın için şöyle yazılabilir:



Hava ve oksijen gibi yeterli oksitleyicilerin bulunmadığı tiyoüre liğinde, sistem içinde doğal olarak bulunacak olan formamidin disülfid dışında, ayrıca, demir sülfat, hidrojen peroksit, ozon, permanganat gibi oksitleyiciler de sisteme ilave edilmektedir. Bu oksitleyicilerin varlığıyla tiyoüre birkaç basamakta oksidasyona uğramaktadır [1]. Tiyoürenin oksidasyon ürünleri Şekil 2.1' de gösterilmektedir:



Şekil 2.1. Tiyoürenin Oksidasyon Ürünleri

İlk geri dönüşümlü oksidasyon ürünü de altın ve gümüş için seçici bir ürün olan formamidin disülfittir [1]. Bu aşamada reaksiyon aşağıdaki gibidir;

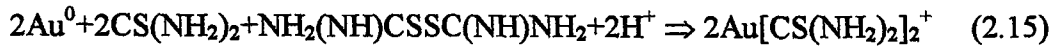


Formamidin disülfit kendi içinde çok aktif bir yükseltgen olup kısa süre içinde yeterli altın çözünürlüğünü sağlayabilir. Formamidin disülfit zamanla oksitlenerek, potansiyel değerine bağlı olarak, geri dönüşümsüz tiyoüre, elementel sülfür ve siyanamid [CN(NH₂)₂] formlarına dönüşmekte böylece tiyoüre tüketimini arttırmaktadır [10].

Tiyoürenin nihai ürünlere bozunması, çözeltinin kompozisyonuna olduğu kadar yüksek oranlarda kullanılan oksitleyicinin potansiyeline de bağlıdır. Tiyoürenin geri dönüşümsüz ürünlere aşırı oksidasyonu ve reaktif tüketimini azaltmak için çözelti içinde pH ve Eh değerlerinin dikkatli kontrolü gerekir. Formamidin disülfitin oksidasyonu dönüşümlüdür ve potansiyeli kontrol ederek reaksiyonu kontrol altında tutmak mümkündür [1]. Formamidin disülfitin geri dönüşümsüz ürünlere oksidasyonu reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşir:



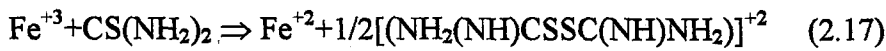
Formamidin disülfitin, kendisinin de, tiyoüre çözeltisinde altını tek başına oksitleyebilecek kapasitede olduğu ve diğer oksitleyicilerden daha etkili olduğu kabul edilmektedir. Zira 2.12 ile 2.13 nolu eşitliklerin kombinasyonu iki elektron transferi için +0.04 V potansiyelinde aşağıdaki önerilen eşitliği vermektedir.



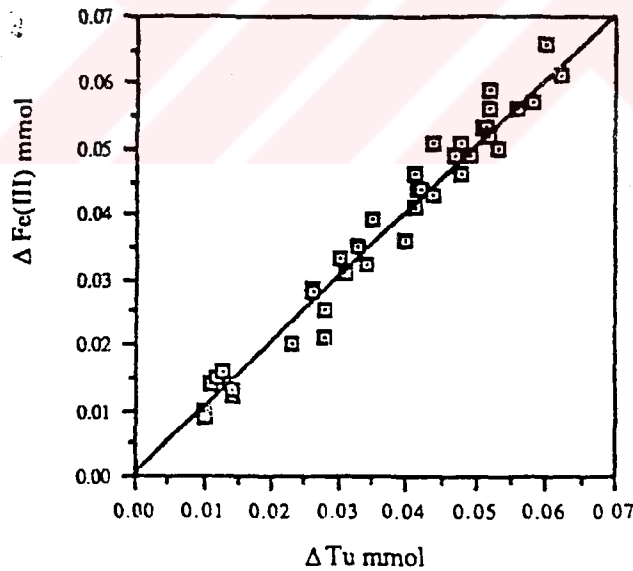
Yukarıdaki eşitlik gümüş için şöyle yazılabilir:



Tiyoüre liçinde, sistem içinde doğal olarak bulunacak olan formamidin disülfid dışında, ayrıca, demir sülfat, hidrojen peroksit, ozon, permanganat gibi oksitleyicilerin de kullanıldığı yukarıda belirtilmişti. Bu oksitleyicilerle ilgili olarak daha önce yapılmış olan çalışmalara göre $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ iyon çiftinin +0.77 voltluk oksidasyon potansiyeli ile en uygun oksitleyici olduğu ifade edilmektedir [1]. Tiyoürenin Fe^{+3} iyonu ile oksitlenmesini gösteren reaksiyon aşağıdaki gibidir [23]:

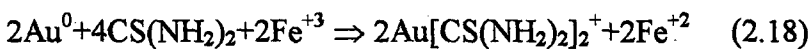


Altın ve gümüşün tiyoüre ile çözünürlüğünde; ortamdaki tiyoüre ve Fe^{+3} iyonları varlığında, değişik pH değerlerinde stokiometrik olarak bir mol tiyoüre ile bir mol Fe^{+3} iyonunun reaksiyona girdiği ifade edilmiştir [25]. Reaksiyon stokiometrisi Şekil 2.2' de verilmektedir.



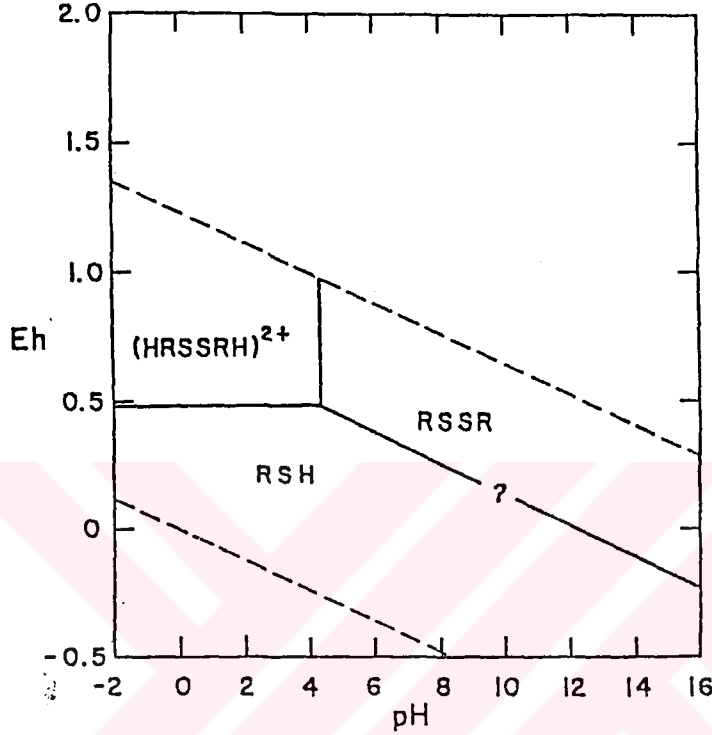
Şekil 2.2. 1,0M Tiyoüre İle 1,0M Fe^{+3} İyonunun Reaksiyonu

Altın ve gümüşün çözünme eşitlikleri ise aşağıdaki gibidir[23]:



Tiyoüre liç sisteminin termodinamiğini açıklayan tiyoüre-su sistemine ait Eh-pH denge (Pourbaix) diyagramı Şekil 2.3' te verilmektedir. Tiyoüre liçi çözeltinin pH' ına bağlı olarak iki etkenle sınırlanmaktadır [8]:

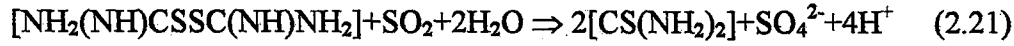
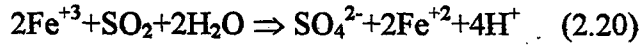
- pH>3 olduğu durumda ferrik demir iyonlarının $\text{Fe}(\text{OH})_3$ halinde çökmesi,
- pH>4.3 olduğu durumda tiyoürenin hızlı bir şekilde okside olması.



Şekil 2.3. TU-H₂O Sistemine Ait Eh-pH Denge Diyagramı

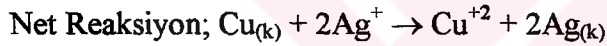
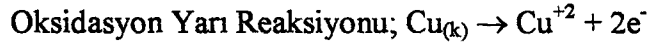
Altın ve gümüş içeren refrakter tip cevherlerin liçinde tiyoüre kullanılmakla beraber, sülfid matriksini kırmak için daha güçlü oksitleyicilerin kullanılması gerekli olabilmekte ve yüksek konsantrasyonlarda tiyoüre kullanımını gerektirmektedir [12].

Tiyoürenin bozunması, sistemin, potansiyel artışı ile hızlanmaktadır. Tiyoürenin başka ürünlere fazladan oksidasyonunu önlemek amacıyla; tiyoürenin oksidasyonu sonrasında oluşan formamidin disülfidin redüksiyonu için, çözeltiye, sodyum sülfid kullanılarak kükürt dioksit verilmesi durumunda, tiyoüre/formamidin disülfid mol oranının 1/1 olması ile ideal liç koşulunun sağlandığı görülmüştür [16]. Ayrıca benzer bir çalışmada, yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında düşük redoks potansiyel değerlerinin sağlanması gerektiği; kükürt dioksitin potansiyeli kontrol etmeye yardımcı olduğu ortaya konmuştur [17]. Aşağıda kükürt dioksitin Fe^{+3} iyonunu yükseltgemesi ve tiyoüre bozunmasını engelleyen reaksiyonlar verilmektedir: [23]

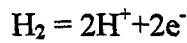


2.3. Oksidasyon-Redüksiyon Potansiyeli (ORP) [30,31]

Bir çok kimyasal reaksiyonda bir maddeden diğerine elektron transferi meydana gelir. Elektron alış-verişi şeklinde gerçekleşen bu reaksiyonlar, redoks (oksidasyon-redüksiyon) reaksiyonları olarak tanımlanırlar. Bir redoks reaksiyonu iki “yarı reaksiyon”dan oluşur. Bunlar “oksidasyon yarı reaksiyonu” ve “redüksiyon yarı reaksiyonu” olup bu reaksiyonlar mutlaka birlikte oluşurlar. Yarı reaksiyonlarda elektron alan indirgenerek oksitleyici adını alırken, elektron veren oksitlenerek indirgeyici adını alır. Aşağıda bir redoks reaksiyonu verilmektedir;



Bir yarı reaksiyonun potansiyeli keyfi bir standartta kesin olarak belirlenemez, çünkü bir yarı reaksiyon hiç bir zaman tek başına oluşamaz. Bu nedenle bir yarı reaksiyonun elektrot potansiyeli, potansiyeli “0” olarak kabul edilen bir yarı reaksiyon referans alınarak belirlenir. Referans yarı reaksiyon olarak da oda sıcaklığı koşullarında, potansiyeli $E_0=0,0000$ V olan;



reaksiyonu kabul edilmiştir. Bir yarı reaksiyonun referans elektroda (hidrojen) göre belirlenmiş elektrot potansiyeline “standart elektrot potansiyeli” adı verilir, bu değer ise indirgenme yönündeki potansiyeldir. Çizelge 2.2’ de bazı yarı reaksiyonların standart potansiyelleri verilmektedir.

Çizelge 2.2. Standart Oksidasyon Potansiyelleri

Elektrot Reaksiyonu	Standart Potansiyel (E_0)
$\text{Na} \Rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	+2,71
$\text{H}_2 \Rightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	0,0000
Ag-AgCl Elektrot, 4N KCl	-0,199
Kalomel Elektrot, Doygun KCl	-0,244
$2\text{Cl}^- \Rightarrow \text{Cl}_2 + \text{e}^-$	-1,35

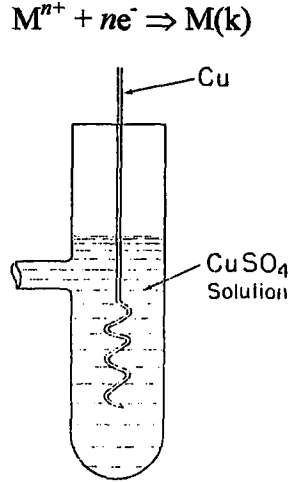
ORP hem oksidasyonu hem de redüksiyonu içeren reaksiyonların karakteristiğidir. ORP; her bir yarı reaksiyon için standard potansiyel (E_0), bağıl iyon konsantrasyonu, sıcaklık ve elektron transferlerinin bir fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. ORP ölçümlerinde kullanılan cihazlar, pH ölçümlerinde kullanılan cihazlara benzemektedir. Referans elektrotlar aynı olabilirken cam pH elektrodun yerini sıcaklık ayarı gerektirmeyen bir asal-metal elektrot alır. ORP ölçümlerine pH ölçümleri kadar sık başvurulmamasına karşın, bazı uygulamalarda gerekli ve yararlı olmaktadır. ORP ölçümlerinin uygulandığı alanlardan bazıları şunlardır.

- Siyanür ve krom atıklarının oksidasyonu,
- Pülp berraklaştırılması,
- Beyazlatıcı (çamaşır suyu) imalatı,
- Su kirliliği ile ilgili uygulamalar,
- Krom atıklarının indirgenmesi

Bir asal metal elektrot, iyi karışmış oksidasyon-redüksiyon sisteminde, çözeltideki redoks dengesinin yönüne bağlı olarak elektronların elektro kimyasal potansiyellerini ölçmek için kullanılır. Metal; elektronları iter ya da çeker. Kullanılan metalin yeteri kadar asal olmasının dışında önemi olmamakla beraber, platin ve altın elektrodlar en çok kullanılan ORP elektodlarıdır. Elektrotlar çalışma şekillerine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılırlar:

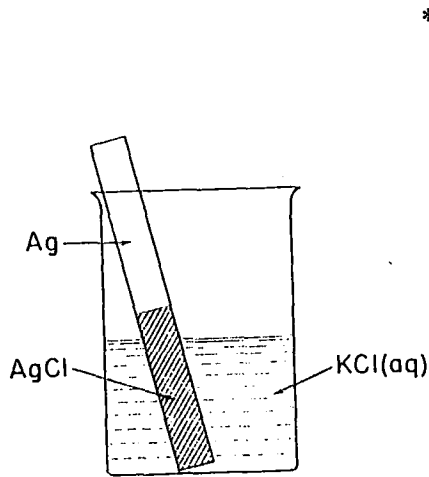
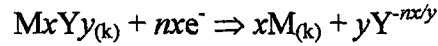
- *Metal-Metal İyonu Elektrotlar:* Bu tip elektrotlarda; bir metal elektrot çözeltide kendi iyonları ile tersinir olan bir reaksiyon verir. Bu elektrodun potansiyeli çözeltideki katyonun konsantrasyonuna bağlıdır. Bu nedenle gümüş-gümüş iyonu, bakır-küprük iyonu vb. çok uygun yarı hücre reaksiyonları verir. IA, IIA grubu aktif metaller ve çinko gibi asidik çözelti içindeki metaller stabil yarı

hücre oluşturamazlar. Şekil 2.4’ te bir bakır-bakır sülfat yarı hücresi gösterilmektedir. Genel yarı reaksiyonun oluşumu ise aşağıdaki gibidir;

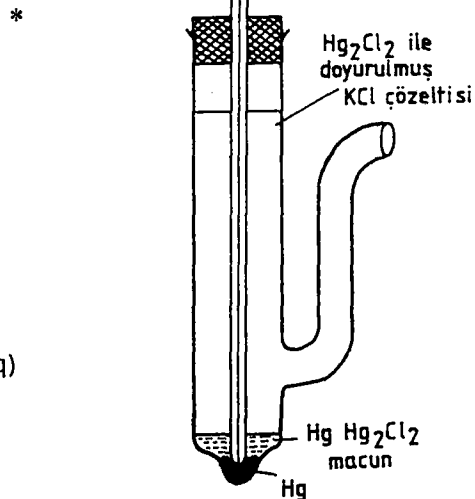


Şekil 2.4. Bakır-Bakır Sülfat Yarı Hücresi

- *Metal-Metal Tuzu Elektrotlar:* Bu tip elektrotlar da “metal-metal iyonu” elektrotlara benzerler. “Metal-metal tuzu” elektrotlarda, bir metal elektrot, bu metalin az çözünen bir tuzu ile kaplanmıştır. Metal tuzu ile kaplı elektrodun daldırıldığı elektrolit ise bu az çözünen tuza doymun olup; bu tuzun anyonuna sahip çok çözünen bir tuzu da içerir. Bu elektrotlar hem anyon hem de katyona göre tersinirdir. Kalomel elektrot, gümüş-gümüş klorür elektrot bu gruba giren elektrot tipleridir. Şekil 2.5’ te bir gümüş-gümüş klorür yarı hücresi ve 2.6’ da ise bir kalomel elektrot gösterilmektedir. Genel yarı hücre reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir;

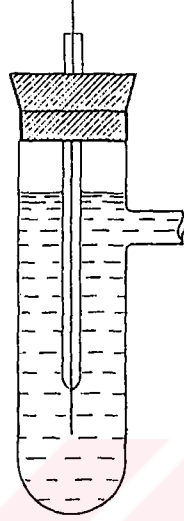
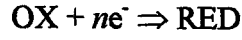


Şekil 2.5. Ag-AgCl Yarı Hücresi



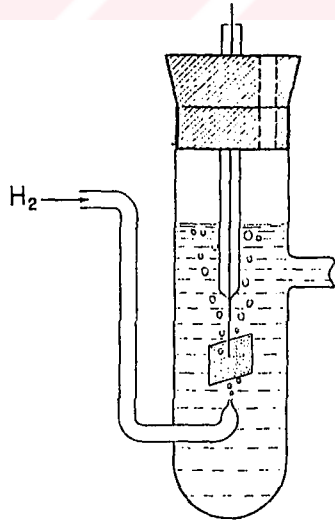
Şekil 2.6. Kalomel Elektrot

- **Redoks Elektrotları:** Bu tip elektrotlar çözelti ile ne anyon ne de katyon alış-verişi yaparlar. Bunlar sadece elektron alış-verişini sağlarlar. Platin elektrotlar, bu gruba dahil elektrotlardır. Şekil 2.7’ de bir redoks yarı hücresi görülmektedir. Genel yarı hücre reaksiyonu ise aşağıdaki gibidir;



Şekil 2.7. Redoks Yarı Hücresi

- **Gaz Elektrotlar:** İnert bir iletken üzerinde doymuş gazların oluşturduğu elektrotlar olup; bunlara “gaz elektrotlar” adı verilir. Hidrojen elektrot, bu gruba dahil elektrottur. Şekil 2.8’ de bir hidrojen yarı hücresi verilmektedir.



Şekil 2.8. Hidrojen Yarı Hücresi

Ölçülen gerçek potansiyel, asal metal elektrot ile referans elektrodu arasındaki farktır. Şu ana kadar bahsedilen potansiyellerin hepsi hidrojen elektrodu baz alınarak

açıklanmıştır ve “Eh” olarak ifade edilmektedir. Üretici firmalar ORP ölçümü için gümüş-gümüş klorür ve kalomel elektrod üretmektedirler. Ölçülen ORP;

$$\text{ORP} = E_h - E_0 (\text{referans})$$

eşitliği ile ifade edilir. Literatürde, standart klorür çözeltisinin, gümüş-gümüş klorür referans elektrodu kullanılarak sudaki ORP ölçümü; aşağıdaki gibi verilmektedir;

$$\text{ORP} = E_h(\text{klorür}) - E_0 (\text{referans})$$

$$\text{ORP} = -1,35 - (-0,199)$$

$$\text{ORP} = -1,151 \text{ V (Amerika)}$$

$$\text{ORP} = +1,151 \text{ V (Avrupa)}$$

“Eh” ise Nernst eşitliğinden hesaplanabilir.

$$E_h = E_0 - (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln [\text{OX}]/[\text{RED}] \text{ (Nernst Eşitliği)}$$

[OX]/[RED] eşitliği bir “k” katsayısı ile ifade edilerek; “Nernst Eşitliği” aşağıda verildiği şekilde tanımlanır;

$$E_h = E_0 - (R \cdot T / n \cdot F) \cdot \ln k \text{ (Nernst Eşitliği)}$$

Bu eşitlikte;

R= Gaz Sabiti

T= Mutlak Sıcaklık

F= Faraday Sabiti

[OX]= Oksitlenmiş Madde Konsantrasyonu

[RED]= Redüklenmiş (indirgenmiş) Madde Konsantrasyonu

k= Denge Sabiti

olarak tanımlanmaktadır.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. GİRİŞ

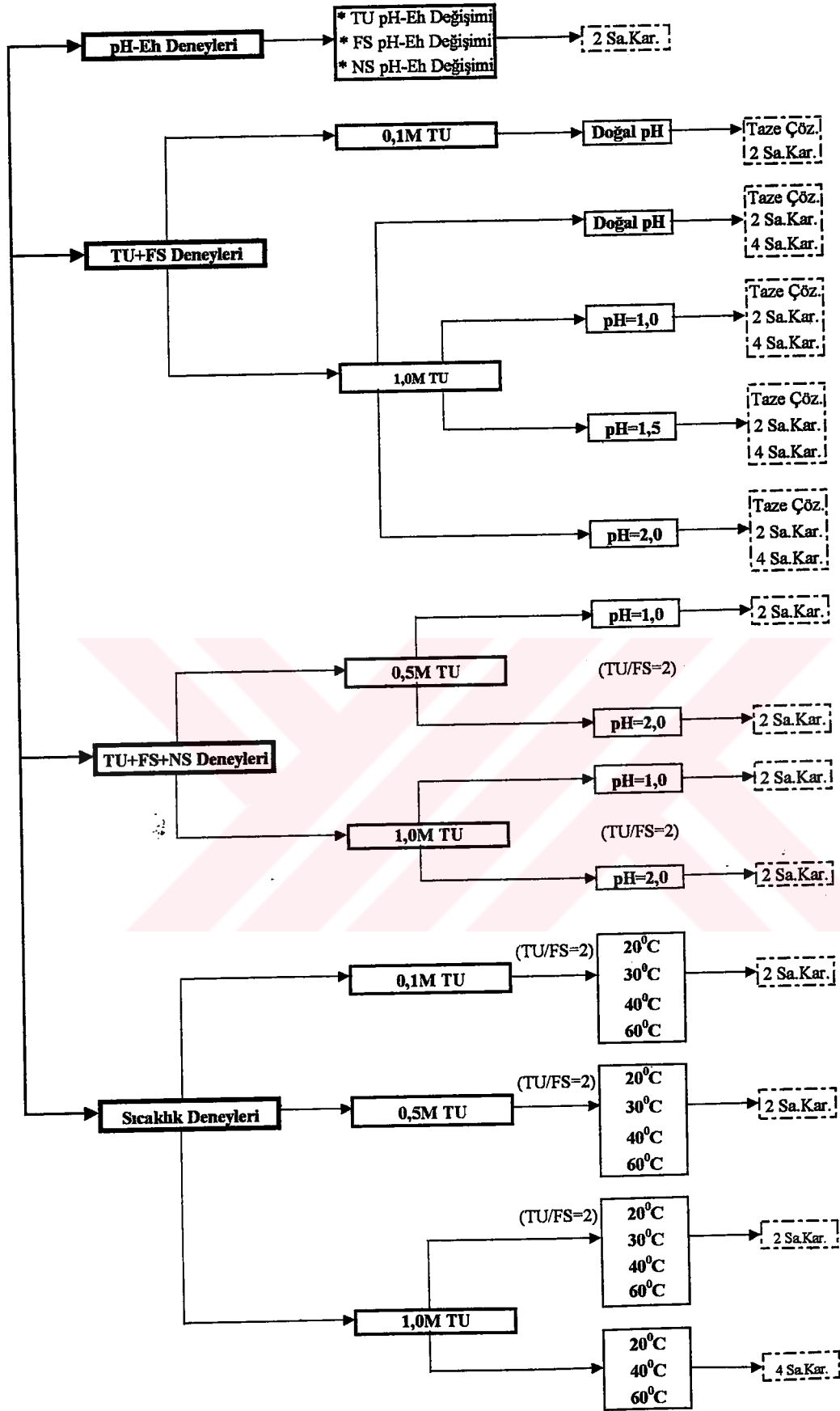
Tiyoüre liçinin siyanür liçine göre avantajları, tiyoürenin reaksiyon kimyası ve kinetiği ve geçmiş yıllarda konu ile ilgili yapılmış olan çalışmalar önceki bölümde detaylı olarak verilmiştir. Literatürde tiyoürenin siyanüre göre en önemli dezavantajı kolay bozunması ve geri kazanımının mümkün olmaması olarak ifade edilmektedir. Ancak bu çalışmaların çoğu cevherli ortamlarda yapılmış olup, cevhersiz ortamda tiyoürenin; çözelti içinde bulunan diğer reaktiflerle reaksiyonu ve bozunma davranışı hakkında yeterli çalışma bulunmamaktadır.

Bu noktadan hareketle, tez çalışması kapsamında literatürde verilen tiyoüre liçi parametrelerinden de yararlanılarak, tiyoürenin bozunma mekanizması araştırılmıştır. Deney sistematliğini gösteren deney akım şeması Şekil 3.1’de verilmektedir.

3.2. DENEYLERDE KULLANILAN MALZEME VE DÜZENEKLER

Deneylerde karıştırılmalı beher düzeneği kullanılmıştır. Karıştırma Framo-Geratetechnik marka M21/1 manyetik ve LR20 mekanik tipi karıştırıcıları kullanılarak yapılmıştır. Karıştırma hızı 700 devir/dakika olarak alınmıştır. Sıcaklığa bağlı olarak yapılan deneylerde sıcaklığı sabitlemek amacıyla termocouple kullanılmıştır. Karıştırma deneyleri sonunda çözeltilerdeki tiyoüre konsantrasyonu potasyum iyodat titrasyonu ile saptanmıştır. ORP ölçümleri gümüş-gümüş klorür elektrot kullanılarak yapılmış; değerler standart hidrojen elektrot referans değeri cinsinden ifade edilmiştir.

Deneylerde kimyasal saflıkta tiyoüre $[CS(NH_2)_2]$, demir sülfat $[Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O]$, sodyum sülfid (Na_2SO_3), potasyum iyodat (KIO_3), nişasta ve sülfürik asit (H_2SO_4) kullanılmıştır.



TU: Tiyoüre
FS: Demir Sülfat
NS: Sodyum Sülfat

Şekil 3.1. Deney Akım Şeması

3.3. TİYOÜRE BOZUNDURMA DENEYLERİ

3.3.1. Liç Reaktiflerinin Orijinal pH Ve Eh Değerleri

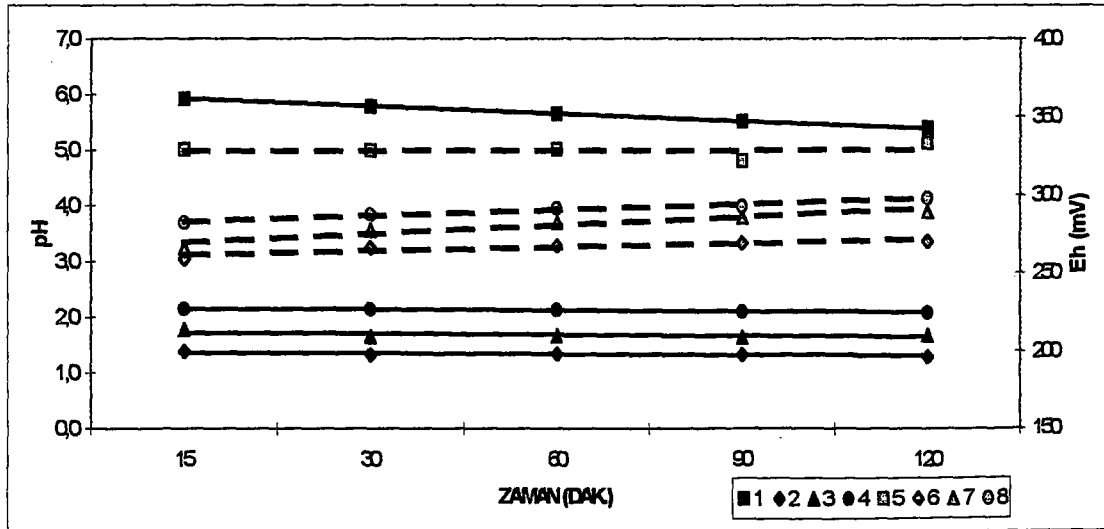
Tiyoürenin, demir sülfat ve sodyum sülfid ile birlikte kullanıldığı liç ortamında her bir reaktifin bireysel olarak pH ve Eh değerlerinin araştırıldığı seri deneyler yapılmıştır. Belirli bir. pH' daki tiyoüre başlangıç çözeltisi; katı tiyoürenin pH' sı önceden ayarlanmış saf su içerisinde çözündürülmesi ile hazırlanmıştır.

3.3.1.1. Tiyoürenin pH ve Eh Değişimi

1,0M tiyoüre konsantrasyonunda doğal pH ve pH=1,0-1,5-2,0 değerlerinde, toplam 2 saatlik karıştırma süresince çözeltinin pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.1'de; zamana bağlı olarak pH ve Eh değişimi ise Şekil 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı Sürelerde Tiyoüre Çözeltisinde pH Değişimine Bağlı Eh Değişimi

2 SAAT KARIŞTIRILMIŞ	DOĞAL pH		pH=1,0		pH=1,5		pH=2,0	
TU = 1,0 M Zaman (Dak.)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	PH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
15	5,9	329	1,4	259	1,8	266	2,2	282
30	5,8	328	1,3	266	1,7	277	2,1	287
60	5,7	329	1,3	267	1,7	282	2,1	291
90	5,5	322	1,3	269	1,6	286	2,1	293
120	5,4	333	1,3	270	1,7	289	2,1	298



Şekil 3.2. 1,0M Tiyoürenin Zamana Bağlı Olarak pH-Eh Değişimi

[1) pH-Doğal pH 2) pH-pH=1,0; 3) pH-pH=1,5; 4) pH-pH=2,0; 5) Eh-Doğal pH 6) Eh-pH=1,0; 7) Eh-pH=1,5; 8) Eh-pH=2,0]

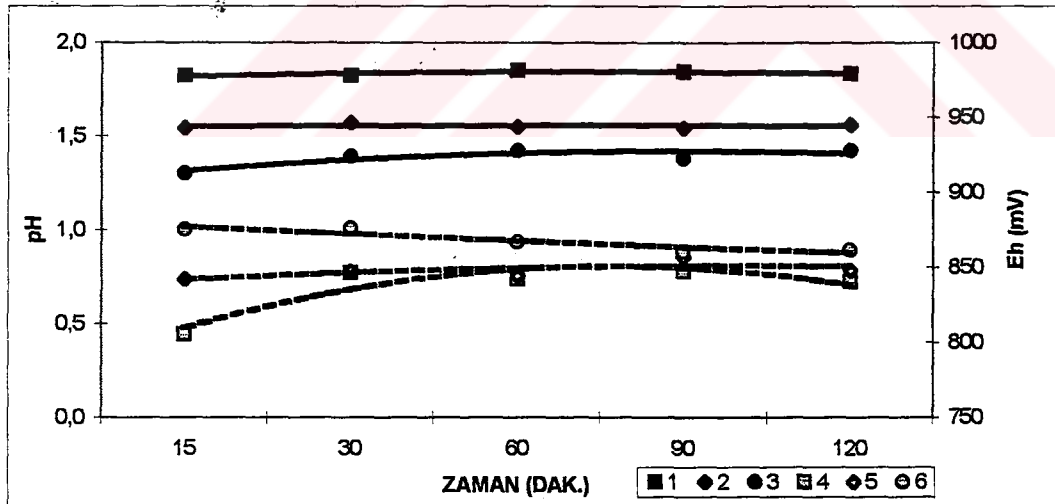
Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi, farklı başlangıç pH değerlerinde, toplam 2 saatlik karıştırma boyunca; artan sürelerde çözelti pH ve Eh' sında önemli bir değişiklik olmamaktadır. Ancak çözeltinin başlangıç pH değerinin değişimine bağlı olarak çözelti Eh değerlerinde az da olsa artışlar gözlenmektedir.

3.3.1.2. Demir Sülfatın pH-Eh Değişimi

Doğal pH' da; 0,1M; 0,25M ve 0,5M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonlarında toplam 2 saatlik karıştırma süresince çözeltinin pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.2'de; karıştırma süresine bağlı olarak, çözeltinin pH ve Eh değişimi ise Şekil 3.3'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi

2 SAAT KARIŞTIRILMIŞ	0,1 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		0,25 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$		0,5 M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	
Doğal pH Zaman (Dak.)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
15	1,8	805	1,5	842	1,3	875
30	1,8	846	1,6	847	1,4	876
60	1,9	842	1,6	844	1,4	867
90	1,8	847	1,5	857	1,4	860
120	1,8	840	1,6	848	1,4	861



Şekil 3.3. Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi

[1) 0,1M FS-pH; 2) 0,25M FS-pH; 3) 0,5M FS-pH; 4) 0,1M FS-Eh; 5) 0,25M FS-Eh; 6) 0,5M FS-Eh]

Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi; farklı başlangıç demir sülfat konsantrasyonlarında, 2 saatlik karıştırma boyunca; çözelti pH-Eh değerlerinde

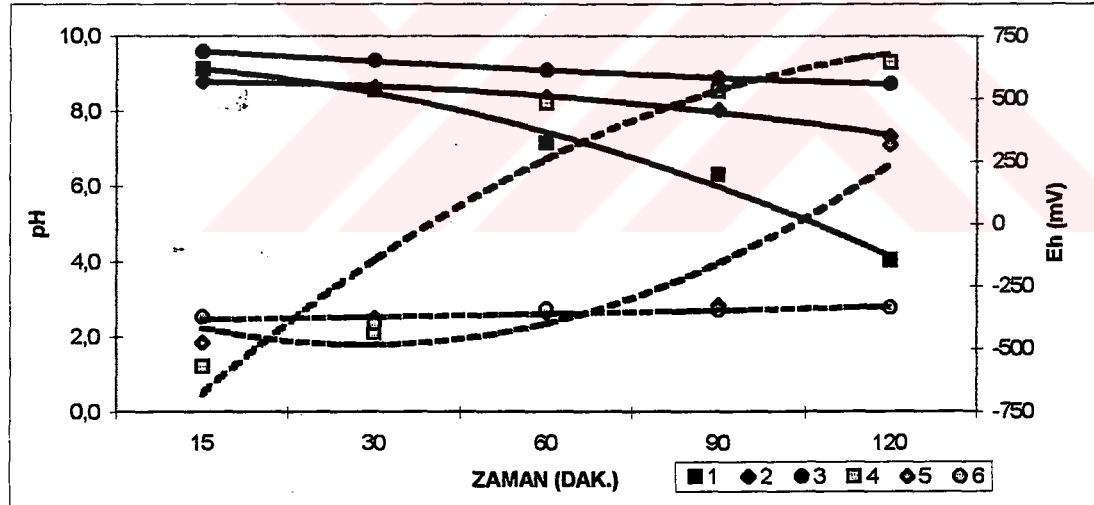
önemli bir değişiklik olmamaktadır. Çözelti başlangıç FS konsantrasyonu arttıkça pH değerleri düşmektedir..

3.3.1.3. Sodyum Sülfidin pH-Eh Değişimi

Doğal pH' da %0,25; %0,5 ve %1,0 Na₂(SO)₃ konsantrasyonlarında toplam 2 saatlik karıştırma süresince çözeltinin pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.3'de; zamana bağlı olarak pH ve Eh değişimi ise Şekil 3.4'de verilmiştir.

Çizelge 3.3. Farklı Na₂SO₃ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi

2 SAAT KARIŞTIRILMIŞ	0,002M Na ₂ SO ₃		0,004M Na ₂ SO ₃		0,008M Na ₂ SO ₃	
Doğal pH Zaman (Dak.)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)	pH	Eh (mV)
15	9,1	-568	8,8	-475	9,6	-371
30	8,6	-435	8,6	-376	9,3	-399
60	7,2	481	8,4	-352	9,1	-339
90	6,3	531	8,0	-323	8,9	-345
120	4,0	645	7,3	315	8,7	-334



Şekil 3.4. Farklı Na₂SO₃ Konsantrasyonlarında Zamana Bağlı pH-Eh Değişimi

[1) pH-%0,25 NS; 2) pH-%0,50 NS; 3) pH-%1,0 NS; 4) Eh-%0,25 NS; 5) Eh-%0,50 NS; 6) Eh-%1,0 NS]

Elde edilen sonuçlardan görüldüğü gibi; farklı başlangıç sodyum sülfid konsantrasyonlarında, 2 saatlik karıştırma boyunca; çözelti pH-Eh değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermekte; karıştırma süresi arttıkça pH değerleri düşmektedir. Çözelti başlangıç sodyum sülfid konsantrasyonu arttıkça pH değerleri de artmakta; pH ve Eh değerleri daha duraylı hale gelmektedir.

3.3.2. Farklı Tiyoüre Ve Demir Sülfat Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması

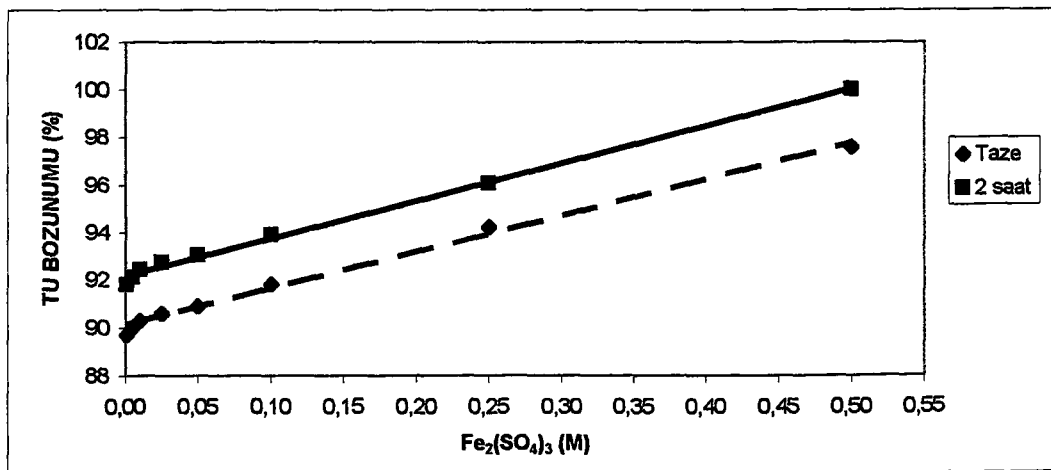
Bu grupta 0,1M ve 1,0M tiyoüre içeren çözeltilere farklı konsantrasyonlarda demir sülfat ilave edilerek, taze çözelti (15 dak.), 2 ve 4 saatlik karıştırma deneyleri sonucunda tiyoüre bozunma oranları ile pH ve Eh değişimleri incelenmiştir.

3.3.2.1. 0,1M Tiyoüre İçeren Çözeltide Tiyoüre Bozunması

0,1M Tiyoüre içeren çözelti içine 0,001M ile 0,5M arasında değişen $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ eklenmiş; farklı süreler sonunda tiyoüre bozunma oranları ile pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.4’de, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonuna bağlı olarak tiyoüre bozunumunun (TU BOZ.) değişimi ise Şekil 3.5’de verilmiştir.

Çizelge 3.4. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tiyoüre Bozunmasının Değişimi

TU = 0,1 M	TAZE ÇÖZELTİ			2 SAAT KARIŞTIRILMIŞ		
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (M)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)
0,001	89,7	3,2	257	91,8	3,0	248
0,005	90,0	2,8	277	92,1	2,8	269
0,01	90,3	2,6	298	92,4	2,7	291
0,025	90,6	2,3	304	92,7	2,4	300
0,05	90,9	2,1	311	93,0	2,1	326
0,1	91,8	1,9	318	93,9	1,9	344
0,25	94,2	1,5	332	96,1	1,6	376
0,5	97,6	1,3	360	100,0	1,4	460



Şekil 3.5. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Tiyoüre Bozunmasının Değişimi

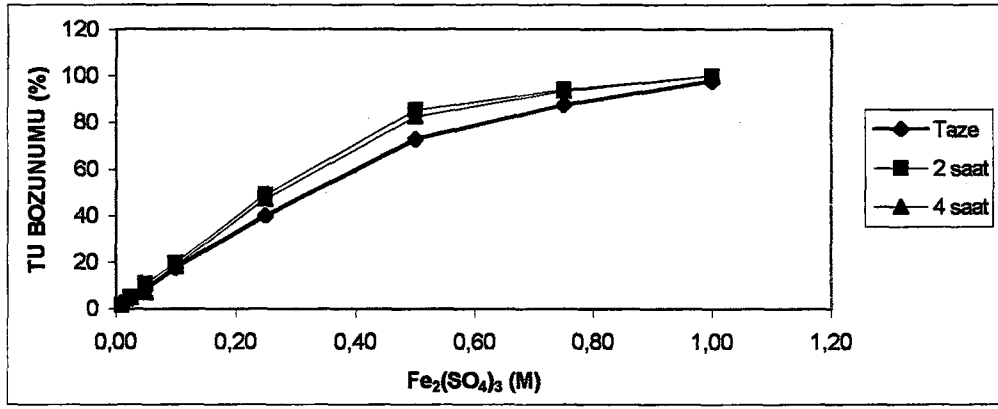
Çizelge 3.4 ve Şekil 3.5'te de görüldüğü üzere; 0,1M TU ile yapılan taze çözelti ve 2 saatlik karıştırma deneylerinde; çözeltide demir sülfat konsantrasyonu arttıkça TU bozunumu artmakta; pH ise düşmektedir. TU/FS oranı "1" iken TU bozunumu %100'e yaklaşmaktadır. 2saatlik karıştırma sonunda TU bozunumu artarken, pH-Eh değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır. Taze çözeltide tiyoüre bozunumu $R^2= 0,9925$ standart sapma değeri ile $y = 15,4x + 90,1$ denklemini verirken; 2 saatlik karıştırma sonunda tiyoüre bozunumu $R^2= 0,9956$ standart sapma değeri ile $y = 15,8x + 92,2$ denklemini vermektedir.

3.3.2.2. 1,0M Tiyoüre İçeren Çözeltide Tiyoüre Bozunması

1,0M tiyoüre içeren çözelti içine 0,01M ile 1,0M arasında değişen konsantrasyonlarda $Fe_2(SO_4)_3$ eklenmiş; farklı süreler sonunda tiyoüre bozunma oranları ile pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 3.5'de tiyoürenin bozunumunun değişimi ise Şekil 3.6' da verilmektedir.

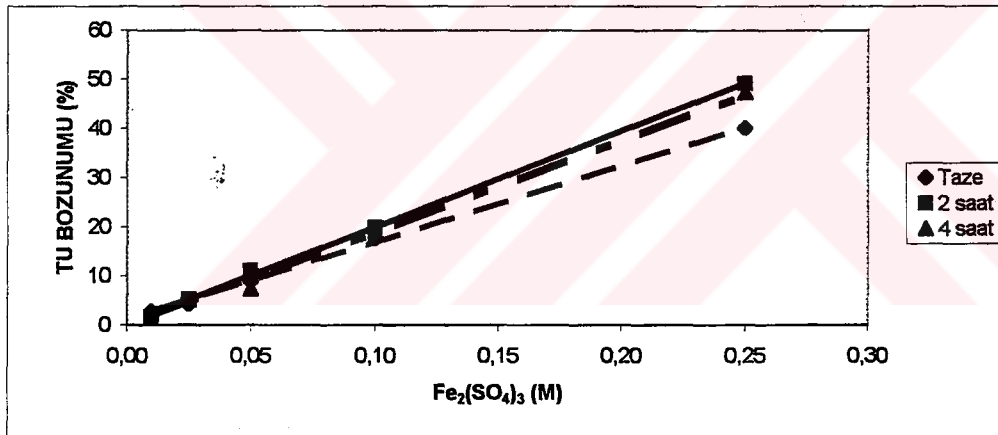
Çizelge 3.5. $Fe_2(SO_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Olarak Tiyoüre Bozunmasının Değişimi

TU = 1,0 M	TAZE ÇÖZELTİ			2 SAAT KAR.			4 SAAT KAR.		
$Fe_2(SO_4)_3$ (M)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)
0,01	2,8	2,9	198	1,6	2,6	163	2,8	2,5	158
0,025	4,3	2,5	211	5,2	2,4	166	5,2	2,2	164
0,05	8,8	2,3	217	10,9	2,2	170	7,3	2,1	167
0,1	17,6	2,0	221	19,7	2,0	179	18,5	1,9	175
0,25	40,0	1,7	243	49,1	1,7	210	47,3	1,7	195
0,5	72,7	1,5	279	85,5	1,5	291	82,7	1,5	289
0,75	87,6	1,2	327	94,2	1,2	394	93,6	1,3	402
1,0	97,9	1,0	384	100,0	1,0	422	100,0	1,0	428



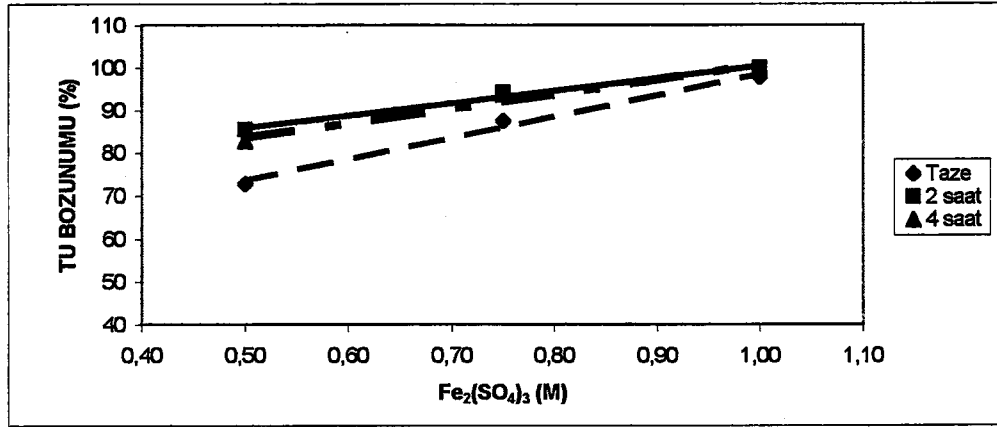
Şekil 3.6. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonuna Bağlı Tiyoüre Bozunmasının Değişimi

Şekil 3.6' da da görüldüğü üzere; farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonlarında tiyoürenin bozunma oranına ait deneylerde, 0,5M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonunun altında ve üzerinde farklı iki bozunma karakteristiği gözlenmiştir. Bu nedenle farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ konsantrasyonlarında tiyoürenin bozunma oranı Şekil 3.7 ve 3.8' de yeniden değerlendirilmiştir..



Şekil.3.7. 0,5M'den Küçük $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunmasının Değişimi

Şekil 3.7' de 0,5M demir sülfat konsantrasyonunun altındaki değerlerde; taze çözeltide tiyoüre bozunumu $R^2 = 0,9986$ standart sapma değeri ile $y = 157,0x + 1,0$; 2 saatlik karıştırma sonunda $R^2 = 0,9991$ standart sapma değeri ile $y = 195,8x + 0,3$ ve 4 saatlik karıştırma sonunda $R^2 = 0,996$ standart sapma değeri ile $y = 188,6x - 0,2$ denklemlerini vermektedir.



Şekil 3.8. 0,5M'den Büyük $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoüre Bozunmasının Değişimi

Şekil 3.8' de ise 0,5M demir sülfat konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde; taze çözeltide tiyoüre bozunumu $R^2 = 0,9892$ standart sapma değeri ile $y = 50,3x + 48,4$; 2 saatlik karıştırma sonunda $R^2 = 0,9858$ standart sapma değeri ile $y = 29,1x + 71,4$ ve 4 saatlik karıştırma sonunda $R^2 = 0,9774$ standart sapma değeri ile $y = 34,5x + 66,2$ denklemlerini vermektedir.

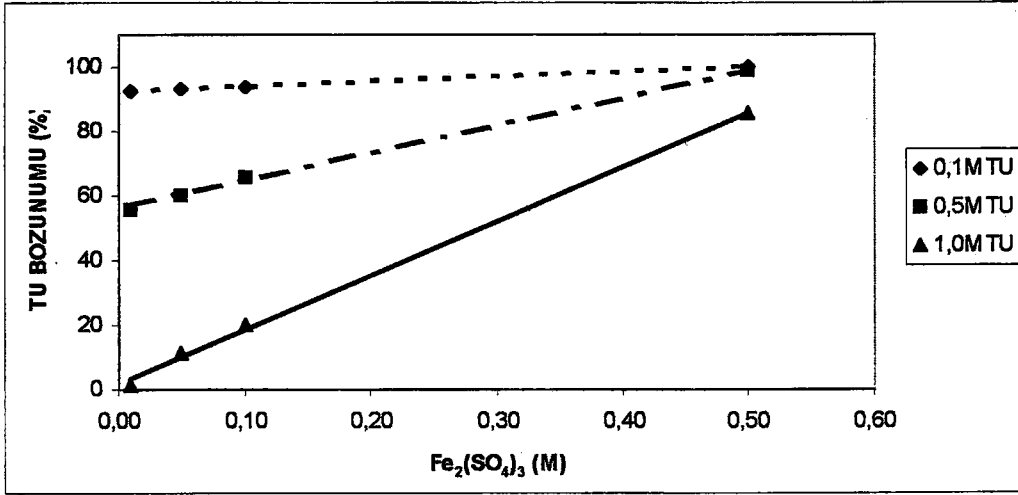
Ayrıca; Çizelge 3.5; Şekil 3.7 ve 3.8 'den de görüldüğü üzere; 1,0M TU ile yapılan taze çözelti, 2 ve 4 saatlik karıştırma deneylerinde; çözeltide demir sülfat konsantrasyonu arttıkça TU bozunumu artmakta; pH ise düşmektedir. TU/FS oranı "1" iken TU bozunumu %100 değerlerine ulaşmaktadır. 4 saatlik karıştırma sonunda TU bozunumu ve pH değerlerinde önemli bir değişiklik olmamaktadır.

3.3.2.3. Değişik Tiyoüre Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunma Oranları

0,1M; 0,5M ve 1,0M tiyoüre içeren çözeltilere 0,01M; 0,05M; 0,1M; 0,5M ve 1,0M $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ilavesiyle toplam 2 saatlik karıştırma süresi boyunca tiyoüre bozunması ve çözeltilerdeki pH-Eh değişimleri incelenmiştir. Bu grupta elde edilen sonuçlar Çizelge 3.6 ve Şekil 3.9'da gösterilmiştir.

Çizelge 3.6. Değişik Tiyoüre Ve $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında, Tiyoüre Bozunma Oranları

2 SAAT	TU = 0,1 M			TU = 0,5 M			TU = 1,0 M		
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (M)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)
0,01	92,1	2,7	531	55,5	2,7	401	1,6	2,6	403
0,05	93,3	2,1	566	60,0	2,3	424	10,9	2,2	410
0,1	94,2	1,9	584	69,1	2,1	448	19,7	2,0	419
0,5	100,0	1,4	700	98,5	1,6	630	85,5	1,5	531



Şekil 3.9. Değişik Tiyoüre Ve Fe₂(SO₄)₃ Konsantrasyonlarında, Tiyoüre Bozunma Oranları

Çizelge 3.6 ve Şekil 3.9' da da görüldüğü gibi; farklı tiyoüre ve demir sülfat konsantrasyonlarında yapılan 2 saatlik karıştırma deneylerinde, çözeltide demir sülfat konsantrasyonu artışına bağlı olarak tiyoüre bozunumu artmakta; pH ise düşmektedir. Çözeltide başlangıç tiyoüre konsantrasyonu arttıkça, tiyoüre bozunumu azalmaktadır.

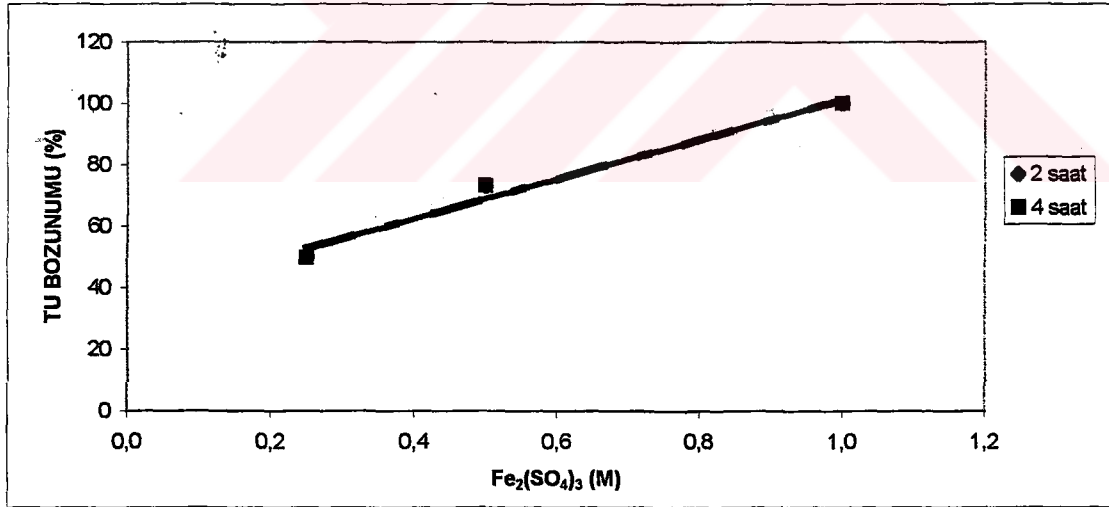
3.3.3. Farklı Demir Sülfat ve pH Değerlerinde Tiyoürenin Bozunması

Literatür bilgilerinden, tiyoürelili çözelti içindeki altının çözünürlüğünde optimum pH aralığı 1,0-2,0 arasında verilmektedir. Ayrıca; pH=3,0' ün üzerinde tiyoürenin hızla bozunduğu da belirtilmektedir. Bu bilgilerin ışığı altında, 2 ve 4 saatlik karıştırma sürelerinde, 1,0M tiyoüre başlangıç konsantrasyonu sabit tutulmuş, pH=1,0; 1,5 ve 2,0' de hazırlanmış başlangıç çözeltilerine farklı miktarlarda demir sülfat eklenerek tiyoüre bozunurluğu incelenmiştir. Bu deneylere ait sonuçlar Çizelge 3.7'de, tiyoüre bozunmasına ait sonuçlar Şekil 3.10, 3.11 ve 3.12' de verilmektedir.

Çözeltilerin başlangıç pH'sı 1,0-2,0 arasında değişse de 2 ve 4 saatlik karışırtmalar sonunda çözeltilerin gerek pH ve gerekse Eh değerleri belirli bir sabit değere ulaşmaktadır.

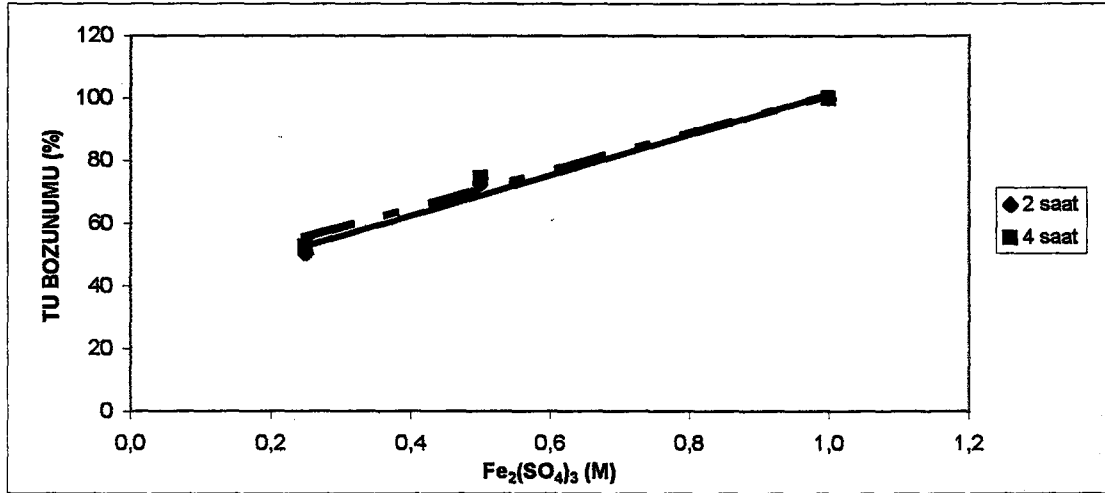
Çizelge 3.7. Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Ve pH Değerlerinde Tiyoürenin Bozunması

$TU=1,0\text{ M}$ $pH=2,0$	2 SAAT KAR.			4 SAAT KAR.		
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (M)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)
0,25	50,0	1,7	447	49,7	1,7	437
0,5	72,7	1,5	519	73,0	1,5	508
1,0	100,0	1,1	655	100,0	1,1	653
$TU=1,0\text{ M}$ $pH=1,5$						
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (M)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)
0,25	50,3	1,5	423	52,7	1,5	413
0,5	72,4	1,4	500	74,6	1,4	498
1,0	100,0	1,1	649	100,0	1,0	645
$TU = 1,0\text{ M}$ $pH = 1,0$						
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (M)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)	TU BOZ. (%)	pH	Eh (mV)
0,25	51,8	1,2	390	52,7	1,2	376
0,5	73,3	1,1	486	74,9	1,2	482
1,0	100,0	0,9	640	100,0	0,9	636



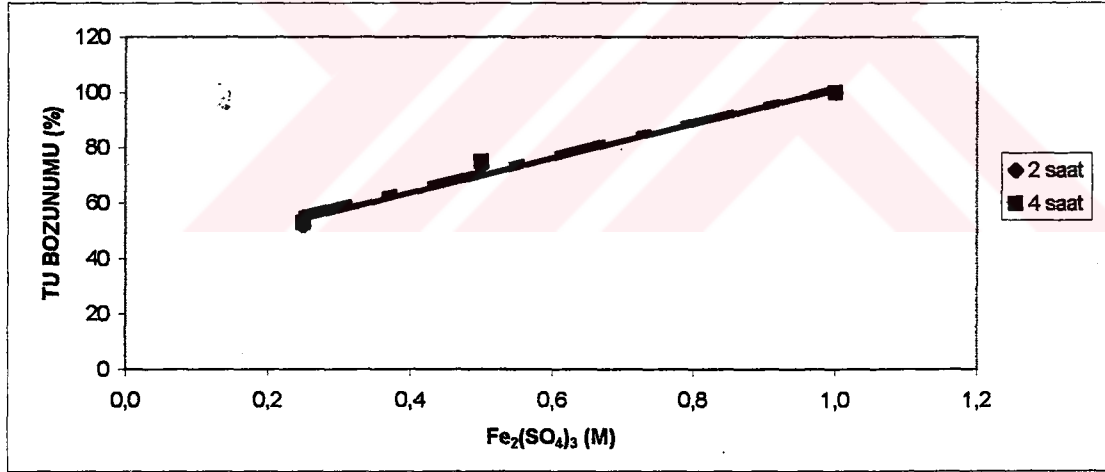
Şekil 3.10. $pH=2,0$ Ve Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması

Şekil 3.10' da 2 saatlik karıştırma sonunda $pH=2,0$ olan çözeltide tiyoüre bozunumu; $R^2= 0,9812$ standart sapma değeri ile $y = 64,9x + 36,4$ ve 4 saatlik karıştırma sonunda da $R^2= 0,9781$ standart sapma değeri ile $y = 65,2x + 36,2$ denklemlerini vermektedir.



Şekil 3.11. pH=1,5 Ve Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması

Şekil 3.11' de 2 saatlik karıştırma sonunda pH=1,5 olan çözeltide tiyoüre bozunumu; $R^2=0,984$ standart sapma değeri ile $y = 64,7x + 36,5$ ve 4 saatlik karıştırma sonunda da $R^2=0,9789$ standart sapma değeri ile $y = 61,3x + 40,0$ denklemlerini vermektedir.



Şekil 3.12. pH=1,0 Ve Farklı $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ Konsantrasyonlarında Tiyoürenin Bozunması

Şekil 3.12' de 2 saatlik karıştırma sonunda pH=1,0 olan çözeltide tiyoüre bozunumu; $R^2=0,9836$ standart sapma değeri ile $y = 62,7x + 38,5$ ve 4 saatlik karıştırma sonunda da $R^2=0,9767$ standart sapma değeri ile $y = 61,2x + 40,2$ denklemlerini vermektedir.

Ayrıca; Çizelge 3.7 ile Şekil 3.10-3.11 ve 3.12' de de görüldüğü üzere; 1,0M tiyoüre ile başlangıç pH'sı 1,0-2,0 arasında yapılan 2 ve 4 saatlik karıştırma deneylerinde; çözeltide demir sülfat konsantrasyonu arttıkça tiyoüre bozunumu artmakta; pH ise

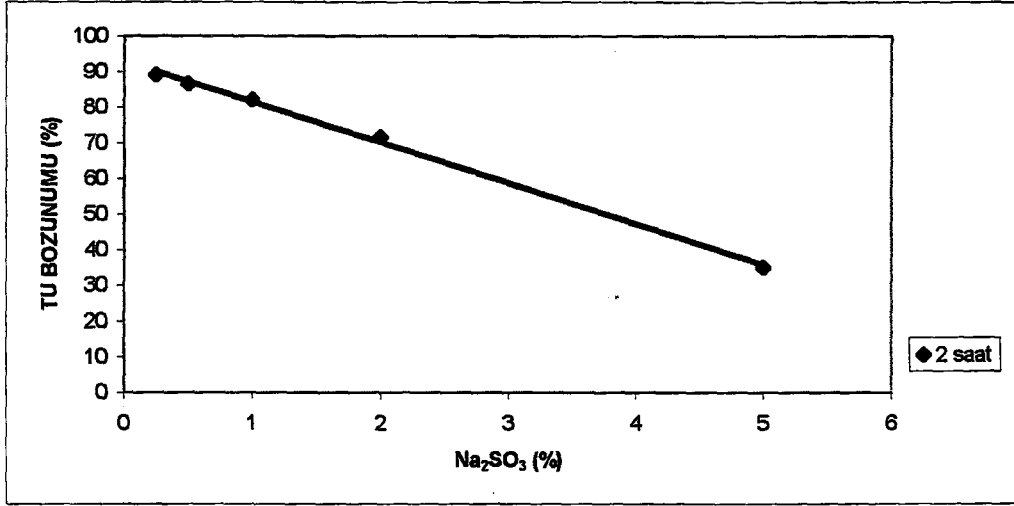
düşmektedir. Karıştırma süresindeki artışa rağmen tiyoüre bozunumunda duraylılık görülmektedir.

3.3.4. Sodyum Sülfid İlavesi İle Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri

pH=1,0-2,0 arasında oksitleyici reaktif olarak, demir sülfat ilavesiyle gerçekleştirilen tiyoüre liçinde, belirli oranlarda kullanılan sodyum sülfidin, çözeltinin redoks potansiyelini dengeleyerek aşırı tiyoüre tüketimini ve tiyoürenin geri dönüşümsüz (irreversibil) ürünlere bozunmasını engellediği literatürde belirtilmektedir. Bu grupta yapılan deneylerde; başlangıç pH değeri 1,0 ve 2,0 olan TU/FS mol oranı “2” olacak şekilde hazırlanmış tiyoürelili çözeltilere değişen oranlarda sodyum sülfid ilave edilerek 2 saatlik karıştırma deneyleri yapılmıştır. Bu grupta yapılan deneylere ait toplu sonuçlar Çizelge 3.8 ve 3.9’ da; farklı sodyum sülfid konsantrasyonlarına bağlı olarak elde edilen tiyoüre bozunma oranlarına ait değerlendirmeler ise Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16’ da verilmektedir.

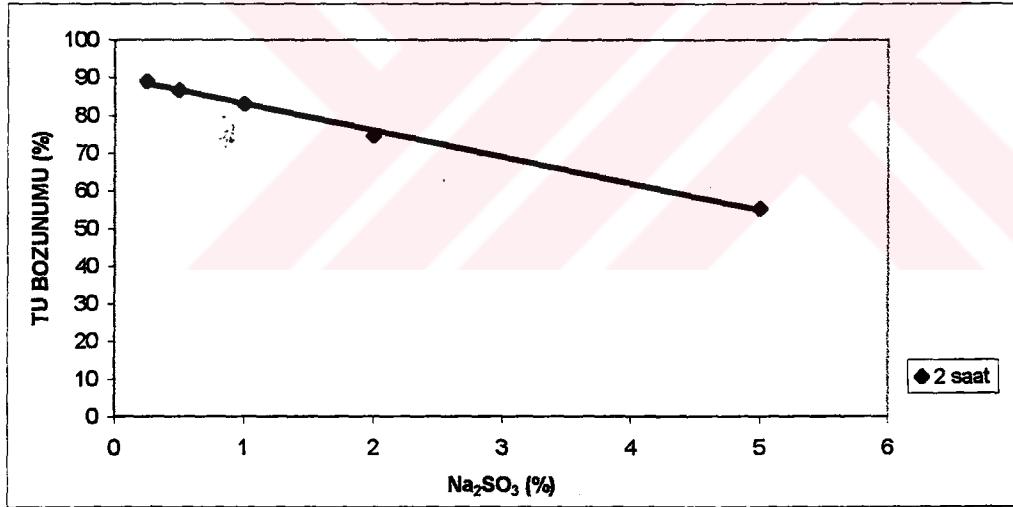
Çizelge 3.8. pH=1.0’ de Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları

<i>TU = 1,0 M pH = 1,0</i> <i>0,5M Fe₂(SO₄)₃</i>		<i>2 SAAT KAR.</i>			
	TU BOZ.	pH	pH	Eh (mV)	Eh (mV)
Na ₂ SO ₃ (M)	(%)	İlk	Son	İlk	Son
0,002	89,1	1,1	1,2	481	480
0,004	86,7	1,2	1,2	472	468
0,008	82,1	1,1	1,1	466	452
0,016	71,5	1,2	1,2	453	408
0,040	35,2	1,0	1,0	406	358
<i>TU = 0,5 M pH = 1,0</i> <i>0,25M Fe₂(SO₄)₃</i>					
	TU BOZ.	pH	pH	Eh (mV)	Eh (mV)
Na ₂ SO ₃ (M)	(%)	İlk	Son	İlk	Son
0,002	90,0	1,3	1,3	479	481
0,004	86,7	1,2	1,2	472	469
0,008	83,0	1,2	1,3	465	451
0,016	74,6	1,3	1,2	456	410
0,040	55,2	1,3	1,2	411	361



Şekil 3.13. pH=1,0' de; 1,0M TU+0,5M FS Oranında Ve Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları

Şekil 3.13' te, 2 saatlik karıştırma sonunda, başlangıç pH'sı 1,0 olan 1,0M TU+0,5M FS çözeltisinde, tiyoüre bozunumu $R^2 = 0,9979$ standart sapma değeri ile $y = -11,4x + 92,9$ denklemini vermektedir.

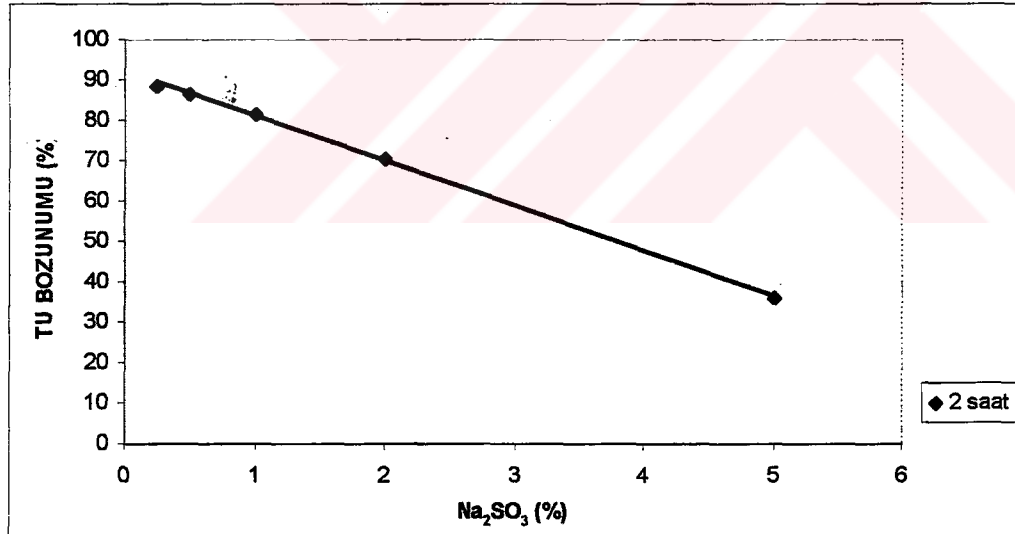


Şekil 3.14. pH=1,0' de; 0,5M TU+0,25M FS Oranında Ve Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları

Şekil 3.14' te, 2 saatlik karıştırma sonunda, başlangıç pH' sı 1,0 olan 0,5M TU+0,25M FS çözeltisinde, tiyoüre bozunumu $R^2 = 0,9964$ standart sapma değeri ile $y = -7,1x + 90,1$ denklemini vermektedir.

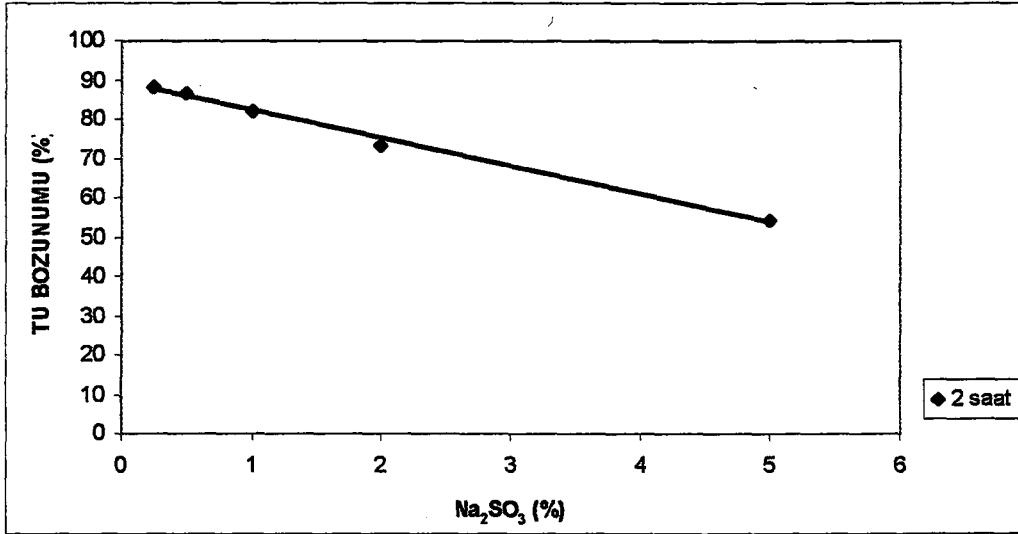
Çizelge 3.9. pH=2.0' de Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları

$TU = 1,0 M$ $pH = 2,0$ $0,5M Fe_2(SO_4)_3$		2 SAAT KAR.			
Na_2SO_3 (M)	TU BOZ. (%)	pH İlk	pH Son	Eh (mV) İlk	Eh (mV) Son
0,002	88,5	1,5	1,5	508	507
0,004	86,4	1,5	1,5	503	496
0,008	81,5	1,4	1,4	491	473
0,016	70,3	1,4	1,4	472	429
0,040	36,1	1,2	1,2	427	380
$TU = 0,5 M$ $pH = 2,0$ $0,25M Fe_2(SO_4)_3$					
Na_2SO_3 (M)	TU BOZ. (%)	pH İlk	pH Son	Eh (mV) İlk	Eh (mV) Son
0,002	88,2	1,7	1,7	507	510
0,004	86,7	1,6	1,7	504	498
0,008	81,8	1,6	1,6	494	478
0,016	73,3	1,5	1,5	479	434
0,040	54,3	1,7	1,6	434	384



Şekil 3.15. pH=2.0' de, 1.0M TU+0.5M FS Oranında Ve Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları

Şekil 3.15' de, 2 saatlik karıştırma sonunda, başlangıç pH'sı 2,0 olan 1,0M TU+0,5M FS çözeltisinde, tiyoüre bozunumu $R^2 = 0,9964$ standart sapma değeri ile $y = -11,1x + 92,0$ denklemini vermektedir.



Şekil 3.16. pH=2.0' de, 0.5M TU+0.25M FS Oranında Ve Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Yapılan Deney Sonuçları

Şekil 3.16' da, 2 saatlik karıştırma sonunda, başlangıç pH' sı 2,0 olan 0,5M TU+0,25M FS çözeltisinde, tiyoüre bozunumu $R^2 = 0,9939$ standart sapma değeri ile $y = -7,2x + 89,4$ denklemini vermektedir.

Bu grupta yapılan deneylerden de görüldüğü gibi; TU/FS mol oranı "2" ve başlangıç pH'sı 1,0 ile 2,0 olacak şekilde yapılan 2 saatlik karıştırma deneylerinde; çözelti içindeki sodyum sülfid konsantrasyonu arttıkça tiyoüre bozunumu azalmakta; pH değerleri duraylılıklarını korumaktadır. Tiyoürenin %50 oranında formamidin disülfite bozunduğu durumda TU/FS/NS mol oranı 1,0M TU için $1/2/3,0 \cdot 10^{-2}$ ve 0,5M TU için $1/2/4,4 \cdot 10^{-2}$ olmaktadır.

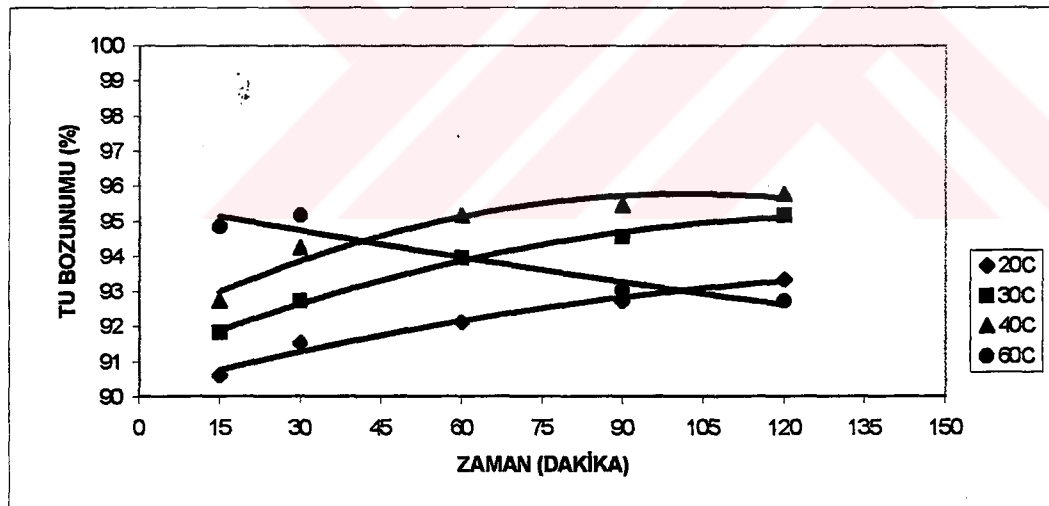
3.3.5. Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri

Literatürde tiyoürenin çözelti sıcaklığının 40°C değerlerine kadar duraylı bir bozunma gösterdiği, ancak 40°C ' den yüksek sıcaklıklarda önce hızlı bir bozunma ile formamidin disülfid formuna dönüştüğü, bunu takiben de tekrar geri dönüşsüz bir reaksiyonla tiyoüre formuna geri dönmeye başladığı belirtilmektedir [15]. Bu bilgilerin ışığında, doğal pH' da ve farklı sıcaklıklarda (20°C , 30°C , 40°C ve 60°C) TU/FS oranı "2" olacak şekilde hazırlanmış tiyoürelili çözeltilerde, toplam 2 saatlik karıştırma süresince tiyoüre bozundurma deneyleri yapılmıştır. Bu grupta 0,1M TU+0,05M FS oranında yapılan deneylere ait sonuçlar Çizelge 3.10 ve Şekil 3.17' de; 0,5M TU+0,25M FS oranında yapılan deneylere ait sonuçlar Çizelge 3.11 ve

Şekil 3.18' de; 1,0M TU+0,5M FS oranında yapılan deneylere ait sonuçlar ise Çizelge 3.12 ve Şekil 3.19'da verilmektedir.

Çizelge.3.10. 0,1M TU+0,05M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

SICAKLIK ($^{\circ}$ C)	Zaman (Dak.)	15	30	60	90	120
20	TU BOZ. (%)	90,6	91,5	92,1	92,7	93,3
	pH	2,3	2,2	2,3	2,4	2,3
	Eh (mV)	553	553	556	558	559
30	TU BOZ. (%)	91,8	92,7	93,9	94,6	95,2
	pH	2,3	2,3	2,3	2,3	2,3
	Eh (mV)	559	560	563	557	561
40	TU BOZ. (%)	92,7	94,2	95,2	95,5	95,8
	pH	2,2	2,2	2,2	2,1	2,2
	Eh (mV)	562	561	558	549	537
60	TU BOZ. (%)	94,9	94,6	93,9	93,0	92,7
	pH	2,1	1,9	2,0	2,0	1,9
	Eh (mV)	514	491	461	444	432

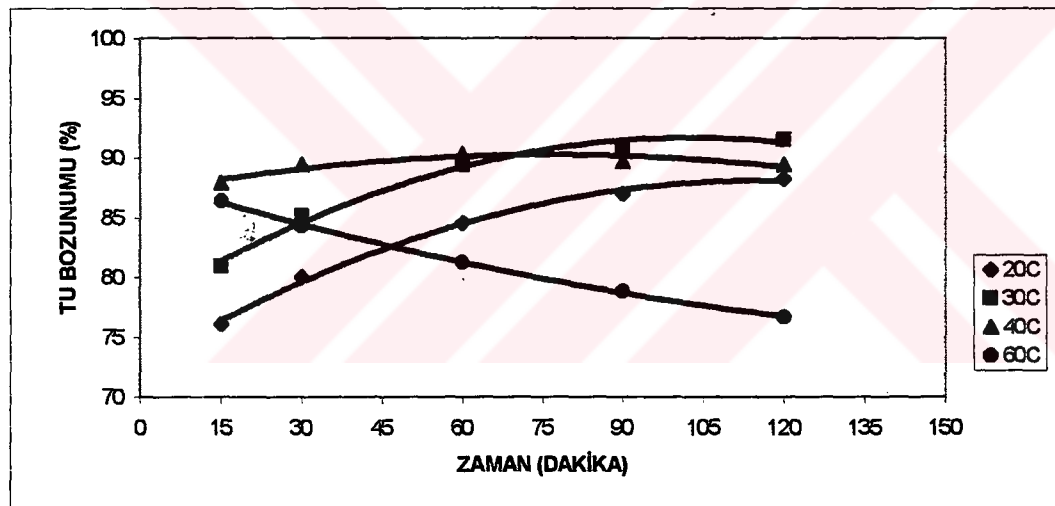


Şekil 3.17. 0,1M TU+0,05M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

Şekil 3.17' de; doğal pH'da 0,1M TU+0,05M FS çözeltisinde, 2 saatlik süre boyunca, sıcaklık artışına paralel olarak tiyoüre bozunumu dengeli bir artış eğilimi göstermekte; bozunma oranı %90-96 arasında değişmektedir. Çözeltinin pH ve Eh değerleri, sırasıyla, ortalama 2,3 ve 0,55 V civarında olup; 2 saat sonunda duraylılıklarını korumaktadır. 40⁰C'nin üzerinde ise tiyoüre bozunumu süre artışına bağlı olarak düşme trendi göstermektedir.

Çizelge 3.11. 0,5M TU/0,25M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyöüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

SICAKLIK ($^{\circ}$ C)	Zaman (Dak.)	15	30	60	90	120
20	TU BOZ. (%)	76,1	80,0	84,6	87,0	88,2
	pH	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9
	Eh (mV)	534	531	533	535	536
30	TU BOZ. (%)	80,9	85,2	89,4	90,9	91,5
	pH	1,8	1,9	1,8	1,8	1,8
	Eh (mV)	530	533	531	530	520
40	TU BOZ. (%)	87,9	89,4	90,3	89,7	89,4
	pH	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6
	Eh (mV)	524	522	503	483	477
60	TU BOZ. (%)	86,4	84,3	81,2	78,8	76,7
	pH	1,5	1,5	1,4	1,4	1,4
	Eh (mV)	444	429	410	402	390

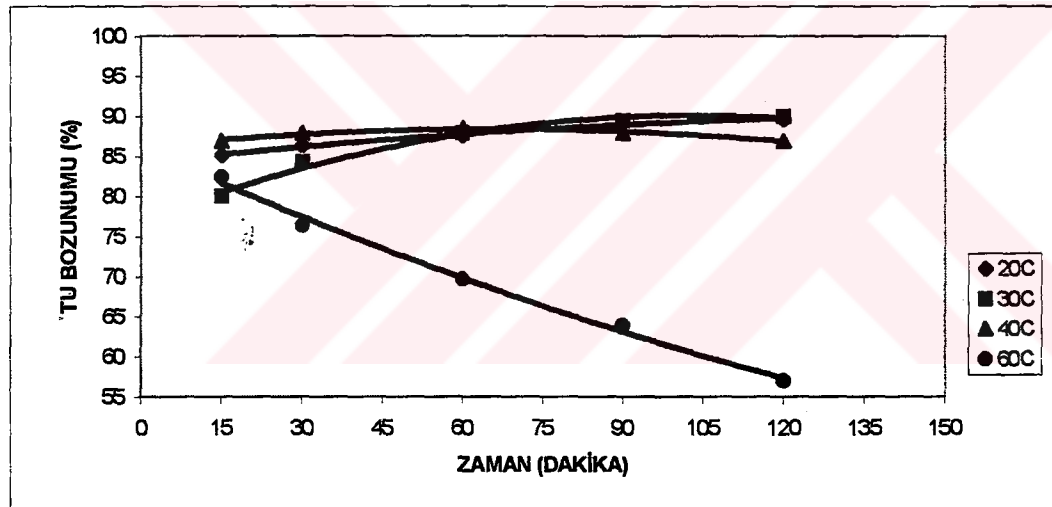


Şekil 3.18. 0,5M TU+0,25M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyöüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

Şekil 3.18' de de Şekil 3.17' deki duruma benzer olarak; doğal pH'da 0,5M TU+0,25M FS çözeltisinde, 2 saatlik süre boyunca, sıcaklık artışı ile tiyöüre bozunumu da artmakta; tiyöüre bozunumu %76-91 arasında değişmektedir. Çözelti pH ve Eh değerleri, sırasıyla, ortalama 1,8 ve 0,53 V civarında olup; 2 saat sonunda duraylılıklarını korumaktadır. 40 $^{\circ}$ C'nin üzerinde ise tiyöüre ile demir sülfat konsantrasyonundaki artış ile beraber tiyöüre bozunumu daha belirgin bir düşüş içerisinde olmaktadır.

Çizelge 3.12. 1,0M TU+0,5M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

SICAKLIK ($^{\circ}$ C)	Zaman (Dak.)	15	30	60	90	120
20	TU BOZ. (%)	85,2	86,4	87,6	89,1	89,7
	pH	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
	Eh (mV)	520	527	523	524	520
30	TU BOZ. (%)	80,0	84,3	87,9	89,4	90,0
	pH	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5
	Eh (mV)	521	525	527	519	519
40	TU BOZ. (%)	87,0	87,9	88,5	87,9	87,0
	pH	1,5	1,5	1,5	1,5	1,4
	Eh (mV)	514	513	492	489	475
60	TU BOZ. (%)	82,4	76,4	69,7	64,0	57,0
	pH	1,3	1,2	1,2	1,1	1,1
	Eh (mV)	443	416	396	383	370



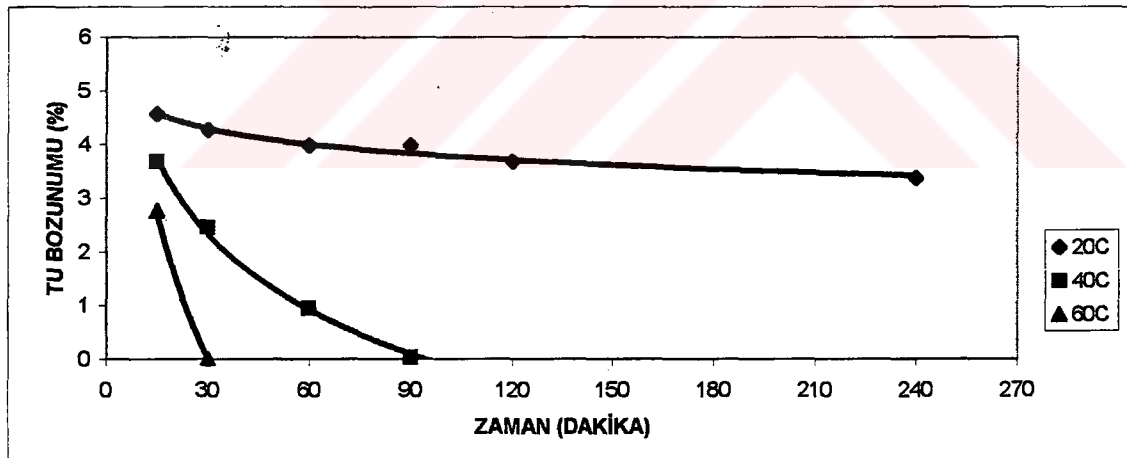
Şekil 3.19. 1,0M TU+0,5M FS Oranında, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

Şekil 3.19' da; doğal pH'da 1,0M TU+0,5M FS çözeltisinde, 2 saatlik süre boyunca, sıcaklık artışı ile tiyoüre bozunumu da artmakta; ancak tiyoüre bozunumu, daha dar bir aralıkta, %85-90 arasında değişim göstermektedir. pH ve Eh değerleri, sırasıyla, ortalama 1,6 ile 0,52 V civarında olup; 2 saat sonunda duraylılıklarını korumaktadırlar. Başlangıç tiyoüre konsantrasyonunun yüksek olduğu (1,0M) bu deney grubunda ise 40 $^{\circ}$ C'nin üzerindeki sıcaklıkta süreye bağlı olarak tiyoüre bozunmasındaki düşüş, düşük tiyoüre konsantrasyonlarına göre çok daha belirgin olmaktadır.

Bu grupta yapılan deneylere ek olarak, doğal pH'da, 1,0M tiyoüre konsantrasyonunda hazırlanmış çözeltiye hiç bir reaktif ilave edilmeden, toplam 4 saatlik süreyle yapılan bir deneyde tiyoürenin bozunma kinetiği incelenmiştir. Bu deneye ait sonuçlar Çizelge 3.13' de, süreye bağlı olarak tiyoüre bozunmasının değişimi ise Şekil 3.20' de verilmektedir.

Çizelge.3.13. 1,0M TU İçeren Çözeltide, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

SICAKLIK ($^{\circ}$ C)	Zaman (Dak.)	15	30	60	90	120	240
20	TU BOZ. (%)	4,6	4,3	4,0	4,0	3,7	3,4
	pH	5,8	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
	Eh (mV)	324	327	333	330	328	329
40	TU BOZ. (%)	3,7	2,5	0,9	0,0	0,0	0,0
	pH	6,2	6,2	6,2	6,1	6,2	6,3
	Eh (mV)	325	318	314	319	319	312
60	TU BOZ. (%)	2,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	pH	6,2	6,2	6,2	6,2	6,3	6,2
	Eh (mV)	316	314	312	309	304	304



Şekil 3.20. 1,0M TU İçeren Çözeltide, Farklı Sıcaklıklarda Yapılan Tiyoüre Bozundurma Deneyleri Sonuçları

Bu deney grubunda; tiyoüre ve demir sülfat reaktiflerinin bulunduğu çözeltideki sıcaklık artışına bağlı tiyoüre bozunumundan farklı bir durum gözlenmiştir. Sistem içinde tiyoürenin tek başına bulunması halinde; artan sıcaklıklarda, tiyoüre bozunurluğu en fazla %5 civarında kalmaktadır. 60 $^{\circ}$ C çözelti sıcaklığında; ilk 15 dakikadan sonra artan sürelerde ise tiyoürenin bozunmadan kalabildiği görülmektedir.

Bu sonuca göre; çözeltide tiyoürenin dışında başka bir reaktifin olmaması durumunda, 40⁰C' nin üzerindeki sıcaklıkların tiyoürenin bozunurluğu üzerinde etkili olmadığı değerlendirilmesi yapılmaktadır.



4.DENEYSEL VERİLERİN İRDELENMESİ

Altın gümüş gibi kıymetli metallerin liçinde, siyanüre en kuvvetli alternatif tiyoüre olarak görülmektedir. Siyanür liçine göre önemli avantajları bulunan tiyoürenin, liç ortamında oksitleyici reaktif olarak demir sülfat ve oksitleme reaksiyonunu belirli bir denge içinde tutan ve tiyoürenin aşırı oksidasyonunu engelleyen sodyum sülfidin birlikte kullanılması literatür bilgilerinden de bilinmektedir. Bu tez kapsamında; sözkonusu her üç reaktifin, cevhersiz ortamda kullanılması ile tiyoürenin bozunma reaksiyonları, laboratuvar ölçekli deneylerle incelenmiştir. Bu bölümde, deneysel çalışmalardan elde edilen veriler irdelenmektedir.

Kıymetli metallerin liçinde kullanılan tiyoürenin bozunma reaksiyonunun incelendiği deneysel çalışmalar;

- Her bir reaktifin (tiyoüre, demir sülfat, sodyum sülfid) çeşitli pH değerleri ve konsantrasyonlarda çözelti içindeki özelliklerinin belirlenmesi,
- Her üç reaktifin ikili ve üçlü kombinasyonları halinde çeşitli pH değerleri ve konsantrasyonlarda çözelti içindeki özelliklerinin belirlenmesi,
- Tiyoürenin tek başına çözelti içinde farklı sıcaklıklardaki davranışının incelenmesi

olmak üzere üç grupta gerçekleştirilmiştir. Ayrıca reaktif kombinasyonlarının kullanıldığı deneylerde elde edilen sonuçlar matematiksel eşitlikler halinde ifade edilmeye çalışılmıştır.

1-Doğal; 1,0; 1,5 ve 2,0 pH değerlerinde hazırlanmış başlangıç çözeltilerine 1,0M tiyoüre ilavesi ile 2 saatlik karıştırma süresince, çözelti pH ve Eh değerlerinin değişimi incelenmiştir (Çizelge 3.1). Buna göre;

- Doğal pH' daki çözeltide 2 saatlik karıştırma süresince, çözelti pH' sı 5,4-5,9 ve Eh değeri 0,32-0,33 V (S.H.E. cinsinden) arasında duraylılık göstermektedir.
- Başlangıç pH değerleri 1,0; 1,5 ve 2,0 olarak hazırlanmış çözeltilere 1,0M tiyoüre ilavesi ile yapılan 2 saatlik karıştırma süresince; çözeltilerin pH değerleri başlangıç pH değerlerine göre az da olsa bir artma eğiliminde olmakla beraber, her bir çözelti için duraylılıklarını korumaktadırlar.
- Farklı başlangıç pH değerlerinde 1,0M tiyoüre ilavesi ile yapılan 2 saatlik karıştırma süresince; çözeltilerin potansiyel değerleri ise 0,26-0,30 V arasında dengeli bir dağılım göstermektedir.

2-Doğal pH' da demir sülfat çözeltisi 1,3-1,9 pH ve 0,84-0,88 V potansiyel değerini vermektedir. Çözeltide 2 saatlik karıştırma süresince gerek pH gerekse Eh değerleri duraylılığını korumaktadır. Ayrıca, çözeltideki demir sülfat konsantrasyonu artışına bağlı olarak pH değerlerinin düşüş Eh değerlerinin ise artış eğiliminde olduğu gözlenmiştir (Çizelge 3.2).

3-Doğal pH' da sodyum sülfat çözeltisinde toplam 2 saatlik karıştırma süresi boyunca sodyum sülfat konsantrasyonunun değişimine bağlı olarak çözeltinin pH ve Eh değerleri geniş bir aralıkta değişim göstermektedir. 0,002M Na_2SO_3 konsantrasyonunda 2 saatlik karıştırma süresi sonunda pH değeri 9,1' den 4,0' e düşmekte; çözelti potansiyeli -0,57 Volt' tan 0,65 Volt' a yükselmektedir. 0,002M' den daha yüksek Na_2SO_3 konsantrasyonlarında ise pH ve Eh değerleri daha duraylı kalmaktadır (Çizelge 3.3).

4-0,1M ve 1,0M tiyoüre içeren doğal pH' daki başlangıç çözeltilerine çeşitli miktarlarda demir sülfat ilavesi ile taze çözelti, 2 ve 4 saatlik karıştırma süreleri sonunda tiyoüre bozunma oranları araştırılmıştır (Çizelge 3.4 ve 3.5). Buna göre;

- Düşük konsantrasyonlarda (0,1M) tiyoüre içeren çözeltilere ilave edilen demir sülfat miktarının artışına bağlı olarak; tiyoüre bozunurluğu hızla %90 mertebelerine ulaşmaktadır. Demir sülfat miktarı ile tiyoüre bozunumu arasındaki ilişki, taze çözelti ve 2 saatlik karıştırma sonunda standart sapması 1'e yakın aşağıda verilen matematiksel ifade ile tanımlanmıştır:

$$y = 15,6x + 91,2 \quad x \geq 0,001$$

y = TU Bozunma Oranı (%)

x = Çözelti içinde Başlangıç Demir Sülfat Konsantrasyonu (M)

- Yüksek konsantrasyonlarda (1,0M) tiyoüre içeren çözeltilere ilave edilen demir sülfat miktarının artışına bağlı olarak; tiyoüre bozunurluğu daha yavaş ilerleyen bir artış göstermektedir.

5-Yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında (1,0M); TU/FS mol oranının "2" den küçük ve büyük olduğu koşullarda, tiyoüre bozunurluğu farklı iki karakteristik göstermektedir (Şekil 3.6). Tiyoüre bozunumu, demir sülfat konsantrasyonu ve karıştırma süresindeki artışa bağlı olarak artmaktadır. Tiyoürenin %50 oranında formamidin disülfite bozunmasını sağlayan TU/FS mol oranının "3" ile "4" civarında olduğu görülmektedir. Bu grupta yapılan deneylerde ise; demir sülfat konsantrasyonu ile tiyoüre bozunumu arasındaki ilişki standart sapması 1'e yakın aşağıda verilen matematiksel ifadeler ile tanımlanmıştır:

Taze çözelti için;

$$y = 157,0x + 1,0 \quad 0,5 > x \geq 0,01; y = 50,3x + 48,4 \quad 1,0 \geq x \geq 0,5$$

2 saat için;

$$y = 195,8x + 0,3 \quad 0,5 > x \geq 0,01; y = 29,1x + 71,4 \quad 1,0 \geq x \geq 0,5$$

4 saat için;

$$y = 188,6x - 0,2 \quad 0,5 > x \geq 0,01; y = 34,5x + 66,2 \quad 1,0 \geq x \geq 0,5$$

Sonuçlar incelendiğinde; değişen karıştırma sürelerinde demir sülfat miktarları ile tiyoüre bozunurluğu arasında yakın bir korelasyon kurulamayacağı görülmektedir.

6-0,1M; 0,5M ve 1,0M tiyoüre içeren çözeltilere farklı miktarlarda demir sülfat ilavesiyle 2 saatlik karıştırma süresi sonunda çözeltilerin pH değeri 1,4-2,7 arasında, Eh değerleri ise 0,4-0,7 V arasında değişim göstermektedir. Tiyoüre bozunumu, çözelti içindeki demir sülfat konsantrasyonunun artışına bağlı olarak artmakta; çözeltinin başlangıç tiyoüre konsantrasyonu arttıkça azalmaktadır (Çizelge 3.6).

7-Başlangıç çözelti pH' sının 1,0-2,0 arasında sabitlenmesi durumunda; 1,0M tiyoüre ile farklı demir sülfat konsantrasyonlarında, 2 ve 4 saatlik karıştırma süreleri boyunca tiyoürenin bozunma hızı duraylı ve hemen hemen sabit bir oranda

gerçekleşmektedir. Bu oran çok sayıda tekrarlanan deneylerle aşağıda verildiği şekilde matematiksel bağıntılarla ifade edilmiştir (Şekil 3.10, 3.11; 3.12):

2 saat için;

$$y = 64,1x + 37,1 \quad x \geq 0,25$$

4 saat için;

$$y = 62,6x + 38,8 \quad x \geq 0,25$$

8-Başlangıç çözelti pH değerleri 1,0 ve 2,0 ve TU/FS molarite oranı "2" olan çözeltilere, farklı miktarlarda sodyum sülfite eklenerek tiyoüre bozunma oranı ile çözeltilerin pH ve Eh değişimleri incelenmiştir. 2 saatlik karıştırma sonunda, çözelti içindeki sodyum sülfite konsantrasyonu artışına bağlı olarak, tiyoüre bozunma oranının azaldığı gözlenmiştir. Bu deneylerde; tiyoürenin %50 oranında formamidin disülfite bozunduğu TU/FS/NS molarite oranı 1,0M TU için $1/2/3,0 \cdot 10^{-2}$; 0,5M TU içinse $1/2/4,4 \cdot 10^{-2}$ olarak bulunmuştur. Bu grupta yapılan tekrarlı deneylere göre tiyoüre bozunma reaksiyonları, standart sapması 1' e yakın ve aşağıda verilen matematiksel ifadeler ile tanımlanmıştır (Şekil 3.13, 3.14, 3.15 ve 3.16):

1,0M tiyoüre için;

$$y = -11,3x + 92,5 \quad x \geq 0,25$$

0,5M tiyoüre için;

$$y = -7,1x + 89,7 \quad x \geq 0,25$$

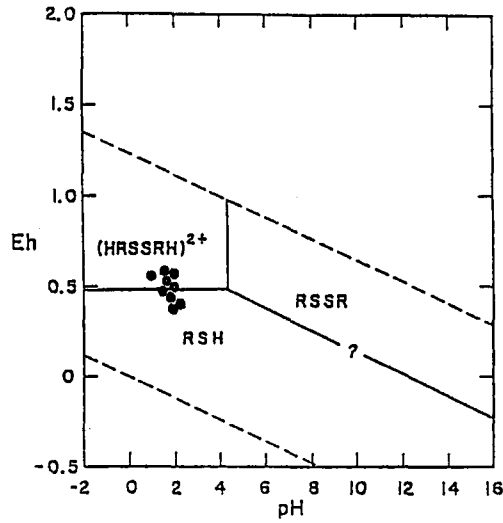
y = TU Bozunma Oranı (%)

x = Çözelti içinde Başlangıç Sodyum Sülfite Konsantrasyonu (%)

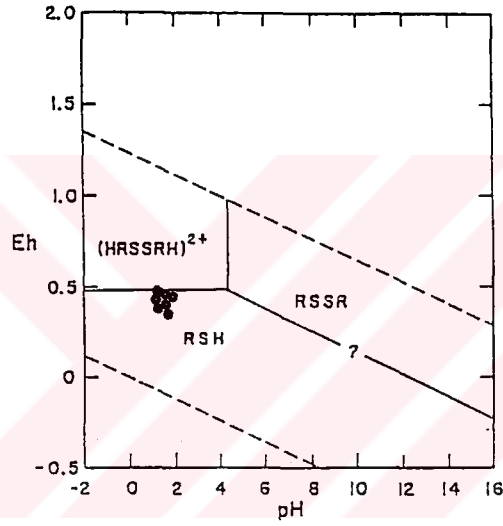
9-Farklı sıcaklıklarda yapılan tiyoüre bozundurma deneylerine göre; çözelti sıcaklığının 40°C değerlerine kadar tiyoüre bozunumunda düzenli bir artış eğilimi, 40°C' den yüksek sıcaklıklarda ise bozunma oranının azalan değerler verdiği gözlenmiştir (Şekil 3.17, 3.18 ve 3.19). Bu durum; tiyoürenin önce hızla formamidin disülfite formuna ve tekrar geri dönüşümsüz olarak tiyoüre formuna dönüştüğü biçiminde yorumlanmaktadır.

10-Farklı konsantrasyonlarda tiyoüre, demir sülfat ikili ve tiyoüre, demir sülfat ve sodyum sülfite üçlü reaktif sisteminde; farklı karıştırma süreleri sonunda elde edilen

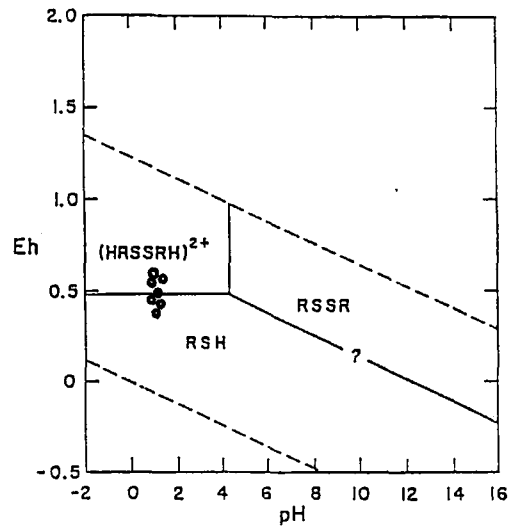
pH ve Eh ölçüm değerleri “Pourbaix” diyagramları üzerinde gösterilmiştir. 1,0M başlangıç tiyoüre konsantrasyonunda pH 1,0-2,0 arasında, farklı demir sülfat konsantrasyonlarında elde edilen pH-Eh değerleri Şekil 4.1; TU/FS molarite oranı “2” olacak şekilde pH 1,0 ve 2,0’ de, farklı sodyum sülfat konsantrasyonlarında elde edilen pH-Eh değerleri Şekil 4.2 ve 4.3’ teki “Pourbaix” diyagramları üzerinde verilmektedir. Cevhersiz ortamda, tiyoüre demir sülfat ve sodyum sülfat üçlü reaktif sisteminde ölçülen pH ve Eh değerleri; TU/Su sistemi ile hazırlanmış pH-Eh denge diyagramı üzerine taşındığında, deneysel verilerden elde edilen sonuçların “Pourbaix” diyagramı üzerinde tiyoüre liçi için geçerli pH-Eh aralığına çok yakın bölgede yer aldığı görülmektedir.



Şekil 4.1. 1,0M Başlangıç TU Konsantrasyonunda pH 1,0-2,0 Arasında, Farklı FS Konsantrasyonlarında Elde Edilen pH-Eh Değerleri



Şekil 4.2. TU/FS Molarite Oranı "2" Olacak Şekilde pH 1,0' de Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Elde Edilen pH-Eh Değerleri



Şekil 4.3. TU/FS Molarite Oranı "2" Olacak Şekilde pH 2,0' de Farklı Sodyum Sülfid Konsantrasyonlarında Elde Edilen pH-Eh Değerleri

5.SONUÇLAR

Bu tez kapsamında; kıymetli metallerin tiyoüre ile liçinde yaygın olarak kullanılan demir sülfat ve sodyum sülfidin cevhersiz ortamda, farklı pH ve sıcaklık koşullarında tiyoürenin bozunması üzerine etkileri incelenmiş; kullanılan reaktiflerin konsantrasyonları ile tiyoürenin bozunma oranı arasındaki ilişkinin matematiksel bir fonksiyonla tanımlanabilme olanakları araştırılmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar aşağıda maddeler halinde verilmektedir.

1-Tiyoüre, demir sülfat ve sodyum sülfid reaktiflerinin çeşitli koşullarda çözelti içinde ölçülen pH ve Eh değerlerinin literatür verileri ile büyük bir uyum içinde olduğu saptanmıştır.

2-Tiyoüre, demir sülfat ve sodyum sülfid üçlü reaktif sisteminde başlangıç çözelti pH'ının, tiyoüre liçinde kullanılan pH değerlerinde (1,0-2,0) tutulması halinde tiyoüre bozunurluğu standart sapması "1" e yakın bir matematiksel bağıntılar ile tanımlanabilmektedir.

3-Literatürde, tiyoürenin %50 oranında formamidin disülfite bozunmasını sağlayan TU/FS molarite oranı 1/1 olarak verilmektedir. Bu oran, tez kapsamında, cevhersiz ortamda ve TU-FS ikili sisteminde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre; pH=1,0-2,0 aralığında 4/1 ve TU-FS-NS üçlü sisteminde yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre ise (TU/FS/NS) $1/2/3,7 \cdot 10^{-2}$ olarak hesaplanmıştır.

4-TU-FS ikili ve TU-FS-NS üçlü sisteminde yapılan pH-Eh ölçümlerinden elde edilen değerler, literatürde verilen ve TU/Su sistemine göre hazırlanmış "Pourbaix" diyagramı üzerine adapte edilmiştir. Buna göre deneysel çalışmalardan elde edilen verilerin "pourbaix" diyagramında belirtilen ve tiyoüre liçi için öngörülen pH-Eh değerlerine uygun bölgede kaldığı görülmektedir.

5-Tiyoürenin farklı sıcaklık koşullarında bozunma kinetiğinin incelendiği deneysel çalışmalardan elde edilen sonuçlara göre, çözelti sıcaklığının 40⁰C'ın üzerine çıkması halinde, tiyoüre bozunurluğu azalan bir karakteristik göstermektedir. Bu durum literatür bilgilerinin ışığında, tiyoürenin önce formamidin disülfid formuna ve ardından tekrar geri dönüşümsüz olarak tiyoüre formuna geçtiği biçiminde yorumlanmaktadır.

6-Kıymetli metallerin liçinde kullanılan tiyoürenin bozunma reaksiyonunun incelenmesi konulu bu tez çalışması kapsamında cevhersiz ortamda elde edilen verilerin benzer sistematik içinde cevherli ortamda yapılarak sonuçların karşılaştırılması uygun olacaktır.

7-Ayrıca, deney sonuçları “Statistica” bilgisayar programı kullanılarak yorumlanmaya çalışılmış; ancak, deney gruplarındaki verilerin yetersiz kalması nedeniyle uygun lineer bağıntılar elde edilememiştir.

KAYNAKLAR

- [1] **Yüce, E. ; Önal, G. ; Hendrix, J. I. ;** 1994. Thiourea: An Alternative Lixiviant For Gold And Silver Extraction, Progress In Mineral Technology, Eds: Demirel, Ersayın, 417-424. Rotterdam.
- [2] **Flett, D. S. ; Derry, R. ; Wilson, J. C. ;** 1983. Transaction Inst. Mining And Metallurgy. 92, 216-223.
- [3] **Barbosa, O. ; Monhemius, A. J. ;** 1989. Precious Metals 89, Ed: M. C. Jha, S. D. Hill, TMS, Warrendale, PA.
- [4] **Dadgar, A. ; Shin, C. C. ; Galey, M. D. ; Sergent, R. H. ;** June 1988. Extraction Of Gold And Silver From Refractory Concentrates: Cyanide vs Bromine Process, The 12th IPMI Annual Meeting, Boston, MA.
- [5] **Sergent, R. H. ;** 1988. Randol Gold Forum. 167-169.
- [6] **Hiskey, J. B. ; Atluri, M. P. ;** 1988. Dissolution Chemistry Of Gold And Silver In Different Lixiviants, Mineral Processing And Extractive Metall. Review. 4, 95-134.
- [7] **Beyer, H. ;** 1963. Organic Chemistry, 271-272.
- [8] **Yüce, E. ;** 1995. Altın Gümüş İçeren Sülfürlü Bakırlı-Pirit Cevherlerinden Tiyoüre Liçi İle Altın Ve Gümüş Kazanımı, Doktora Tezi, İ. T. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Groenewald, T. ;** 1976. Hydrometallurgy . 1, 277-290.
- [10] **Groenewald, T. ;** 1977. Journal Of The S. African Inst. Of Mining And Metallurgy. 217-223.
- [11] **Chen, C. K. ; Lung, T. N. ; Wan, C. C. ;** 1980. Hydrometallurgy, 5, 207-212.
- [12] **Hiskey, J. B. ;** 1984. Minerals And Metallurgical Processing. 1-3, 173-178.
- [13] **Pyper, R. A. ; Hendrix, J. L. ;** 1984. Gold And Silver Leaching, Recovery And Economics, Eds: W. J. Schlitt, W. C. Larson, J. B. Hiskey, SME AIME, 75-80. Newyork.
- [14] **Wen, C. D. ;** October 1982. XIV. Int. Mineral Processing Congress. 17-23. Toronto-Canada.
- [15] **Gabra, G. ;** 1984. A Kinetic Study Of The Leaching Of Gold From Pyrite Concentrate Using Acidified Thiourea, Precious Metals: Mining Extraction And Processing, Ed: V. Kudryk, D. A. Corrigan, W. W. Lians, TMS-AIME, 145-173. Newyork.
- [16] **Schulze, R. G. ;** June 1984. Journal Of Mining. 62-65.
- [17] **Bilston, D. W. ; La Brooy, S. R. Woodcock, J. T. ;** 1984. Symp. Ser.-Australas Inst. Min. Metall , 36, 51-60.
- [18] **Sandberg, R. G. ; Huitat, J. L. ;** 1986. Journal Of Mines. 38, 18-22.

- [19] **Zegarra, C. R. ; Huyhua, J. C. ; Gundiler, İ. H. ;** 1988. SME Annual Meeting, 88-174. Phoenix-Arizona.
- [20] **Deschenes, G. ; Ghali, E. ;** 1988. Hydrometallurgy, 20, 179-202.
- [21] **Mc Innes, C. M. ; Sparrow, G. J. ; Woodcock, J. T. ;** 1989. World Gold 89.3 Ed:R. B. Bhappu, R. J. Harden. SME, 305-314.
- [22] **Pesic,B. ; Seal, T. ;** June 1990. A Rotating Disc Study Of Silver Dissolution With Thiourea İn The Presence Of Ferric Sulfate, Metallurgical Transactions, 21B, 419-427.
- [23] **Kenna, C. ; Moritz, P. ;** April 1991. World Gold 91, 133-137.
- [24] **Bruckard, W. J. ; Sparrow, G. J. ; Woodcock, J. T. ; Zhu, T. ;** 1991. World Gold 91, 99-108.
- [25] **Zhu, T. ;** 1992. Hydrometallurgy, 28, 381-397.
- [26] **Açma, E. ; Bor, F. Y. ; Wuth, W. ;** 1992. Gümüşköy Pasa Cevherinden Tiyoüre İle Gümüş Liçinin Kinetiği, Doğa, Turkish Journal Of Engn. And Enviromental Science,Tübitak, 16, 95-99.
- [27] **Arslan, F. ; Kızıldere, B. ; Perek, T. ; Hançer, M. ;** 1995. Kütahya-Gümüşköy Silisifiye Tüf Cevherlerinden Gümüşün Tiyoüre Liçi İle Kazanılması, Metalurji Dergisi.
- [28] **Tükel. Ç. ; Çelik, H. ; İpekoğlu, Ü. ; Tanrıverdi, M. ; Mordoğan, H. ;** 1996. "Leaching Of Ovacık Gold Ore With Cyanide And Thiourea". Chancing Scopes In Mineral Processing: Balkema, Rotterdam. 567-572. Ed: Kemal, M. ; Arslan, V. ; Akar, A. ; Canbazoglu, M.
- [29] **Bakay, B. ;** 1998. Artvin Cerratepe Yöresi Altın-Gümüş İçeren Cevherlerinden Tiyoüre Liçi Yöntemiyle Gümüş Eldesi. İ.T.Ü. Maden Fakültesi Lisans Tezi.
- [30] **Tonay, O. ; Kapdaslı, I. ;** 1984. Fiziksel Kimya
- [31] **Avery, H. E. ; Shaw, D. J. ;** 1971. Basic Physical Chemistry Calculations Butterworth Co. Ltd. London.

ÖZGEÇMİŞ

1973 yılında Manisa’ da doğan Bora Burak YARKUTAY; ilk öğrenimini İlhami Ahmet Örnekal ve orta öğrenimini Fenerbahçe lisesinde tamamladıktan sonra; 1990 yılında İ.T.Ü. Maden Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümüne girmiştir. Mezuniyetini takiben, 1995 yılında, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı’ nda yüksek lisans öğrenimini tamamlamıştır.

