

**BERGAMA OVACIK ALTIN CEVHERİNE TİYOSÜLFAT
LİÇİNİN UYGULANMASI**

107086

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Mad. Müh. Barış SAYINER
F598Y023

101086

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Haziran 2000
Tezin Savunulduğu Tarih : 21 Haziran 2000

Tez Danışmanı :

Doç. Dr. Fatma ARSLAN

F Arslan

Diğer Jüri Üyeleri

Prof. Dr. Güven ÖNAL

G Önal

Prof. Dr. Ercan AÇMA

E AÇMA

HAZİRAN 2000

ÖNSÖZ

Tiyosülfat liçi konusunda yaptığım bu çalışmanın daha sonraki çalışmalara da ışık tutmasını umuyorum. En başta Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı laboratuvarlarında çalışmama olanak tanıyan Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı Başkanı Sayın Hocam Prof. Dr. Suna ATAK'a ve her zaman yardımlarını gördüğüm danışman hocam Doç. Dr. Fatma ARSLAN'a teşekkürlerimi sunarım. Kimyasal analizler konusunda yardımlarını esirgemeyen Y. Doç. Dr. Ekrem YÜCE, Kimya Müh. Murat SEVİNÇ ve Kimya Müh. Sezin ERACAR' a, numune sağlanmasında ve Au analizlerinin yapılmasında maddi destek sağlayan Eurogold Madencilik A.Ş.'nin Genel Müdürü Sabri KARAHAN'a ve Maden Yük. Müh. Erkan KÖKSAL'a teşekkür etmek isterim. Ayrıca, tez savunmam sırasında yaptıkları önemli katkılardan dolayı Prof. Dr. Güven ÖNAL ve Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya teşekkür ederim. Bu çalışma, İTÜ Araştırma Fonu tarafından da desteklenmiştir.

Çalışmalarım sırasında maddi manevi desteklerini esirgemeyen Anneme ve Babama, Arkadaşlarım Maden Müh. A.Barış AKKAYA ve A.Bahri GÜNGÖR'e teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2000

Barış SAYINER

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1 Siyanüre Alternatif Reaktifler	2
2.1.1 Tiyoüre ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$)	3
2.1.2 Tiyosiyanat (SCN^-)	5
2.1.3 Amonyak	5
2.1.4 Halojenler	5
2.1.4.1 Brom	6
2.1.4.2 Klor	7
2.1.4.3 İyot	7
3. TİYOSÜLFAT LIÇI	8
3.1 Tiyosülfat Liçinin Kimyası	10
3.2 Tiyosülfat Liç Çözeltilisinden Altın ve Gümüşün Kazanımı	17
3.3 Reaktiflerin Geri Kazanımı	17
3.4 Tiyosülfat Liçi Üzerinde Tesis Bazında Uygulama Çalışmaları	18
3.5 Tiyosülfat Liçinin Toksisitesi	19
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	22
4.1 Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri	23
4.2 Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Düzenekler	24
4.3 Çözündürme Deneyleri	24
4.3.1 CuSO_4 Konsantrasyonunun Etkisi	24
4.3.2 Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi	26
4.3.3 Tiyosülfat Konsantrasyonunun Etkisi	28

4.3.4 Katı /Sıvı Oranının Etkisi	31
4.3.5 Sıcaklığın Etkisi	32
4.3.6 Sülfid İyonlarının Etkisi	35
4.4. Reaktif Maliyet Analizi	40
5. SONUÇLAR	42
KAYNAKLAR	44
EK 1 Kalkopirit Konsantresinden Cu, Au ve Ag'nin Ayrı Ayrı	
Kazanılması	46
EK 2 Tiyosülfat Liçinden Gelen Yüklü Çözeltiden Au ve Ag'nin	
Kazanılması	47
EK 3 Örnek Bir Tiyosülfat Liçi Akım Şeması	48
EK 4 Altın Analizi (Küpelasyon)	49
EK 5 Gümüş Analizi	50
EK 6 Tiyosülfat Tayini	51
ÖZGEÇMİŞ	53

TABLolar LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Altın Çözündürme Sistemleri [1,4]	3
Tablo 3.1. Atık Unsurlar İçin Akut Memeli Toksisite Kriterleri [1]	20
Tablo 3.2. Siyanür ve Siyanüre Alternatif Bazı Çözücülerin Toksisite Verileri [1]	20
Tablo 4.1. Ovacık Altın Cevherinin Kimyasal İçeriği	23
Tablo 4.2. Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Ag Çözünürlüğüne (%) Etkisi	24
Tablo 4.3. Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Au Çözünürlüğüne (%) Etkisi	26
Tablo 4.4. Amonyak Konsantrasyonunun Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi	27
Tablo 4.5. Amonyak Konsantrasyonunun Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi	28
Tablo 4.6. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi	29
Tablo 4.7. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi	30
Tablo 4.8. Katı/Sıvı Oranının Gümüş Çözünmesine Etkisi (%)	31
Tablo 4.9. Katı/Sıvı Oranının Altın Çözünmesine Etkisi (%)	31
Tablo 4.10. Sıcaklık Değişiminin Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi	32
Tablo 4.11. Sıcaklık Değişiminin Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi	32
Tablo 4.12. Sıcaklığa Göre Tiyosülfat Tüketim (kg/t)	34
Tablo 4.13. Sülfid Konsantrasyonunun Ag Çözünme Verimine (%) Etkisi	35
Tablo 4.14. Sülfid Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine (%) Etkisi (4 saat)	36
Tablo 4.15. Sülfidin Tiyosülfat Tüketimine Etkisi (kg/t)	38
Tablo 4.16. Sülfid (0,05M)Kullanılan Deneylerde Sıcaklığın Ag Çözünme Verimine (%) Etkisi	38
Tablo 4.17. Sülfid (0,05M) Kullanılan Deneylerde Sıcaklığın Au Çözünme Verimine (%) Etkisi	39

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 3.1. Altın – Tiyosülfat – Amonyak Üçlü Sistemindeki Eh-pH Diyagramı (5 mg/l Au, 1 M $S_2O_3^{2-}$, ———1 M NH_3 ; - - - - 3M NH_3) [7]11
- Şekil 3.2. Gümüş – Tiyosülfat – Amonyak Üçlü Sistemindeki Eh-pH Diyagramı (20 mg/l Ag, 1 M $S_2O_3^{2-}$, ——— 1 M NH_3 ; - - - - 3M NH_3) [7]12
- Şekil 3.3. Bakır – Tiyosülfat – Amonyak Üçlü Sistemindeki Eh-pH Diyagramı (——— 1 M $S_2O_3^{2-}$, 6,3 mM Cu^{2+} , 1 M NH_3 ; - - - - 1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1 M NH_3) [7].13
- Şekil 3.4. Bakır – Tiyosülfat – Amonyak Üçlü Sistemindeki Eh-pH Diyagramı (——— 0,1 M $S_2O_3^{2-}$, 6,3 mM Cu^{2+} , 1 M NH_3 ; - - - - 0,1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1 M NH_3) [7].14
- Şekil 3.5. Bakır – Tiyosülfat – Amonyak Üçlü Sistemindeki Eh-pH Diyagramı (——— 1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1 M NH_3 ; - - - - 0,1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1 M NH_3) [7].14
- Şekil 3.6. Bakır – Tiyosülfat – Amonyak Üçlü Sistemindeki Eh-pH Diyagramı (——— 1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1 M NH_3 ; - - - - 1 M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 3 M NH_3) [7].15
- Şekil 4.1. Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Gümüş Çözünme Verimine Etkisi (0,5 M tiyosülfat, 0,1 M NH_3 , 20 °C, 1/10 katı/sıvı oranı).....25
- Şekil 4.2. $CuSO_4$ Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine Etkisi (0,5 M tiyosülfat, 0,1 M NH_3 , 20 °C, 1/10 katı/sıvı oranı)..... 26
- Şekil 4.3. NH_3 Konsantrasyonunun Ag Çözünme Verimine Etkisi (0,01M bakır sülfat, 0,5 M tiyosülfat, 20 °C sıcaklık ve 1/10 katı/sıvı oranı)..... 27
- Şekil 4.4. NH_3 Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine Etkisi (0,01M bakır sülfat, 0,5 M tiyosülfat, 20 °C sıcaklık ve 1/10 katı/sıvı oranı).....28
- Şekil 4.5 Tiyosülfat Konsantrasyonunun Ag çözünme verimine etkisi (0,01 M $CuSO_4$, 1M NH_3 , 20°C, 1/10 katı /sıvı oranı)29

Şekil 4.6	Tiyosülfat Konsantrasyonunun Au çözünme verimine etkisi (0,01 M CuSO ₄ , 1M NH ₃ , 20 °C, 1/10 katı /sıvı oranı).....	30
Şekil 4.7.	Katı/Sıvı Oranının Gümüş Çözünme verimine Etkisi (1,2M tiyosülfat, 1M Amonyak, 0,01 M Bakır Sülfat ve 20°C).....	31
Şekil 4.8.	Katı/Sıvı Oranının Altın Çözünme Verimine (1,2M tiyosülfat, 1M Amonyak, 0,01 M Bakır Sülfat ve 20°C).....	32
Şekil 4.9.	Sıcaklığın Ag Çözünme verimine etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).....	33
Şekil 4.10.	Sıcaklığın Au Çözünme verimine etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak)	33
Şekil 4.11.	Sıcaklığa Göre Tiyosülfat Tüketimi (1/10 katı/sıvı oranı, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat, 1M amonyak ve 20°C).....	35
Şekil 4.12.	Sülfid Konsantrasyonunun Ag Çözünme Verimine Etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 20 °C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).....	36
Şekil 4.13.	Sülfid Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine Etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).....	37
Şekil 4.14.	Sülfidin Tiyosülfat Tüketimine Etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).....	38
Şekil 4.15.	Sülfid Kullanılan Deneylerde Sıcaklığın Ag Çözünme Verimine Etkisi (0,05M sülfid, 1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).....	39
Şekil 4.16.	Sülfid Kullanılan Deneylerde Sıcaklığın Au Çözünme Verimine Etkisi (0,05M sülfid, 1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).....	40

BERGAMA OVACIK ALTIN CEVHERİNE TİYOSÜLFAT LIÇİNİN UYGULANMASI

ÖZET

Değerli metal içeren cevherlerden altın ve gümüşün çözündürülmesinde 100 yılı aşkın süredir kullanılan yöntem siyanür ile çözündürme yöntemidir. Ancak, siyanürlemenin yavaş bir proses oluşu, bazı cevher türlerine uygulanamayışı ve toksik özelliği nedeniyle çevreye olumsuz etkileri olabileceğinden günümüzde alternatif çözümler konusunda araştırmalar sürmektedir. Bunlar arasında, tiyoüre, brom, çeşitli tuzlar, Na-siyanat, tiyosülfat sayılabilir.

Değerli metal içeren cevherlerin tiyosülfat liçi, klasik siyanürleme yöntemine karşı, toksik olmayan alternatif bir teknik olarak geliştirilmiştir. Bu proses, yabancı katyonların düşük oranda ortaya çıkması dolayısıyla siyanürden üstündür. Aynı zamanda, altın ve gümüş, daha kısa sürede, yüksek verimde çözeltiye alınabilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemiz cevherlerine henüz uygulanmamış olan tiyosülfat liçinin Bergama-Ovacık altın cevherine uygulanması olanaklarının araştırılmasıdır. Yapılan deneysel çalışmalarda değişken olarak, tiyosülfat, bakır sülfat, amonyak ve sodyum sülfat konsantrasyonu, sıcaklık, katı/sıvı oranı ve süre alınmış olup optimum çözündürme koşulları belirlenmiştir. 38 mikronun altına kademeli olarak öğütülen cevherle yapılan deneylerde, maksimum Au-Ag çözünme verimi, 1,2M tiyosülfat, 1M amonyak, 0,01M CuSO_4 , 0,01 M NaSO_3 , 1/10 katı/sıvı oranı, 800 dev/dak karıştırma hızı ve 20°C'lik sıcaklık koşullarında yapılan liç işlemiyle elde edilmiştir. Bu koşullarda, 4 saatlik çözündürme sonucu %100 Au ve %100 Ag kazanma verimine ulaşılırken tiyosülfat tüketimi 57,33 kg/t, sülfat tüketimi 0,71 kg /t olup amonyağın %10'unun buharlaşmayla kaybedildiği kabul edilerek 68,3 kg/t amonyağın tükendiği belirlenmiş, bakır sülfatın ise geri dönüşümlü olarak tümünün yeniden kullanılabilirdiği belirlenmiştir. Buna göre, 1 ton cevherin 4 saatlik çözündürülmesi sonucu toplam reaktif maliyeti \$174,08 /t cevher olmuştur. Bu, daha önce yapılan çalışmalarda siyanür için \$3,24 /t ve tiyoüre için 62,22 /t olup bu cevher için en ekonomik proses siyanür liçi olarak gözükmektedir.

APPLICATION OF THIOSULFATE LEACH TO BERGAMA OVACIK GOLD ORE

SUMMARY

Cyanide has been the major leaching reagent used for recovering precious metals from precious metal bearing ores for 100 years. However, since cyanidation is a slow process, not applicable to some ores and causes environmental problems due to its high toxicity, studies on alternative reagents have been continuing. Thiourea, bromide, some salts, Na-cyanide and thiosulfate can be mentioned in this group.

Thiosulfate leaching of precious metals from gold and silver bearing ores was developed as a non-toxic method against classical cyanidation method. This process has advantage over cyanidation by dissolving less heavy metals during leaching, and also dissolves Au and Ag fast and efficiently.

The aim of this study is to investigate the possibilities of applying thiosulfate leaching to Bergama-Ovacik gold ore. Experimental studies were performed by changing sodium thiosulfate, ammonia, cupric sulfate, sodium sulfite concentrations, temperature and solid/liquid ratio and optimum conditions were determined. In the experiments performed with -38 micron ore sample, optimum conditions were found to be 1,2 M thiosulfate, 1 M ammonia, 0,01 M CuSO₄, 0,01 M sulfite, 1/10 solid / liquid ratio and 20°C temperature. In these conditions, approximately 100%Au and 100% Ag extractions obtained in 4 hours while 57,33 kg/t thiosulfate, 0,71 kg/t sulfite and 68,3 kg/t ammonia were consumed assuming all cupric sulfate was recycled. Total reagent cost was 174,08 \$/t of ore after 4 hour-leaching. This was determined as \$3,24/t for cyanide and \$62,22/t for thiourea in the previous studies, cyanidation seems to be the most economical process for this ore.

1. GİRİŞ

Gravimetrik yöntemlerle kolayca işletilebilen plaser altın yataklarının dünyada giderek tükenmesi altın ve gümüşün kazanımında düşük tenörlü cevherlerin işlenmesini zorunlu hale getirmiştir. Böyle olunca, altın ve gümüşün kazanımı ancak hidrometalurjik yöntemlerle sağlanabilmektedir. Altın üretiminde siyanür liçi, bugün dünyada endüstriyel olarak 100 yılı aşkın süredir uygulanan ve liç kimyası çok iyi etüd edilmiş yöntem olmuştur. Ancak, özellikle siyanürün yüksek toksisitesi, düşük liç kinetiği ve bazı cevherlere uygulanamaması, alternatif liç reaktifleri üzerindeki çalışmalara hız kazandırmıştır.

Bugüne kadar bu reaktiflerden üzerinde en çok araştırma yapılan tiyoüre olmuştur. Tiyoüre, altını çok kısa sürede çözeltiye alması bazı cevherlerde siyanüre göre daha selektif olması dolayısıyla avantajlı görünmektedir; bunun yanında altının çözeltiden kazanımının zorluğu, yüksek reaktif tüketimi ve çok düşük pH'larda çalışılması zorunluluğundan dolayı bugün için endüstriyel uygulaması yoktur. Tiyosülfat liçi, ağır metallerin daha az çözeltiye geçmesi, daha az toksik olması ve üzerinde nispeten daha az sayıda araştırma yapılmış olmasıyla dikkat çekmektedir. Özellikle, yığın ve yerinde liç uygulamalarında siyanür kullanımının çevresel riski arttığından tiyosülfat ile yapılan çalışmalar daha çok bu yönde sürdürülmektedir.

Bu çalışmanın amacı, ülkemiz cevherlerine henüz uygulanmamış tiyosülfat liçinin Ovacık Altın cevherine uygulanabilirliğinin araştırılmasıdır.

Beş bölümden oluşan tezin birinci bölümünde giriş; ikinci bölümünde genel bilgiler, siyanüre alternatif reaktiflerin avantajları ve dezavantajları, üçüncü bölümde tiyosülfatın liç kimyası ve üzerinde yapılan araştırmaları içeren literatür bilgileri ve çevresel olası etkileri ayrıntılı şekilde verilmiştir. Dördüncü bölümde, deneysel çalışmalar, sonuçlar ve yorumları yer almaktadır. Beşinci ve son bölümde tüm deneysel sonuçlardan elde edilen genel sonuçlara yer verilmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Liç yöntemiyle altın ve gümüşün çözeltiliye alınma işlemleri ilk olarak halitlerin (Cl, Br, I) kullanımıyla başlamıştır. 1800'li yıllarda cevherden altın kazanımında uygulanan yöntem olan klorinasyon prosesi, 1800'lerin sonlarına dek en çok kullanılan yöntem olmuştur [1,2]. 1891 yılında, Yeni Zelanda'daki Crown Madeni'nde ilk siyanürleme işleminin uygulanmasıyla halitler, yerini daha selektif bir liç reaktifi olan siyanüre bırakmıştır [1]. Bununla beraber, siyanürün olası çevresel etkileri, bazı cevherlere uygulanamayı ve yavaş liç kinetiği, alternatif çözücüler üzerindeki çalışmalara hız kazandırmıştır. Bugüne kadar üzerinde en çok araştırma yapılmış alternatif reaktif tiyoüre olmuştur. Tiyosülfat ise toksik olmaması ve üzerinde nispeten daha az araştırma yapılmış olmasıyla ilgi çekmektedir. Bu bölümde alternatif çözücüler hakkında genel bilgiler verilmiştir.

2.1 Siyanüre Alternatif Reaktifler

Siyanüre, gelecekte endüstriyel çapta alternatif olabilecek sistemin hem ekonomik olması hem de çevresel etkilerinin az olması gerekmektedir. Alternatif çözücülerin çoğu siyanürlemeden daha yüksek liç kinetiği sunabildikleri halde genellikle ekonomik nedenlerden dolayı endüstriyel çapta kullanım alanı bulamamışlardır. Siyanüre alternatif reaktiflerden bugüne kadar en detaylı incelenen, tiyoüre olmuştur [1,3,4,]. Üzerinde laboratuvar çapında çalışmalar sürdürülen reaktifler Tablo 1.1' de toplu halde verilmiştir.

Tablo 1.1. Altın Çözündürme Sistemleri [1,4]

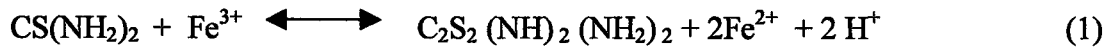
Liç Reaktifi	Kullanılan Oksitleyici	Çözeltideki Metal Kompleksi	Optimum pH
<i>Alkali Sistemler</i>			
Siyanür	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	pH>10
Amonyak-Siyanür	O ₂	Au(CN) ₂ ⁻	pH>10
Organik Nitriller	O ₂	Au[CH(CN) ₂] ₂ ⁻	pH>7
Alkali siyanoform	O ₂	Au[C(CN) ₃] ₂ ⁻³	pH>10
<i>Nötral Sistemler</i>			
Tiyosülfat	O ₂	Au(S ₂ O ₃) ₂ ⁻³	pH>7
Bromosiyanid	Br, CN	Au(CN) ₂ ⁻	pH=7
Bromür	Br ₂	AuBr ₄ ⁻	pH=7
<i>Asidik Sistemler</i>			
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<3
Tiyoüre	Fe ⁺³ , H ₂ O ₂	Au[CS(NH ₂) ₂] ₂ ⁻	pH=1-2

2.1.1 Tiyoüre (CS(NH₂)₂)

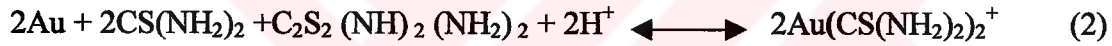
Tiyoüre, altın ve gümüş ile kompleks yapabilen bir reaktiftir. Altın ve gümüşün tiyoüre ile liçi 1941'lerden beri bilinmesine rağmen günümüzde pek çok araştırmacının ilgisini çekmekte ve Au ve Ag için alternatif bir ekstraksiyon prosesi olarak düşünülmektedir. Tiyoüre, uygun bir oksitleyici ile metalik altın ve gümüşü çözündürülebilir. Tiyoürenin klasik siyanürlemeye karşı, alkali çözeltilere karşı asidik çözelti kullanılması, anyonik metal-siyanür komplekslerine karşı katyonik kompleksler oluşturması, asidik tiyoüre çözeltilerinde reaksiyonların daha hızlı meydana gelmesi ve asidik tiyoüre çözeltilerinin, Au ve Ag ekstraksiyonundaki bazı durumlarda, toksik ve korozyif olmayan bir seçenek olması avantajlarından bazılarıdır [1,5].

Tiyoüre liçi, asidik çözeltilerde (pH=1-2) ve 45°C'ye kadar olan sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu amaçla, sülfürik, hidroklorik veya nitrik asit kullanılabilirse de ekonomikliğı nedeniyle sülfürik asit tercih edilmektedir [1].

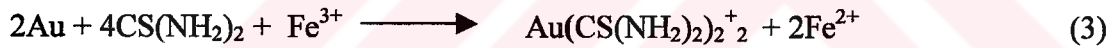
Tiyoüre ile çözündürme reaksiyonunda oksitleyici olarak, çözeltiye Fe^{3+} ilave edilmelidir. Genellikle, tiyoüre liğinde gerekli olan Fe^{3+} , cevherin çözünmesi sırasında çözeltiye geçen demirden sağlanabilir ki, oksitlenmiş cevherlerin içinde yeterince Fe^{+3} bulunmaktadır. Eğer cevherler, yüksek miktarda karbonat içerirse, bu asit harcamasını arttıracaktır. Ferrik demir en etkin oksitleyici olmasına rağmen H_2O_2 , Na-peroksit, ozon, potasyum permanganat veya, formamidin disülfid ($\text{C}_2\text{S}_2(\text{NH})_2(\text{NH})_2$) de aynı amaçla kullanılabilir. Ayrıca, eğer cevher kükürt içeriyorsa SO_2 de oksitleyici olarak kullanılabilir. Formamidin disülfid, oksitleyici ortamda, asidik çözeltilerde tiyoürenin kendi kendine oksitlenmesiyle oluşmaktadır. Tiyoüre çözeltilerinde formamidin disülfid altının çözünmesi için etkin bir oksitleyicidir. Birinci kademede, tiyoüre formamidin disülfite oksitlenir [5];



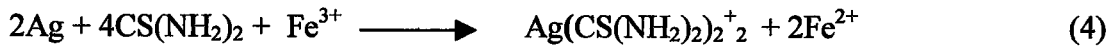
Görüldüğü gibi, tiyoürenin oksidasyonu, tersinir bir reaksiyon olup özel redükleyicilerle formamidin disülfid tiyoüreye dönüştürülebilir. İkinci kademede, Au ve Ag formamidin disülfid ile oksitlenir ve katyonik altın-tiyoüre kompleksi oluşur;



Böylece, altın için toplam reaksiyon ;



ve gümüş için;



olacaktır. Reaksiyonlardan görüldüğü gibi tiyoüre, stokiyometrik oranlarda çözeltide bulunmalı ve kompleks yapıcı ve oksitleyici reaktiflerin oranı dikkatlice ayarlanmalıdır. Eğer oksidasyon kontrol edilmezse, rektif harcaması önemli ölçüde artacaktır [1,5].

Günümüze değin tiyoürenin Avustralya New South Wales'teki New England Antimuan Madeni dışında bilinen bir uygulaması olmamıştır. Burada da kısa bir süre kullanıldıktan sonra vazgeçilmiştir. Bu madende kullanılmasının sebebi, siyanürden farklı olarak, tiyoürenin altını çözündürme kinetiğinin antimuana göre hızlı olması ve altının yaklaşık %45 Sb içeren cevherden selektif olarak kazanılabilmesi nedeniyle antimuan konsantrelerine uygulanabileceğidir [1].

2.3.2 Tiyosiyanat (SCN⁻)

Tiyosiyanat altını kısa sürede çözebilen bir reaktif olmasına rağmen gümüşle çözünmeyen bileşik oluşturması ve reaktifin oksitlenmeye karşı çok hassas olmasıyla bozunma hızının yüksek oluşu, önemli dezavantajlarını teşkil etmektedir [1,3,4,6,]. Altın(I) ve altın(II); tiyosiyanatla Fe³⁺ iyonlarının oksitleyici olarak kullanılmasıyla pH= 2-3'de kararlı bileşikler oluşturmaktadır. Fe³⁺ iyonları nispeten düşük hızda oksitlenme sağlayabilmektedir. Oksitleyici olarak hidrojen peroksitin kullanılması çözüldürmeyi hızlandırmasının yanında tiyosiyanatı da hızla okside ettiğinden uygun olmamaktadır. Altın, pH=2-3'te tiyosiyanat çözeltilerinde Au¹⁺ ve Au³⁺ halinde çözünür:



Bu reaksiyonlar için ise en uygun oksitleyici Fe³⁺ iyonları olmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon Fe³⁺ iyonunun tiyosiyanatı oksitlemesini göstermektedir:



Tiyosiyanatın gümüşle, çözünmeyen gümüş-tiyosiyanat kompleksini oluşturması önemli bir dezavantajdır. Böylece, gümüş bu yöntemle kazanılamamaktadır. Ayrıca, tiyosiyanat tüketimi sıcaklık artışından çok etkilenmektedir. Öyle ki, 20°C sıcaklıkta dahi yüksek tiyosiyanat tüketimi oluşmaktadır.

2.1.3 Amonyak

Amonyak-siyanür karışımı, belirli konsantrasyon ve belirli NH₃/CN⁻ oranlarında altını, bakıra göre selektif olarak çözüdürebilmesi, amonyak-siyanür sisteminin en önemli avantajıdır. Bununla beraber, az toksik ve az korozyif olması, refrakter sülfürlü cevherlerde uygulanabilmesi, hızlı liç kinetiği ve rejenere edilebilirliği önemli avantajlarıdır. Yüksek kapital maliyeti, atmosfere amonyak salınım riski ve katı-sıvı ayrımının zorluğu dezavantajlarını oluşturmaktadır [1].

2.1.4 Halojenler

Cl⁻, Br⁻, I⁻, geçmişte Au ekstraksiyonunda uzun süre kullanılmış, bugün için üzerinde yoğun araştırmalar sürdürülen reaktiflerdir [1,3].

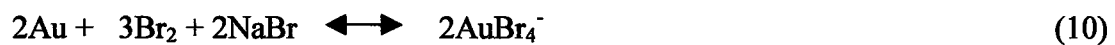
2.1.4.1 Brom

Bromun madencilikte kullanımına ilişkin ilk patent 1881 yılında alınmıştır. Brom ve tuzlarının ticari olarak kullanımı bu yüzyılın başlarına kadar gitmektedir. Bu zaman dilimi içinde bromür ve bromat karışımı (asit ile muamele edildiğinde elementel brom oluşur) madencilikte kullanılmış olup, 1940'larda brom tuzlarının altını çözündürebildiği belirtilmiştir. Son yıllarda literatürde brom/bromür bileşimlerinin altını çözmede ve hurdalardan altın elde etmede kullanıldığı gösterilmiştir. Siyanürleştirmeye göre brom liçinin avantajları olarak, yüksek ekstraksiyon verimi, asidik pH aralığında çalışılması ve daha az çevre kirliliği oluşması sayılabilir [1,5].

Yapılan son çalışmada, Sergent ve Thanstrom, brom liçinin klasik siyanürlemeye nazaran daha emniyetli ve çevresel kirliliğe yol açmadan kullanılabileceğini ispatlamışlardır. Ticari isimleri Geobrom 5500 ve Geobrom 3400 olan brom içerikli iki tür ürün geliştirilmiştir. Geobrom'un buharlaşma basıncının elementel bromunkinden oldukça düşük olması (25°C 'de 217°C 'ye karşılık 70 mmHg) Geobrom'u elementel broma göre emniyetli kılar. Geobrom çözeltisinden altının çözünmesi aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır [5]:



Toplam reaksiyon ise;



Bu reaksiyona göre Au önce brom ile Au^{3+} 'e oksitlenmekte ve AuBr_4^- kompleks iyonunu oluşturarak çözeltide kararlı bir şekilde kalmaktadır [5].

Brom liçinin, geniş pH aralığında çalışılabilmesi, Geobrom halinde toksik olmaması, sülfürlü cevherlerde reaktif tüketimi açısından avantajlı olması ve yüksek ekstraksiyon verimi ve kısa liç süresi (2-4 saat) önemli avantajlarındandır. Reaktif tüketiminin fazlalığı ve nötral çözeltide altının yüzeyinin pasive olabilmesi dezavantajlarıdır [5].

2.1.4.2 Klor

Altın klor gazıyla hızlı bir şekilde çözeltiye alınabilmektedir. Aslında Au'yu çözündürme hızı siyanüre göre çok daha hızlı olmasına rağmen cevherin içindeki sülfür ve diğer aktif bileşenler reaktif sarfiyatını arttırır ve çözünmüş altını tekrar metalik altına indirgeyebilir. Düşük pH'da (2-3) çalışılmasından dolayı da tesisteki korozyonu artırarak yüksek maliyet oluşturabilir. Çözünme aşağıdaki gibidir [1,6]:



Bu reaksiyonlara göre altın Au^{3+} ve Au^+ olarak çözünebilmektedir. Bazı karbonlu cevherlerde oksitleyici ön işlem olarak kullanılabilmesi, Cu'lu oksit altın cevherlerinde iyi çözünme verimi sağlayabilmesi, siyanürle rekabet edebilecek ölçüde düşük maliyetler sunabilmesi, hızlı liç kinetiği sunması ve pülpde karbon yöntemine uygun olması en önemli avantajlarıdır. Bunun yanında, klor gazının yüksek zehirleyici özelliği ve tesis bazında korozif etkileri dezavantajları olarak sayılabilmektedir [1,6].

2.1.4.3 İyot

Halojenlerden iyodür, alternatif bir çözücü olarak çok sayıda araştırmaya konu olmuştur. Halojenler içinde altınla en stabil kompleksi $[\text{AuI}_4^-]$ oluşturan reaktiftir. Altınla oluşturduğu reaksiyon aşağıdaki gibidir [1] :



İyot halojenler içinde en kararlı altın kompleksini oluşturmaktadır. Genellikle metal sülfürleri okside etmez, böylece aşırı reaktif sarfiyatı oluşmamaktadır. Au'yu geniş bir pH aralığında çözebilmektedir ve atık çözeltiden geri kazanımı kolaydır. Bunların yanında yüksek reaktif maliyeti ve sağlık riski oluşturması diğer halojenlerdeki gibi önemli dezavantajdır [1,3].

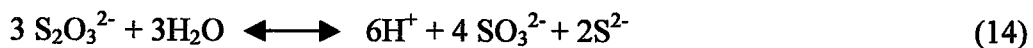
3. TİYOSÜLFAT LIÇİ

Tiyosülfat, hızlı liç kinetiği ve üzerinde az sayıda araştırma yapılmış olmasıyla siyanüre alternatif reaktifler arasında ilgi çeken bir reaktif olmuştur.

Tiyosülfatın ilk bilinen kullanımı, 1880'lerde altın liçinde von Petra prosesinin bir bölümü olarak gümüşün kazanımıdır. Bu proseste cevherlere klorlama kavurması uygulanmış ve sonra sodyum tiyosülfatla liç uygulanmıştır. Gümüşün klorürlü bileşiğinden sodyum tiyosülfat ile gümüş kazanılmıştır [1]. 1972'de Umetsu ve Tozawa saf altının bakır iyonları içeren amonyaklı tiyosülfat çözeltilerinde çözünmesini incelemişler ve ortamda $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ bileşiği bulunmadığında altının çözünme kinetiğinin çok düşük olduğu; 65-100 °C'lik liç sıcaklıklarında Cu_2S oluşumu ve bunun altın yüzeyini kaplamasıyla çözünmenin durduğu; 140°C'den yüksek sıcaklıklarda tiyosülfat iyonlarının aşırı oksitlenmesiyle çözünme veriminin düştüğü sonuçlarına varmışlardır [7].

1978'de Berezowsky ve Sefton, atmosferik amonyaklı tiyosülfat liçini sülfürlü bakır konsantrelerine uygulamışlar , bakır ve değerli metalleri ayrı ayrı elde etmişlerdir. Bu proseste, akım şemasında tiyosülfat liçi ikinci kademe olarak uygulanmıştır. Birinci liç kademesinde kalkopirit konsantresine amonyak ve amonyum sülfat karışımıyla liç uygulanmış bakır kazanılmıştır. Artıktan Au ve Ag kazanımı ise amonyaklı tiyosülfat liçi ile gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemle siyanürlemeye göre daha yüksek verim elde etmişlerdir (%92-94 Au , %83-87 Ag) [8].

1981 ve 1983'te B.J. Kerley aldığı iki patentte tiyosülfat liçini özellikle Mn içeren işlenmesi zor cevherler üzerinde denemiş ve başarılı sonuçlar elde etmiştir [9,10]. Kerley, makalesinde amonyaklı tiyosülfat liçinde sülfid (SO_3^{2-}) iyonlatının çözeltideki S^{2-} iyonlarını bağlayarak çözünmüş metallerin metal sülfidler halinde çökmesini engellediğini ve tiyosülfatın stabilizasyonunu sağladığını aşağıdaki reaksiyon uyarınca göstermiştir:



Ayrıca sülfid iyonlarının, özellikle Mn içeren işlenmesi zor cevherlerde Mn ile bileşik yaparak değerli metallerin liçini kolaylaştırdığını belirtmiştir. Genellikle, işlenmesi zor olan değerli metal cevherlerinde değerli metaller Mn bileşikleri tarafından kitli halde bulunmaktadır. Sülfid Mn ile bileşik yaparak reaktifin değerli metal ile temas etmesini sağlar:



Buna dayanarak, Kerley %2,1 Mn içeren ve işlenmesi çok zor olan bir değerli metal cevherine amonyaklı tiyosülfat liçini uygulamış %83,5 Ag, %95 Au verimlerine ulaşmıştır [9,10]. Kerley, liç koşullarında pH>7 olması gerektiğini belirtmiş ve en azından % 0,05 sülfid iyonu eklenmesini önermiştir. Ayrıca, elementel kükürt ve kükürtdioksit ilavesiyle tiyosülfatın in situ olarak yeniden üretiminden bahsedilmiştir.

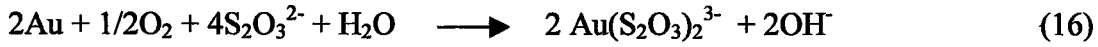
1983'de Flett Derry ve Wilson sülfürlü gümüş minerallerinin amonyaklı tiyosülfat liçi üzerinde araştırmalar yapmışlar, çözünen gümüş miktarındaki artışın hem tiyosülfat hem de bakır konsantrasyonlarındaki artışa paralel olduğunu göstermişlerdir. Ayrıca, Cu_2S 'in Ag_2S liçi sırasında oluştuğunu göstermişlerdir [4,7]. 1987'de Perez ve arkadaşları, işlenmesi zor (Cu ve özellikle Mn içeren) cevherlerin amonyaklı tiyosülfat liçi için büyük bir pilot tesis oluşturmuşlar ve ekonomik olarak tiyosülfat liçi yapılabilirliğini göstermişlerdir. Ancak öğütme devresinden gelen Fe bileşiklerinin tiyosülfat üzerindeki etkisini gidermek için pH=10-10,5 önermişlerdir [11]. 1988'de Zipperian, Raghavan ve Wilson, %1,5 CuSO_4 , 4,1M (%7) amonyak, 2M (%22) tiyosülfat kullanarak 7000 mg/kg MnO_2 içeren 200 meş'in altına öğütülmüş 3 g/t Au , 113 g/t Ag içeren cevherden 1 saatte %70Ag ve %90Au çözümlendirebilmişlerdir [7]. 1991'de U.S. Bureau of Mines'ın tiyosülfat liçini, ekonomik ve çevresel açıdan emniyetli bir yöntem olarak yığın liçi ve yerinde liç işlemlerinde siyanür liçi ile karşılaştırmalı bir test çalışması yapmıştır. Oksitli bir cevhere uygulanan çalışmada 0,4 kg/t tiyosülfat tüketimiyle %83 Au ekstraksiyonu, 0,21 kg/t siyanür tüketimiyle de %86 Au ekstraksiyonu 24 saatte sağlanmıştır [12].

1994 yılında yayınlanmış bir makalede, önerilen mekanizmaya göre, amonyağın rolü, bağımsız bir altın-amin kompleksi oluşturmaktır [1]. Bu kompleks, altın-tiyosülfat kompleksine dönüşüp bakır(II)-aminin oksidasyon katalizörü olduğu

durumlarda stabilize olur. Burada, altın(I)-amin kompleksinin termodinamik olarak pH>9'da kararlı olduğu belirtilmiştir. Aynı zamanda, Hu ve Gong altın-tiyosülfat bileşiklerinin çözeltiden kazanılması konusundaki çalışmalarında CIP yöntemiyle sınırlı altın adsorpsiyonu sağlayabilmiş, bunun yerine çinko üzerine sementasyonu daha verimli bir yöntem olarak önermişlerdir.

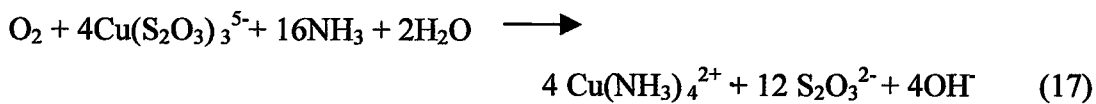
3.1 Tiyosülfat Liçinin Kimyası

Tiyosülfat, nötr ve alkali ortamda (pH≥7) altın ve gümüşü kısa sürede çözeltiye alabilen bir reaktiftir. Geçmiş yıllarda genellikle gümüş klorürlerin çözeltiye alınmasında kullanılan tiyosülfat, son yıllarda altın ekstraksiyonunda siyanüre alternatif reaktifler arasına girmiştir. Tiyosülfat iyonu, Au ile aşağıdaki reaksiyon uyarınca $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ kompleksini oluşturarak altını çözündürür [7-13,19]:

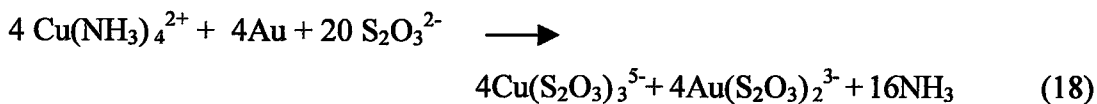


Ancak, bu reaksiyonun yavaş olması dolayısıyla verimli şekilde altın üretimi sadece tiyosülfatın kullanıldığı durumda mümkün olamamaktadır. Geçmişte yapılan çalışmalar, Cu^{2+} iyonunun katalizör etkisiyle 1,5-2,5 saatlik liç süreleriyle yüksek verimde altın ve gümüşün çözündürülebildiğini göstermiştir. Bununla beraber Cu^{2+} iyonunu çözeltide tutabilmek için en azından 0,1 M NH_3 ilavesinin gerektiği anlaşılmıştır. Böylece, tiyosülfat ile verimli şekilde altın ve gümüş liçi için amonyak-bakır-tiyosülfat üçlü sistemi kullanılmalıdır. Bakır iyonları amonyak ve tiyosülfatla reaksiyona girerek $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$ redoks dengesini oluşturmakta ve altın ve gümüşün çözünmesinde katalizör görevi üstlenmektedirler. Bu liç sisteminde Cu^{2+} iyonları $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kompleksi halinde, Cu^+ iyonları ise $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ kompleksi halinde bulunmaktadır. Katalitik mekanizma aşağıda gösterildiği gibi işlemektedir [7-13]:

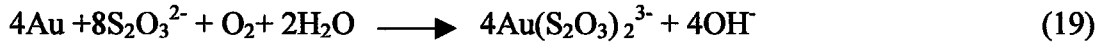
Cu^+ 'nın O_2 ile Cu^{2+} ye yükseltgenmesi:



Cu^{2+} 'nin Cu^+ ya indirgenip Au'nun çözündürülmesi (bakır, oksidan görevindedir) :

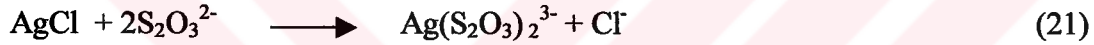


Toplam Reaksiyon:

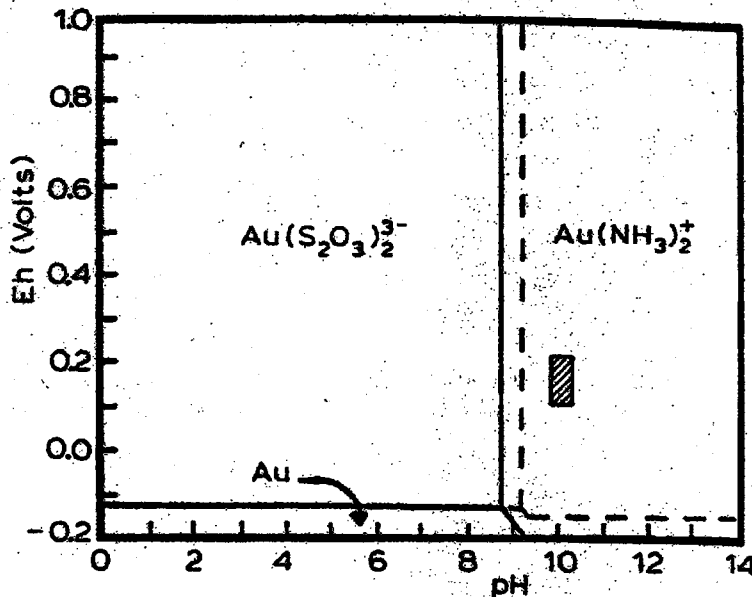


(18) nolu denklemde, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kompleksi halindeki Cu^{2+} iyonları, oksitleyici olarak görev yapıp altının tiyosülfat kompleksi halinde çözeltiye alınabilmesini sağlarken kendisi tiyosülfat kompleksi olarak ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$) Cu^{+} ya indirgenmiştir. Ancak, reaksiyonların tümü dikkate alındığında toplam reaksiyon denkleminde oksitleyici olarak oksijenin görev yaptığı görülmektedir. Buna göre tüm sistem dikkate alındığında bakır iyonlarının katalizör olarak altının O_2 ile oksitlenmesini hızlandırmıştır [7-13].

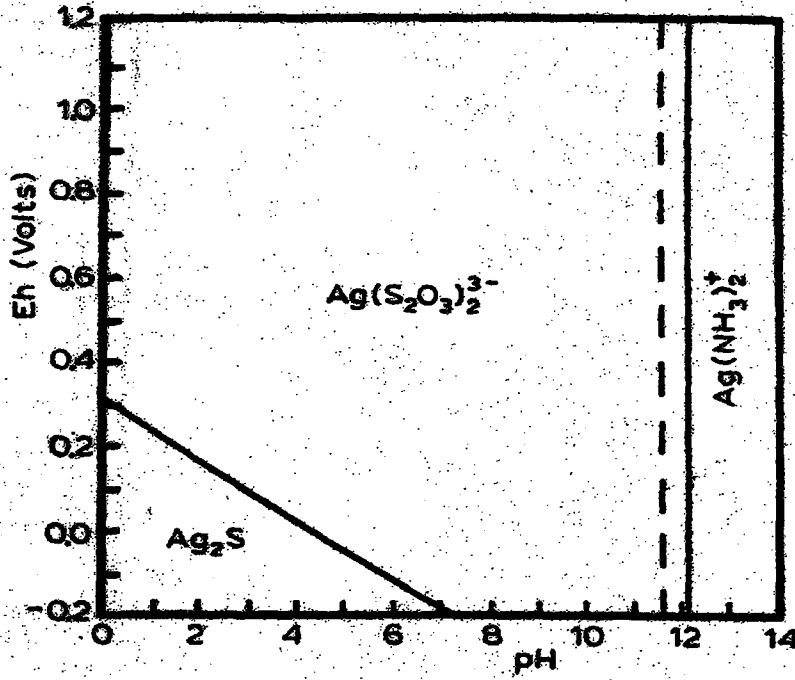
Bununla beraber, metalik gümüş ve çeşitli gümüş bileşikler de amonyaklı tiyosülfat çözeltisinde aşağıdaki gibi çözünabilmektedirler [7];



Bütün bunlara göre, amonyaklı tiyosülfat liçinde altın ve gümüş, Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de görüldüğü üzere geniş bir Eh-pH bölgesinde çözünmektedir.

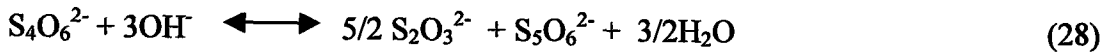
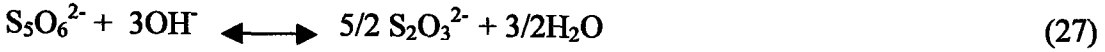
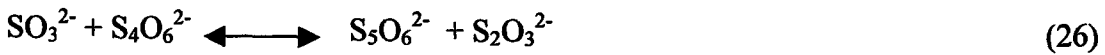
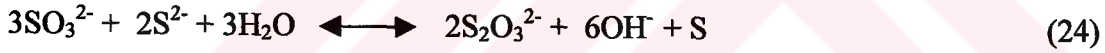


Şekil 3.1 Altın – Tiyosülfat – Amonyak üçlü sistemindeki Eh-pH diyagramı
(5 mg/l Au, 1M S₂O₃²⁻, — 1M NH₃ ; - - - - - 3M NH₃) [7].



Şekil 3.2 Gümüş – Tiyosülfat – Amonyak üçlü sistemindeki Eh-pH diyagramı (20 mg/l Ag, 1M S₂O₃²⁻ — 1M NH₃ ; - - - - - 3M NH₃) [7].

Altın ve gümüşü kararlı kompleksler halinde geniş bir Eh-pH bölgesinde çözündürebilmesinin yanında, tiyosülfat düşük pH'larda ve sıcaklığın artırılmasıyla hızla dekompoze olmaktadır. Tiyosülfatın dekompozisyonu aşağıdaki reaksiyonlar gereğince oluşmaktadır.

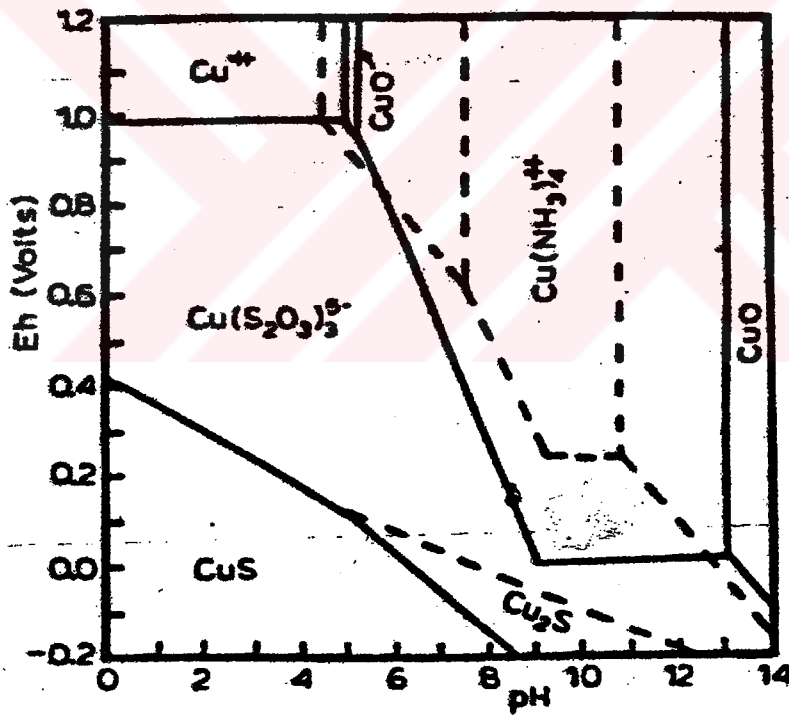


Buna göre, (24)'de sülfid iyonlarının tiyosülfatın rejenerasyonundaki rolü belirtilmiştir. (25)-(26) eşitlikleri ise tiyosülfatın bozunma reaksiyonlarıdır. (27) bozunma reaksiyonlarının toplamıdır ve tiyosülfatın en önemli oksitlenme ürünü olan tetratiyonatın (S₄O₆²⁻) tiyosülfatı kısmen rejenere edebileceğini göstermektedir. Buna ek olarak ortama bir miktar SO₃²⁻ ilavesi (24) reaksiyonunu sağa yönlendirip tiyosülfatın bozunmasını önleyecektir.

Tiyosülfatın bozunması reaktif kaybı dolayısıyla altın ve gümüşün çözünme verimlerini düşürmektedir. Ayrıca tiyosülfatın bozunmasıyla oluşacak S^{2-} iyonu çözünmüş gümüşü Ag_2S şeklinde çökeltmesiyle çözünme verimi daha da düşmektedir. Ag_2S oluşumunda öncelikle, tiyosülfatın bozunma reaksiyonu sonucu oluşan Cu_2S rol oynar ve aşağıdaki reaksiyona göre gümüş çöker:



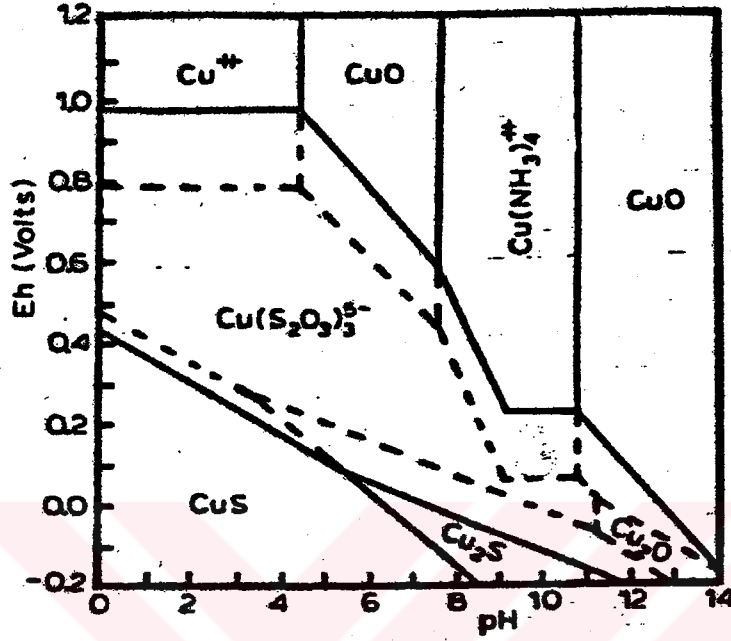
Liç çözeltilisinde, bakırın sülfürlü ya da oksitli bileşikler halinde çökmemesi için Eh-pH bölgeleri iyi ayarlanmalıdır. Liç koşullarında $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ ve $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 'nin stabil olduğu Eh-pH değerleri korunmalıdır. $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$ ve $Cu(NH_3)_4^{2+}$ 'nin stabil olduğu Eh-pH bölgeleri genelde tiyosülfat, amonyak ve Cu^{2+} konsantrasyonlarına bağlı olarak değişmektedir. Bu değişimler Şekil 3.3, Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6'da irdelenmiştir.



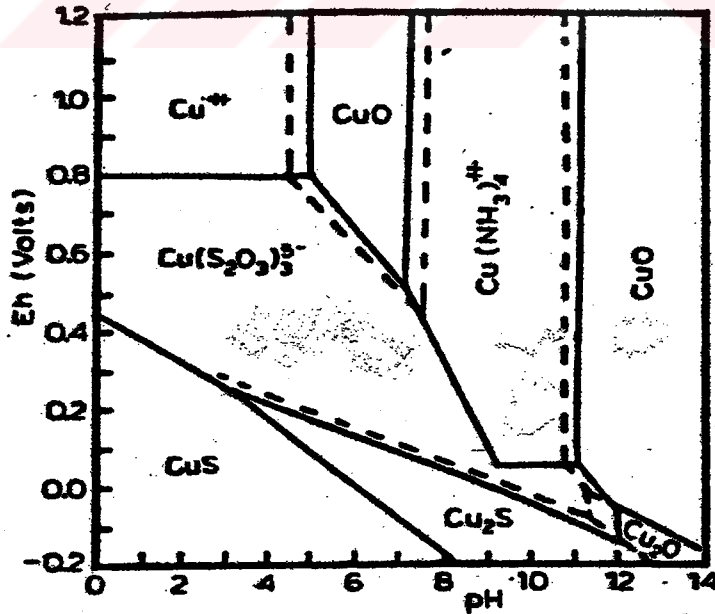
Şekil 3.3 Bakır – Tiyosülfat – Amonyak üçlü sistemindeki Eh-pH diyagramı
(— 1M $S_2O_3^{2-}$, 6,3 mM Cu^{2+} , 1M NH_3 ;
- - - 1M $S_2O_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1M NH_3) [7].

Şekil 3.3'de, yüksek konsantrasyondaki tiyosülfat (1M) ve 1M amonyak sabit tutulduğunda bakır konsantrasyonunun değişiminin stabilizasyon bölgelerini büyük ölçüde değiştirdiği görülmektedir. Bakır miktarı arttırılınca, $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ve $Cu(S_2O_3)_3^{5-}$, nin kararlılık alanı oldukça daralmakta katı bakır bileşiklerinininki ise

artmaktadır. Böylece Cu^{2+} iyonlarını çözünmüş halde tutmak zorlaşmaktadır. Şekil 3.4'de düşük tiyosülfat konsantrasyonlarında (0,1M) ve 1M NH_3 bulunan ortamda, bakır konsantrasyonu değişiminin $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ve $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ nin kararlılık bölgelerini fazla etkilemediği görülmektedir.

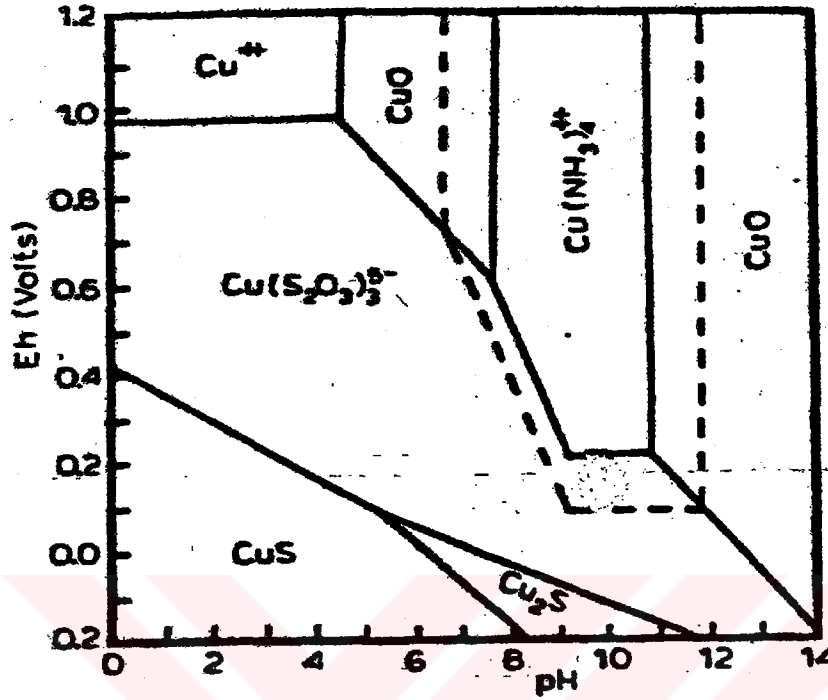


Şekil 3.4 Bakır – Tiyosülfat – Amonyak üçlü sistemindeki Eh-pH diyagramı
(— 0,1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 6,3 mM Cu^{2+} , 1M NH_3 ;
----- 0,1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,05M Cu^{2+} , 1M NH_3) [7].



Şekil 3.5 Bakır – Tiyosülfat – Amonyak üçlü sistemindeki Eh-pH diyagramı
(— 1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1M NH_3 ; ----- 0,1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,05M Cu^{2+} , 1M NH_3) [7]

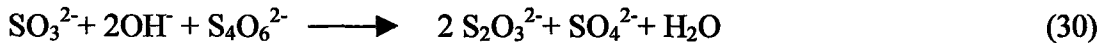
Şekil 3.5’ de bakır ve amonyak miktarının sabit alındığı durumda tiyosülfat konsantrasyonunun artırılmasıyla $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ve $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ nin kararlılık bölgeleri oldukça daralmıştır. Bakırın katı bileşiklerinin kararlılığı da artmıştır.



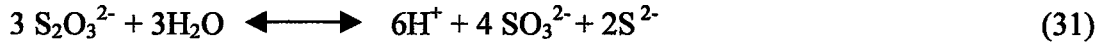
Şekil 3.6 Bakır – Tiyosülfat – Amonyak üçlü sistemindeki Eh-pH diyagramı
(—— 1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,05 M Cu^{2+} , 1M NH_3 ; - - - - - 1M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, 0,05M Cu^{2+} , 3M NH_3) [7]

Şekil 3.6’ ya göre tiyosülfat ve bakır konsantrasyonları sabit tutulup amonyak konsantrasyonu artırıldığında sadece $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ nin kararlılık alanının genişlediği görülmektedir.

Bütün bunlara göre bakır iyonlarının altın ve gümüş çözünürlüğündeki katalizör etkisinin yanında, Eh-pH değerlerinin uygun olmadığı durumlarda tiyosülfatı bozundurarak Cu_2S halinde çökeceği ve liç verimini olumsuz etkileyeceği görülmektedir. Bu sonuçlara göre, bakır çözünmüş halde tutulmadığı durumlarda genellikle bakır sülfürler halinde tiyosülfatı tüketerek çökmektedirler. Buna göre, uygun Eh-pH değerlerinde çalışılmalıdır. Bunun yanında, tiyosülfatın kararlılığının korunması için literatürde, en azından %0,05 sülfite eklenmesi önerilmiştir. Sülfite iyonları aşağıdaki mekanizmaya göre;

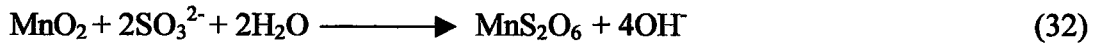


Reaksiyonu uyarınca, tiyosülfatın bozunma ürünü olan tetratiyonatla ($S_4O_6^{2-}$) reaksiyona girerek tiyosülfatı yeniden oluşturmaktadır. Tiyosülfatın ,



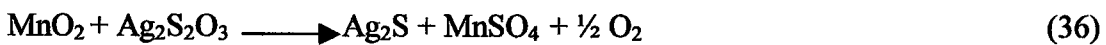
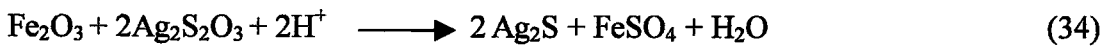
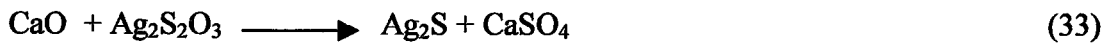
şeklindeki tersinir bozunma reaksiyonunda ise SO_3^{2-} iyonları reaksiyon yönünü sola kaydırıp tiyosülfatın tükenmesini önlemektedir.

Literatürde, yukarıda da bahsedildiği üzere tiyosülfatın kararlılığının sağlanması için en az %0,05 SO_3^{2-} eklenmesi önerilmiştir. Ancak, özellikle önemli oranda Mn içeren cevherlerin liçinde, Mn'in sülfid iyonunu tüketici etkisi dolayısıyla sülfid iyonu miktarı %1-4 olarak artırılmalıdır. Mn, kuvvetli bir oksidan olduğundan sülfid iyonlarını aşağıdaki reaksiyonla oksitleyerek tüketir:



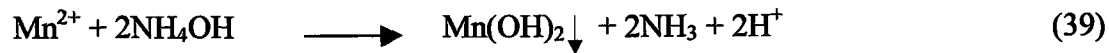
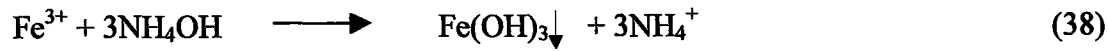
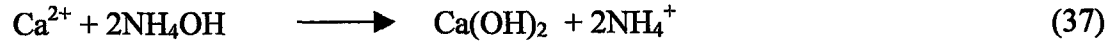
Ancak, bu reaksiyonun, sülfid iyonu tüketici etkisinin yanında, çok daha yararlı bir etkisi de vardır. İşlenmesi zor kompleks değerli metal cevherleri, Mn bileşikleri tarafından kuşatılmış ve hapsedilmiş durumda bulunmaktadır. Yukarıdaki reaksiyonla, Mn duvarı aşılıp liç reaktifinin (tiyosülfat) değerli metallerle temas etmesi sağlanır.

Ayrıca, gerek cevherin kendisinden gerekse de tesiste öğütme sırasında ortama giren demir iyonları ve demir oksit ve bunun yanında Ca, Mn ve Cu oksitleri aşağıdaki reaksiyonlara girerek hem tiyosülfatı tüketir hem de çözünmüş gümüşü Ag_2S şeklinde çöktürür:

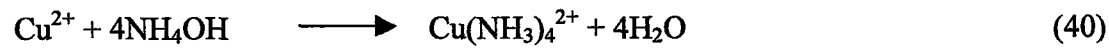


Uygun konsantrasyonda amonyak ilavesiyle (pH=10-10,5) demir iyonları çöktürülerek tiyosülfatın kararlılığı sağlanır ve Ag'nin Ag_2S şeklinde çökmesi önlenmiş olur.

Amonyakın liç işlemindeki görevi, hem Cu^{2+} iyonunu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kompleksi halinde kararlı tutmak, hem de pH'ı yükselterek tiyosülfatın kararlılığının sağlanması ve yabancı katyonların çöktürülmesidir. Ayrıca, amonyağın varlığı silisin çözünmesini önlemektedir. Amonyak, çeşitli katyonları aşağıdaki reaksiyonlara göre hidroksitler halinde çöktürmektedir:



Amonyak, Cu^{2+} iyonunu $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ kompleksi oluşturarak



reaksiyonuna göre çözünmüş halde tutar.

3.2 Tiyosülfat Liç Çözeltilisinden Altın ve Gümüşün Kazanımı

Literatürde, Altın ve gümüşün tiyosülfat liç çözeltisinden kazanımında pülpde karbon yönteminin (CIP) verimli olmadığı belirtilmiş bunun yerine çinko, bakır veya bakır sementi üzerine çöktürme, reçine kullanımı (Pülpde Reçine (RIP) ya da Liçte Reçine (RIL)) gibi yöntemler önerilmiştir [7-13].

Bakır üzerine çöktürme yöntemi olarak, ya bakır sementi ya da granüler metalik bakır kullanılabilir. Ancak granüler metalik bakır, yüzey alanı az olduğundan çöktürme verimi düşük olmaktadır. Bunun yanında, yüzey alanı az olduğundan hemen altın ve gümüşle kaplanır ve çözeltiliye bakır iyonları verilemez (bakır iyonları yüksek çözündürme verimi için gereklidir; konsantrasyonu azalmamalıdır). Bakır sementinin kullanımı yüzey alanının büyüklüğü, altın ve gümüşü verimli şekilde çöktürmesi ve çözeltideki bakır iyonlarını arttırdığı için avantajlı görünmektedir. Ayrıca, bakır sementinin kullanımı granüler bakıra göre daha ekonomik olmaktadır [11].

3.3 Reaktiflerin Geri Kazanımı

Amonyaklı bakır-tiyosülfat liç sisteminde, amonyağın sadece yaklaşık %10'unun buharlaşma ve dökülmeler nedeniyle kaybedilebileceği, bakır iyonlarının ise

tamamen geri dönüşümlü olarak tekrar kullanılabilceği literatürde belirtilmiştir. Böylece üzerinde durulması gereken konu tiyosülfatın geri kazanılması olmuştur.

Liç sırasında sülfid iyonu ilavesi ve uygun Eh-pH değerlerinin korunmasıyla tiyosülfat tüketimi minimumda tutulabilmektedir. Ancak pratikte, mekanik kayıplar ve yan reaksiyonların neden olduğu kayıplar meydana gelebilmektedir [9-10].

Tiyosülfat kayıplarının karşılanması için tiyosülfatın in situ olarak sülfid (NaSO_3) ve sülfür tuzu (NaS) ilavesiyle yeniden ve istenen konsantrasyonda elde edilmesi yoluna gidilmiştir [7-13]:



SO_3^{2-} kaynağı olarak NaSO_3 , metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) gibi reaktifler kullanılabildiği gibi SO_2 gazı da kullanılabilmektedir. Ancak, SO_2 'nin asitlendirici etkisi dolayısıyla ortamın pH'ının düşmemesi için iyi kontrol edilmelidir.

NaS ilavesi öncelikle boş çözeltide bulunan çözünmüş metalleri sülfürler halinde çöktürmektedir. Kalan miktarı ise sülfitle reaksiyona girerek yukarıdaki reaksiyon uyarınca tiyosülfat sentezini gerçekleştirir. Bu teknik sadece tiyosülfatın rejenerasyonu için liç işlemi öncesinde uygulanabilmektedir [9,10].

3.4 Tiyosülfat Liçi Üzerinde Tesis Bazında Uygulama Çalışmaları

Tiyosülfat Liçi konusunda laboratuvar çapında başarılı olmuş birçok çalışma yapılmış bunların bazıları da patent edilmiştir. Bunların çoğu işlenmesi zor özellikle Mn içeren ve kalkopirit gibi sülfürlü mineraller içeren cevherlere uygulanmıştır.

Örneğin, kalkopirit konsantrelerinden bakır ve altının kazanımı için 1978'de Genik-Sas-Berezovsky tarafından hidrometalurjik yöntemle tiyosülfat kullanılarak bakır ve altın ayrı ayrı elde edilebilmiştir. Burada tiyosülfat liçi ikincil liç basamağı olarak uygulanmıştır. İlk liç tankında amonyak, amonyumsülfat ve oksijen ilavesiyle yapılan liçte bakır kazanılmış, artığa ise tiyosülfat liçi uygulanarak altın kazanılabilmektedir (EK 1, EK 2) [8].

B.J. Kerley ise 1981 ve 1983'de aldığı iki patentte Cu ve özellikle Mn içeren cevherlere uyguladığı tiyosülfat liçiyle laboratuvar çapında başarılı olmuştur [9-10].

B.J. Kerley'in patentlerine dayanarak, Perez ve arkadaşları 1987'de Meksika'da büyük bir tesis kurmuşlardır. Ancak, ilk aşamada B.J. Kerley'in laboratuvar çaplı başarısı bu ortamda gerçekleşmemiştir. Sonraları öğütme devresinden gelen demir bileşiklerinin tiyosülfatı tüketici ve çözünmüş değerli metalleri çöktürücü etkisi anlaşılmış pH= 10-10,5 olacak şekilde amonyak ilavesiyle bu sorunun üstesinden gelinmiştir. Tesisi modifiye etmek için iki sene çalışılmıştır (EK 3) [11].

3.5 Tiyosülfat Liçinin Toksisitesi

Tiyosülfatın bazı ağır metallerle kompleks oluşturabildiği bilinmektedir. Proses sonucu açığa çıkan kimyasal maddeler tiyosülfat, tetratiyonat, sülfür ve sülfat, çok düşük toksisiteye sahiptir. Çevresel açıdan incelenmesi gerekenler liç ve altın kazanımında açığa çıkacak diğer materyallerdir. Çeşitli kimyasal maddeler için kullanılan toksisite değer kriterleri Tablo 3.1.'de verilmiştir. Buna göre,

LD₅₀: Deneklerin % 50'sinin öldüğü bir kerelik dozaj

LD_{L0}: Herhangi bir toksisitenin görüldüğü dozaj

LC₅₀: Deneklerin %50'sinin belirli bir zaman (genelde 48 veya 96 saat) içinde ölümüne neden olan madde konsantrasyonudur. Tablo 3.1' de toksisite derecelendirmesi yapılmıştır. Belirli bir kimyasal madde için belirtilen sayı ne kadar büyükse o maddenin toksisitesi de o kadar düşük olmaktadır [1].

Tablo 3.1. Atık Unsurlar İçin Akut Memeli Toksikite Kriterleri [1]

Tehlikeli Grup	Toksikite	LD₅₀ (ağızdan) mg/kg	LD₅₀ (deri altı) mg/kg	LC₅₀ (nefesle) mg/kg
1	Çok fazla toksik	<5	<40	<0,5
2	Çok toksik	5-50	40-200	0,5-2
3	Orta toksik	50-200(katı) 50-500(sıvı)	200-1000	2-10
4	Az Toksik	50-5000	1000-2000	10-100
5	Toksisitesi Önemsiz	>5000	>2000	>100

Tablo 3.2’de ise altın üretiminde laboratuvar çaplı olarak kullanılabilen ve liç sırasında oluşabilen maddelerin toksik özellikleri verilmiştir. Verilen numara ne kadar yüksekse reaktifin toksisitesi de o ölçüde az olmaktadır. Bu numaralar Tablo 3.1’de yerine konularak sınıflandırma yapılabilir [1].

Tablo 3.2. Siyanür Dışı Bazı Çözücülerin Toksikite Verileri [1]

Reaktif	LD₅₀ (mg/kg) (zehirleyici doz)
Siyanür	1
Tiyotüre	125
Üre	14300
Amonyak	350
Sülfat	5989
Sülfür	Etkisi yok
Tiyosülfat ($S_2O_3^{-2}$)	7500
Tetrtiyonat ($S_2O_4^{-2}$)	Bilgi yok
NaBr	>3500
NaI	4340
DMH (Geobrom)	7800

Tablo 3.2’de altın ve gümüş liçinde kullanılan ve liç işlemi sırasında ortaya çıkan çeşitli bileşiklerin toksisite değerleri numaralandırılmıştır. Sayılar ne kadar yüksek olursa bileşiğin toksisitesi de o kadar düşük olmaktadır. Örneğin siyanür için LD₅₀ (deneklerin %50’sinin öldüğü doz [deneklerin kg’ı başına mg cinsinden]) değeri yaklaşık 1mg/kg’ ken tiyosülfatın 7500 mg/kg olmaktadır. Bu sayılar Tablo 3.1’de verilen sınıflandırmaya göre irdelenirse tiyosülfat, “toksisitesi önemsiz” reaktifler arasına girmektedir (7500 >5000). DMH (Geobrom) ise tablodaki en düşük toksisiteye sahip reaktiftir (7800>5000).



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deney numunesi, Bergama-Ovacık Altın Madeninden sağlanmıştır. Ovacık Altın Madeni, İzmir'in yaklaşık 110 km kuzeyinde Bergama'dadır. Fizibilite raporu, Ekim 1991'de detaylı sondajların ve mühendislik çalışmalarının sonucunda hazırlanmıştır. Arazide altın içeren dört adet epitermal kuvarsit damarı vardır. Kuvarsit damarları, formasyondaki ana kayaç olan andezitle çevrelenmiştir. Damarların doğrultusu, Doğu-Batı yönünde olup rezerv, 1 kilometrekare alan içine dağılmıştır. Ana kayaç andezit porfirik lavdan oluşmuştur. Fizibilite raporuna göre toplam 2.980.000 ton cevherden 8 yılda 24 ton altın ve 24 ton gümüş elde edilmesi planlanmıştır [14].

Bu cevherin siyanür ve tiyoüre ile çözündürülmesi daha önceki çalışmalarda araştırılmıştır. Siyanürle çözündürme çalışmalarında 0,7 g/l NaCN konsantrasyonu, 38 mikron tane boyutu, %40 katı/sıvı oranı, 480 dev/dak karıştırma hızında, pH=11,5'te ve 24 saatte optimum olarak %92 Au ve %80 Ag çözündürülürken siyanür tüketimi, 1,28 kg/t ve toplam reaktif maliyeti 2,82 \$/t cevher olmuştur. Tiyoüre ile yapılan çalışmalarda ise 6g/l tiyoüre, 6 g/l FeSO₄ , 0,5 g/l Na₂S₂O₅ konsantrasyonlarında, %20 katı/sıvı oranında, 38 mikron tane boyutunda ve 480 dev/dak karıştırma hızında ve pH=1'de 2,5 saat sonunda optimum olarak %94,3 Au ve %28,3 Ag çözündürülürken tiyoüre tüketimi 16 kg/t ve toplam reaktif maliyeti, 35,2 \$/t cevher olmuştur [15].

Bu tez kapsamında deneylerde kullanılan cevher numunesi, önce 3 kere laboratuvar tipi konili kırıcıdan geçirilmiş, 3 defa da merdaneli kırıcıdan geçirildikten sonra bilyalı değirmende kademeli olarak 38 mikronun altına öğütülmüştür.

Amonyaklı tiyosülfat liç deneyleri öncelikle başlıca liç reaktifleri olan, tiyosülfat, bakır sülfat ve amonyağın optimum olarak konsantrasyonlarının saptanabilmesi amacıyla yönelik olmuştur. Optimum parametreler bulunduktan sonra katı/sıvı oranı ve sıcaklık değişimlerinin liç verimine etkisi, son olarak da sülfid iyonlarının

tiyosülfat tüketimi ve Au ve Ag çözünme verimlerine etkileri detaylı şekilde incelenmiştir.

4.1 Cevherin Kimyasal ve Mineralojik Özellikleri

Numunenin tam kimyasal analizi ile metal içerikleri tespit edilmiş olup sonuçları Tablo 4.1.'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Ovacık Altın Cevherinin Kimyasal İçeriği

Au	6,4 g/t
Ag	10,37 g/t
Cu	43,71 g/t
SiO₂	%86,72
Fe₂O₃	%1,18
Zn	173,49 g/t
Pb	22,73 g/t
Co	3,06 g/t
Ni	36,79 g/t
MgO	%0,058
Cd	3,02 g/t
Mn	159,33 g/t
Na₂O	%0,4
K₂O	%3,13
CaO	%0,084
Al₂O₃	%3,78
S	%0,02
Kızdırma Kaybı	%1,93

Cevher yatağı, andezitle çevrelenmiş epitermal kuvarsit damarlarından oluşmuştur. Petrografik incelemelerde önceden oluşmuş kuvars breşlerinde konsantre halde altın birikimi görülmüştür [14].

4.2 Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Düzenekler

Liç deneylerinde manyetik karıştırıcı beher düzeneği kullanılmıştır. Karıştırma hızı sabit olarak 800 dev/dak alınmıştır. Her deneyde analitik kalitede $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bakır sülfat, amonyak ve sodyum sülfat kullanılarak 0,5 – 1 – 2 – 4 ve 8 saatlik seriler halinde liç deneyleri yapılmış ve her deneyden sonra katı / sıvı ayrımı, vakumlu filtrasyonla yapılmıştır. Altın çözünme verimi, artıktan küpelasyon [EK 3] veya ICP ile, gümüşün çözünme verimi ise katıların çözündürülmesi sonucu elde edilen çözeltiden AAS ile [EK 4] saptanmıştır. Tiyosülfat tüketimi ise iyodometrik titrasyonla belirlenmiştir [EK 5]. Deneylerde, 38 mikron altına kademeli olarak öğütülmüş Ovacık Altın Cevheri numunesi kullanılmıştır.

4.3 Çözündürme Deneyleri

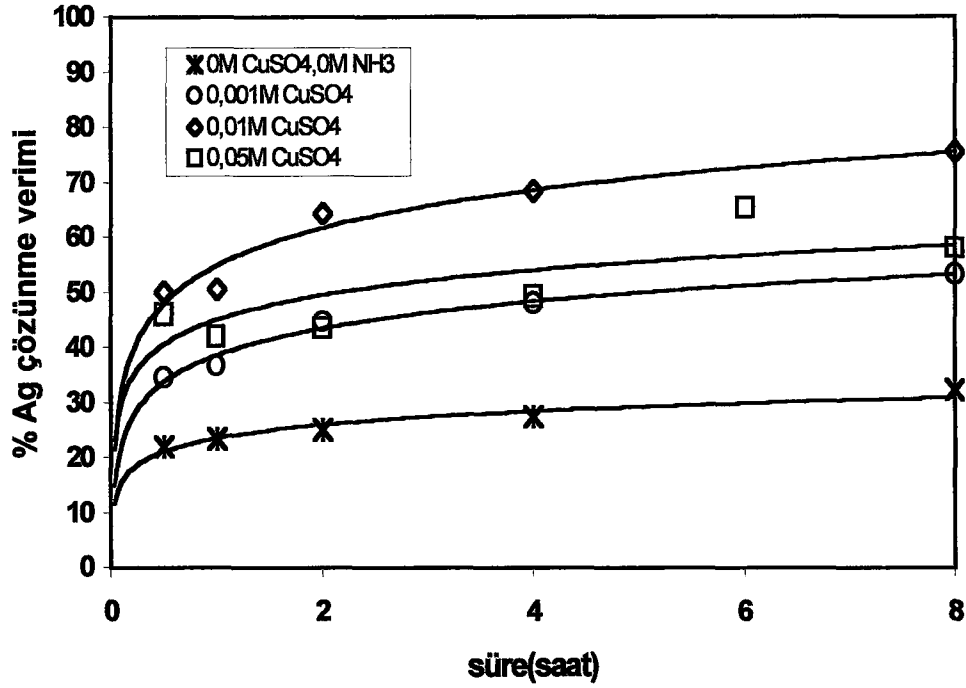
Liç deneylerinde manyetik karıştırıcı ve beher düzeneği kullanılmıştır. İlk olarak 1/10 katı/sıvı oranında çalışılmış bakır, amonyak ve tiyosülfat konsantrasyonunun etkisi incelenerek optimum reaktif konsantrasyonları saptanmıştır.

4.3.1 CuSO_4 Konsantrasyonunun Etkisi

Deneylerde 0,5M tiyosülfat, amonyak ve 20°C sıcaklık sabit olarak alınmıştır. Deney sonuçları Tablo 4.2 ve Şekil 4.1’de verilmektedir.

Tablo 4.2. Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Ag Çözünürlüğüne (%) Etkisi.

Süre(saat)	0,0M CuSO_4	0,001M CuSO_4	0,01M CuSO_4	0,05M CuSO_4
0,5	22,02	34,58	50,14	46,04
1	23,39	36,85	50,59	42,14
2	25,12	44,68	64,25	43,59
4	27,30	48,15	68,44	49,42
8	32,21	53,33	75,45	58,06



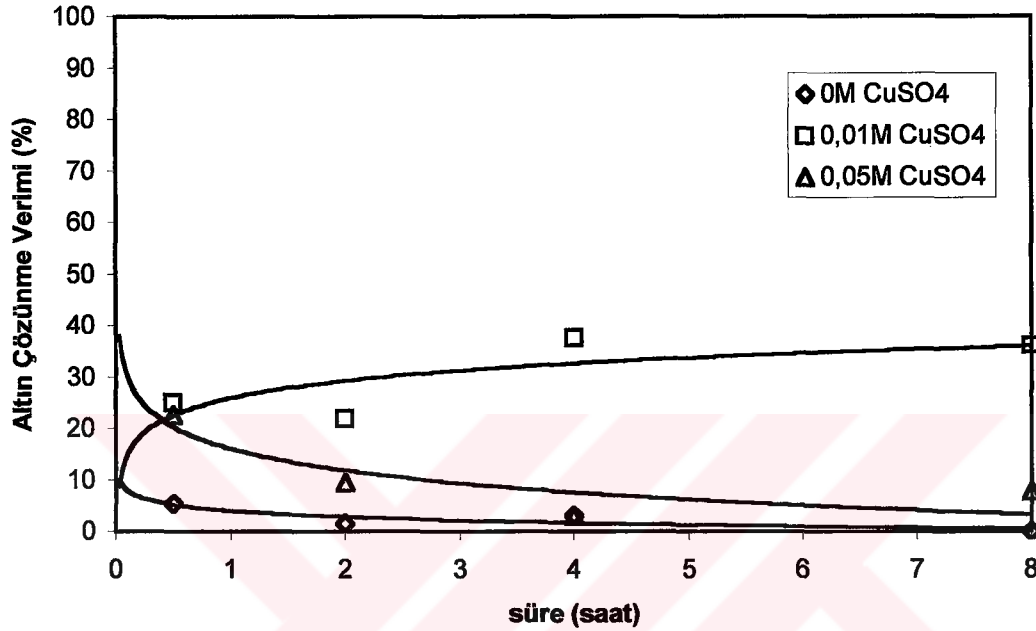
Şekil 4.1. Bakır sülfat konsantrasyonunun gümüş çözünme verimine etkisi (0,5 M tiyosülfat, 0,1 M NH₃, 20 °C, 1/10 katı/sıvı oranı).

Şekil 4.1’ de görüldüğü gibi, 0,01M bakır konsantrasyonuna kadar, CuSO₄ miktarı arttıkça Ag çözünme verimi - süre eğrileri daha yüksek değerlere ulaşmasına rağmen bu değerden daha fazla CuSO₄ ilavesi, Ag çözünme veriminde ani düşüğe neden olmaktadır. Bunun nedeni, Cu²⁺ iyonlarının ortamda çoğalmasıyla Cu(NH₃)₄²⁺ kompleksinin kararlı olduğu bölge daralmakta ve bakırın katı haldeki CuO, Cu₂O, CuS ve Cu₂S bileşiklerinin kararlı olduğu bölge genişlemektedir [7]. Gümüş ise Ag₂S şeklinde çökelmektedir. Bunun sonucunda, bakırın fazlası Eh-pH dengesini değiştirerek katı bakır bileşiklerinin oluşmasına sebep olurken tiyosülfatı aşırı olarak tüketmekte ve çözünmüş haldeki gümüşü de çöktürmektedir. Bu çökeltme aşağıdaki reaksiyon uyarınca gerçekleşmektedir [12] :



Tablo 4.3. Bakır Sülfat Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine (%) Etkisi

Süre(saatt)	0,0M CuSO ₄	0,01M CuSO ₄	0,05M CuSO ₄
0,5	5,47	25,00	22,66
2	1,56	21,88	9,38
4	3,13	37,50	3,13
8	0,00	35,94	7,81



Şekil 4.2. CuSO₄ Konsantrasyonunun Au çözünme verimine etkisi (0,5 M tiyosülfat, 0,1 M NH₃, 20 °C, 1/10 katı/sıvı oranı).

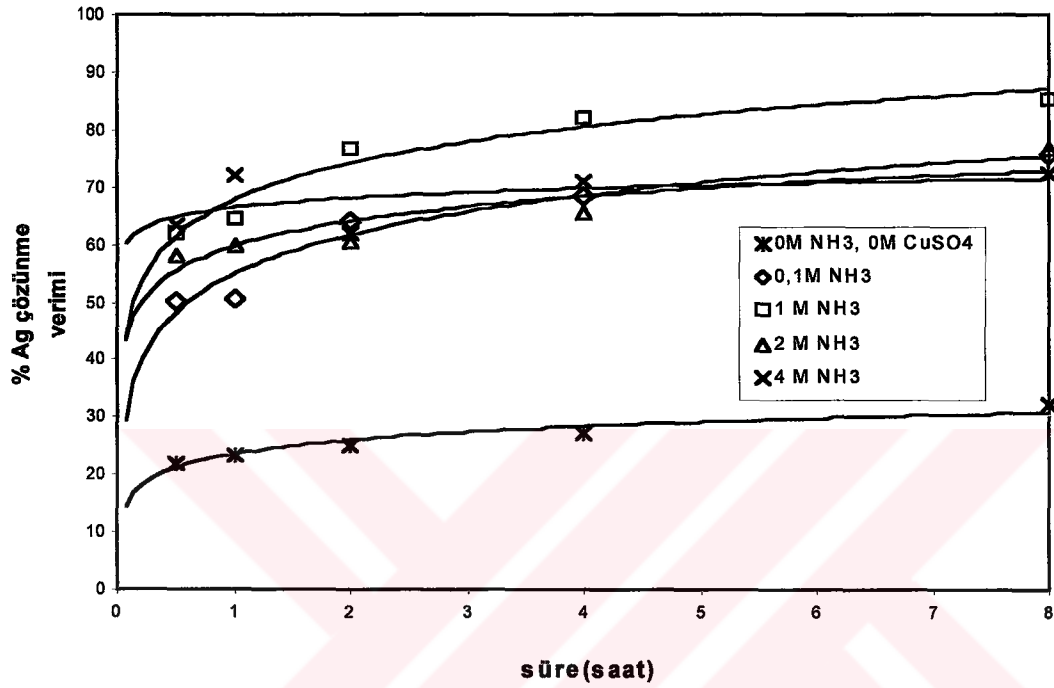
Şekil 4.2' de görüldüğü gibi, ortamda Cu²⁺ bulunmadığında Au çözünme verimi çok düşük olmaktadır [7]. Cu²⁺ konsantrasyonu 0,01M' e kadar artırılana kadar Cu²⁺, Au çözünme verimini artırmıştır. Ancak, 0,05M gibi daha yüksek konsantrasyonlarda Cu²⁺ iyonu varlığında katı bakır oksit ve sülfür bileşiklerinin oluşması sonucu sistemde tiyosülfat aşırı derecede tüketilmekte ve bu da altın çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilemektedir [12].

4.3.2. Amonyak Konsantrasyonunun Etkisi

Deneylerde 1/10 katı/sıvı oranı, 20°C sıcaklık, 0,5 M tiyosülfat ve 0,01M CuSO₄ konsantrasyonları sabit alınarak, amonyak konsantrasyonundaki değişimin Ag ve Au çözünme verimine etkisi incelenmiştir. Deney sonuçları, Tablo 4.4. ve Şekil 4.3.'de görülmektedir.

Tablo 4.4. Amonyak Konsantrasyonunun Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi.

Süre(saat)	0,0M NH ₃	0,1M NH ₃	1M NH ₃	2M NH ₃	4M NH ₃
0,5	22,02	50,14	62,15	57,96	63,42
1	23,39	50,59	64,66	59,70	71,89
2	25,11	64,25	76,57	60,52	62,07
4	27,30	68,44	82,17	65,62	71,07
8	32,21	75,45	85,44	76,80	72,26

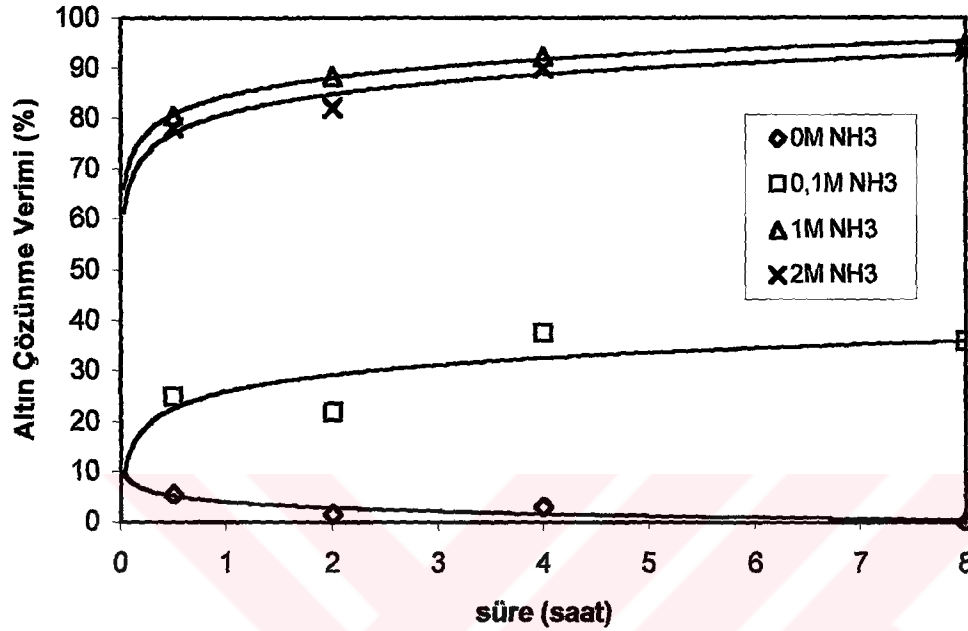


Şekil 4.3. NH₃ konsantrasyonunun Ag çözünme verimi üzerindeki etkisi (0,01M bakır sülfat, 0,5 M tiyosülfat, 20 °C sıcaklık ve 1/10 katı/sıvı oranı).

Şekil 4.3'ten de görüldüğü gibi, amonyağın etkisi, 0,1-4M arasında incelenmiştir. Amonyak konsantrasyonu belli bir değere kadar (1M) Ag çözünme verimini %85'e kadar arttırmakta, daha yüksek konsantrasyonlarda, pH'ı aşırı derecede artırarak $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ ve $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ komplekslerinin termodinamik kararlılık bölgesi daralmakta ve CuO ve Cu₂O bileşiklerinin termodinamik kararlılık bölgesi genişlemekte, bunun sonucu Ag çözünme verimi azalmaktadır. Ayrıca, katı fazdaki $(\text{NH}_4)_5\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$ kompleksini oluşturmakta ve bu katı bileşik kuprotetraamin kompleksinin oksitleyici özelliğini azaltmakta ve mineral yüzeyini kaplayarak tiyosülfatın Au ve Ag ile temasını engellemektedir [12]. Deneylerde maksimum Ag verimi 1M NH₃ konsantrasyonunda sağlanmıştır.

Tablo 4.5 Amonyak Konsantrasyonunun Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi

Süre(saat)	0,0M NH ₃	0,1M NH ₃	1M NH ₃	2M NH ₃
0,5	5,47	25,00	80,47	78,13
2	1,56	21,88	88,44	82,03
4	3,13	37,50	92,34	90,00
8	0,0	35,94	94,69	93,13



Şekil 4.4. NH₃ konsantrasyonunun Au çözünme verimine etkisi (0,01M bakır sülfat, 0,5 M tiyosülfat, 20 °C sıcaklık ve 1/10 katı/sıvı oranı).

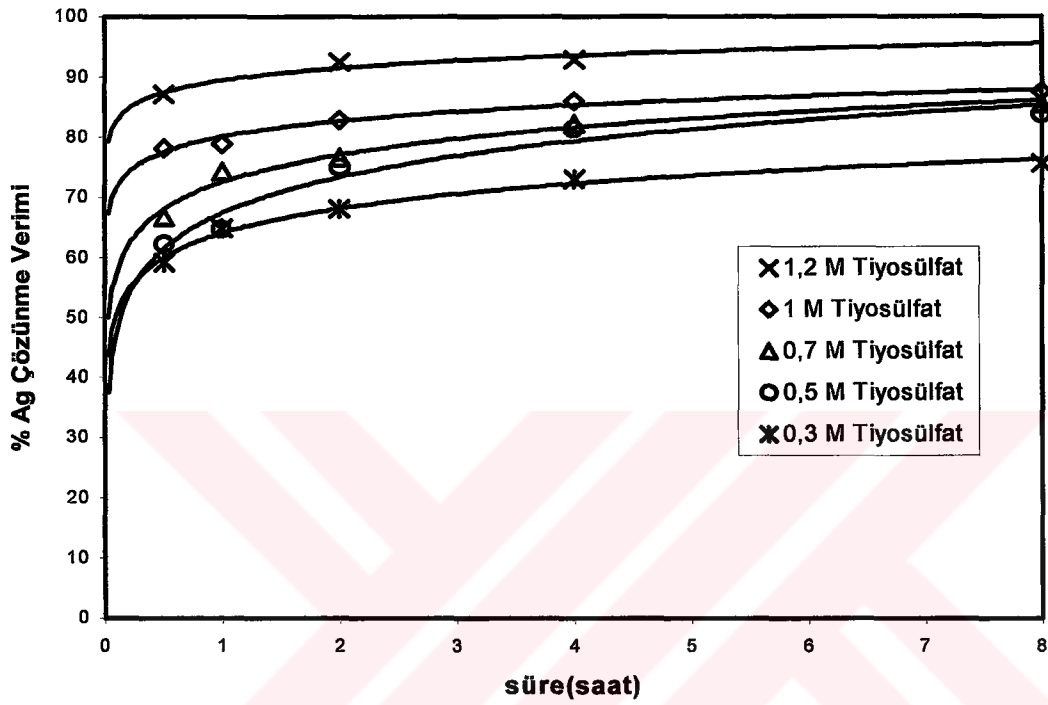
Tablo 4.5 ve Şekil 4.4'e göre amonyak konsantrasyonu belli bir değere kadar (1M) Au verimini artırmakta, daha yüksek konsantrasyonlarda ise, gümüşle aynı nedenlerden dolayı çözünme verimi düşmektedir.

4.3.3. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Etkisi

Şekil 4.5 ve Tablo 4.6'da 0,01 M CuSO₄, 1M NH₃, 20°C, 1/10 katı /sıvı oranında tiyosülfat konsantrasyonunun Au ve Ag verimine etkisi gösterilmiştir.

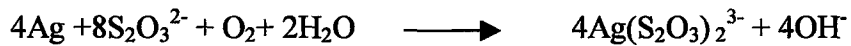
Tablo 4.6. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi

Süre (saat)	1,2M	1M	0,7M	0,5M	0,3M
0,5	87,07	78,2	66,76	62,15	59,21
1		78,82	74,23	64,66	64,8
2	92,49	82,87	76,57	74,94	68,07
4	92,83	85,98	82,17	81,23	72,96
8		87,54	85,44	83,73	75,52



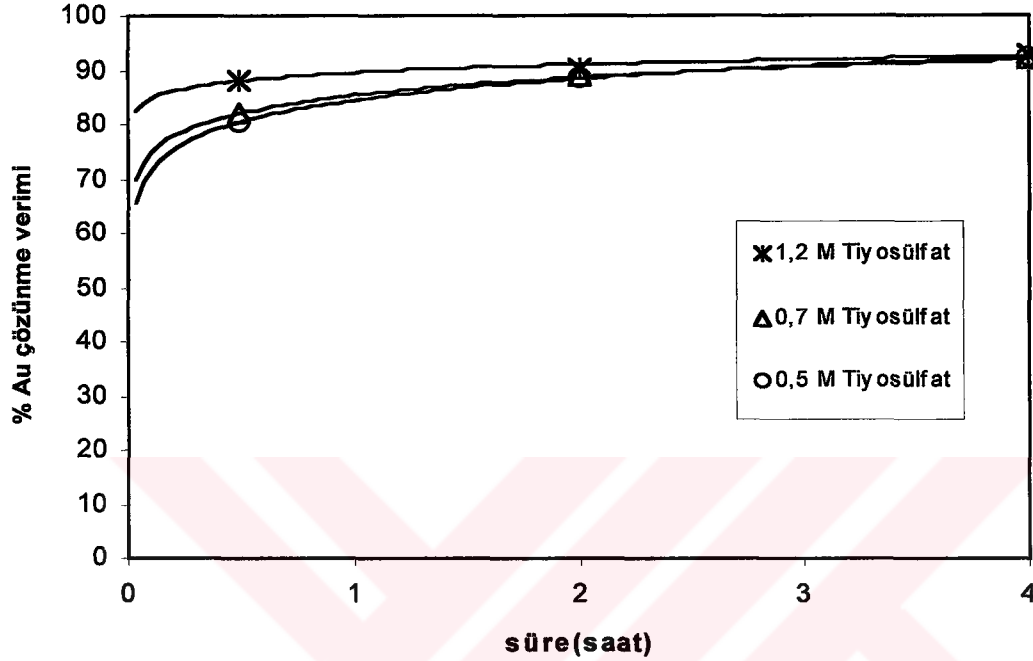
Şekil 4.5. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Ag çözünme verimine etkisi (0,01 M CuSO₄, 1M NH₃, 20°C, 1/10 katı /sıvı oranı)

Tiyosülfat konsantrasyonu 0,3-1,2M arasında alınmıştır. Tiyosülfat konsantrasyonunun artırılması, Ag çözünme verimini 4 saatlik çözündürme işlemi sonucu, %72,96'dan %92,83'e arttırmış, maksimum çözünme verimine ulaşılan süreyi (2 saat) kısaltmıştır. Buna göre, 1,2M tiyosülfat konsantrasyonunda, maksimum verim 2 saat içinde alınabilmektedir. Tiyosülfat, Ag çözünmesini aşağıdaki reaksiyona göre artırmaktadır [7]:



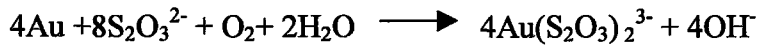
Tablo 4.7. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi

Süre (saat)	1,2M	0,7M	0,5M
0,5	88,28	82,03	80,47
2	90,31	88,91	88,44
4	92,97	91,72	92,34



Şekil 4.6. Tiyosülfat Konsantrasyonunun Au çözünme verimine etkisi (0,01 M CuSO₄, 1M NH₃, 20°C, 1/10 katı /sıvı oranı).

Tablo 4.7 ve Şekil 4.6'da, özellikle 1,2M tiyosülfat konsantrasyonunda Ag ile aynı (4 saatte % 92,97 Au çözünme verimi) sonuçlar alınırken yine maksimum çözünme verimine ulaşılan süre kısalmıştır (2 saat). Tiyosülfat miktarı arttıkça Au çözünme verimi de bir miktar artmaktadır. Bu etki aşağıdaki reaksiyon ile de açıklanabilmektedir:



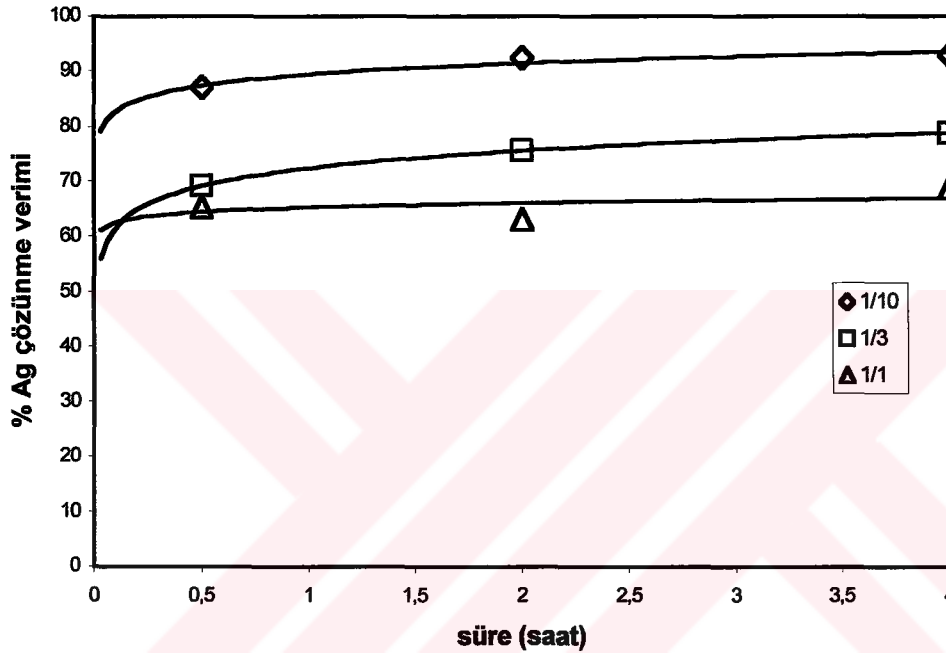
Böylece, tiyosülfat konsantrasyonunun 1,2 M' e kadar arttırılması sonucu Au ve Ag çözünme verimleri %93' e çıkmıştır. Bundan sonraki deneylerde, 0,01 M CuSO₄, 1M NH₃ ve 1,2 M tiyosülfat konsantrasyonları sabit alınmıştır.

4.3.4. Katı /Sıvı Oranının Etkisi

Tablo 4.8 ve Şekil 4.7’de konsantrasyonlarında katı/sıvı oranının Au ve Ag çözünme verimlerine etkisi görülmektedir.

Tablo 4.8. Katı/Sıvı Oranının Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi

süre (saat)	1/10	1/3	1/1
0,5	87,07	69,13	65,40
2	92,49	75,67	63,22
4	92,83	78,79	68,82

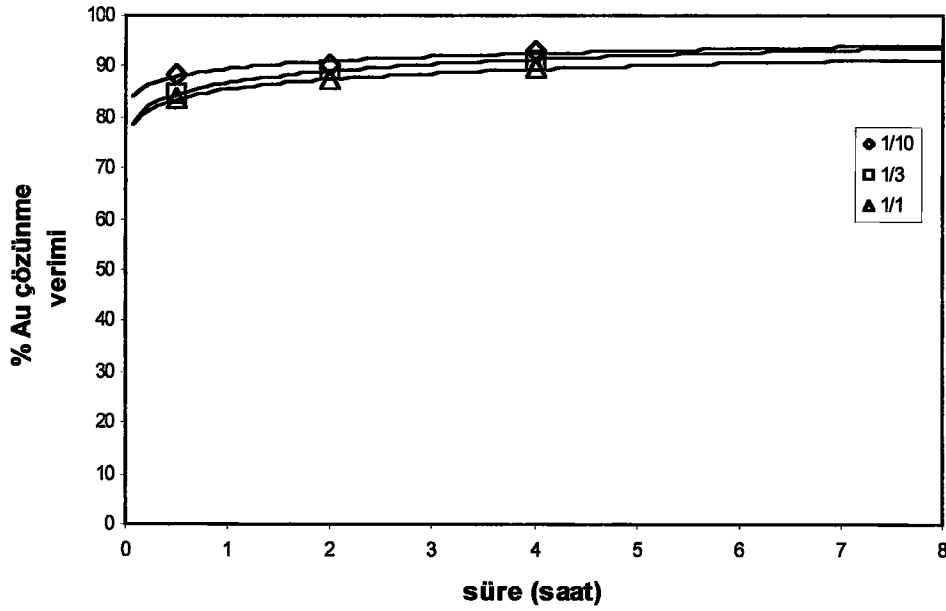


Şekil 4.7. Katı/Sıvı Oranının Gümüş Çözünme verimine Etkisi (1,2M tiyosülfat, 1M Amonyak, 0,01 M Bakır Sülfat ve 20°C)

Şekil 4.7’de görüldüğü gibi katı oranının artması, gümüş çözünürlüğünü olumsuz yönde etkilemiştir. Bunun nedeni, katı oranının artmasıyla birim yüzey alanına temas eden çözelti miktarının azalmasıdır. Katı/sıvı oranının artmasıyla birim katı miktarı başına düşen tiyosülfat miktarı azalmakta ve bu da Şekil 4.5’te görülen aynı etkiyi göstermektedir. Bu nedenle katı/sıvı oranı arttıkça Ag çözünme verimi azalmaktadır.

Tablo 4.9. Katı/Sıvı Oranının Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi

süre (saat)	1/10	1/3	1/1
0,5	88,28	84,38	83,59
2	90,31	89,39	87,19
4	92,97	91,09	89,53



Şekil 4.8. Katı/Sıvı Oranının Altın Çözünme Verimine Etkisi (1,2M tiyosülfat, 1M Amonyak, 0,01 M Bakır Sülfat ve 20°C)

Şekil 4.8 ve Tablo 4.9’ dan görüldüğü gibi katı oranının artırılması Ag verimini azaltırken Au verimi üzerinde önemli bir değişme gözlenmemiştir. Bunun nedeni de Şekil 4.6’dan da görüldüğü gibi tiyosülfat konsantrasyonunun değişiminin Au çözünme verimini belirgin bir şekilde etkilememesidir.

4.3.5 Sıcaklığın Etkisi

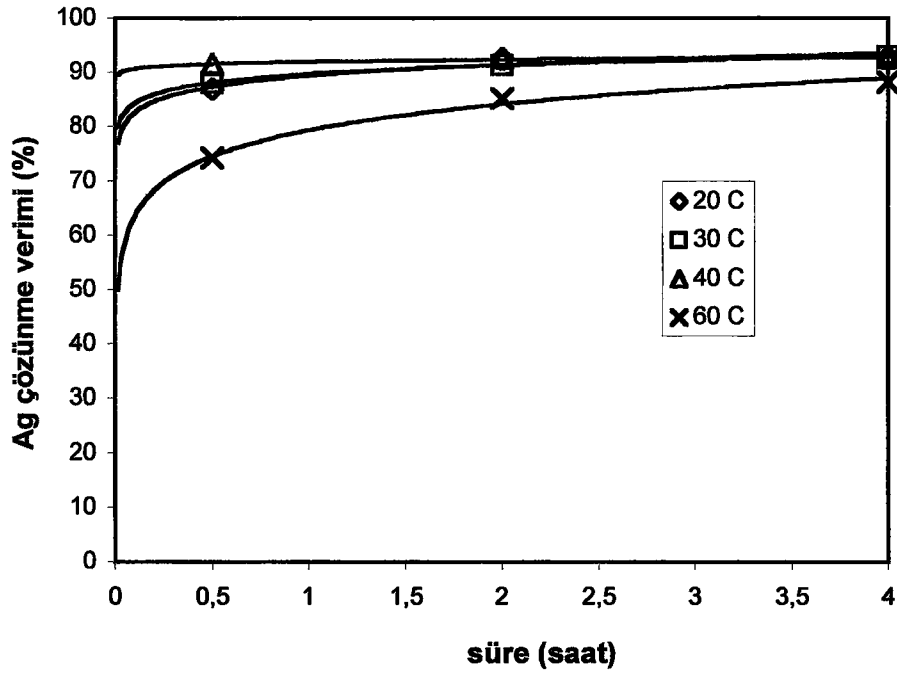
Tablo 4.10 , Tablo 4.11, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10’da görüldüğü gibi, 1/10 katı/sıvı oranı, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak sabit alınmış, sıcaklıklar 20, 30, 40 ve 60 °C olarak değiştirilmiştir.

Tablo 4.10. Sıcaklık Değişiminin Gümüş Çözünme Verimine (%) Etkisi.

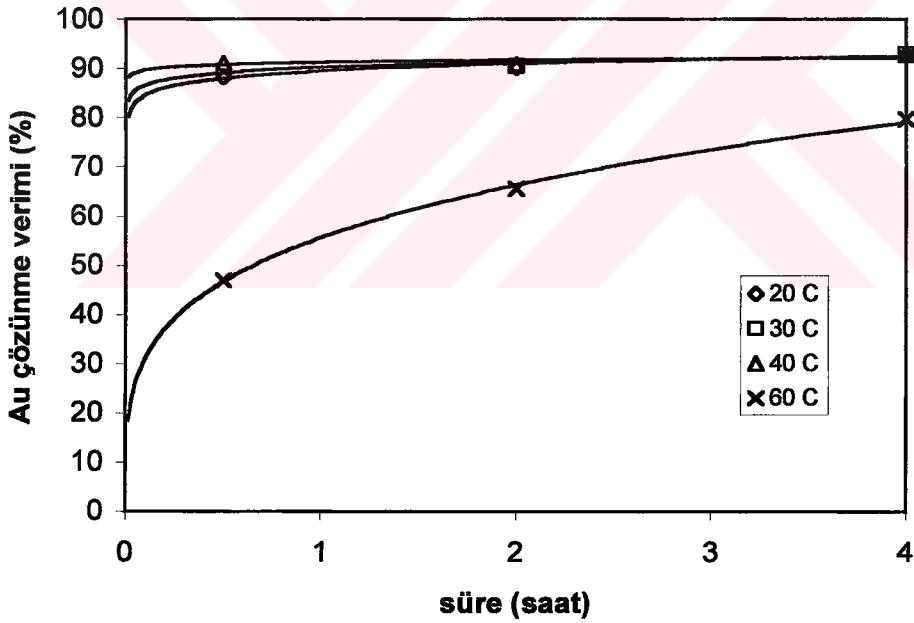
Süre(saat)	20°C	30°C	40°C	60°C
0,5	87,07	88,15	91,54	74,25
2	92,49	91,35	92,58	85,28
4	92,83	92,99	92,61	88,26

Tablo 4.11. Sıcaklık Değişiminin Altın Çözünme Verimine (%) Etkisi.

Süre (saat)	20°C	30°C	40°C	60°C
0,5	88,28	89,40	91,09	46,88
2	90,31	90,55	90,78	65,63
4	92,97	92,89	92,81	79,69



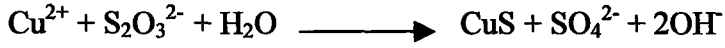
Şekil 4.9. Sıcaklığın Ag çözünme verimine etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak)



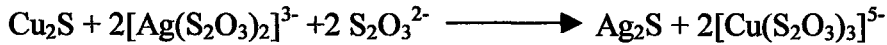
Şekil 4.10. Sıcaklığın Au Çözünme verimine etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak)

Şekil 4.9 ve Tablo 4.10'a göre, sıcaklığın 40°C'nin üzerine çıkarılması, Ag çözünme verimini düşürmüştür ve çözeltide zamanla oluşan çökelmeler gözlenmiştir. Şekil 4.10 ve Tablo 4.11'de görüldüğü gibi, sıcaklığın yükseltilmesi Au çözünme veriminde aynı etkiyi göstermiş ve sıcaklığın 60°C'ye çıkarılması, Au çözünme

verimini belirgin ölçüde düşürmüştür. 40 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda düşük Au ve Ag çözünme verimlerinin nedeni Cu(II) ve tiyosülfat arasında CuS bileşiğinin oluşumu ve bunun tane yüzeyini kaplamasıdır. Aşağıdaki termal reaksiyon gereği [7],

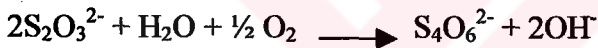


60 °C'de CuS filminin oluşma kinetiği çok hızlı olup Au ve Ag çözünmesi belirgin şekilde önlenmektedir. Ayrıca bakır sülfür oluşumuyla çözünmüş haldeki gümüşün



reaksiyonu ile Ag₂S şeklinde çökmesi Ag verimini daha da azaltmaktadır.

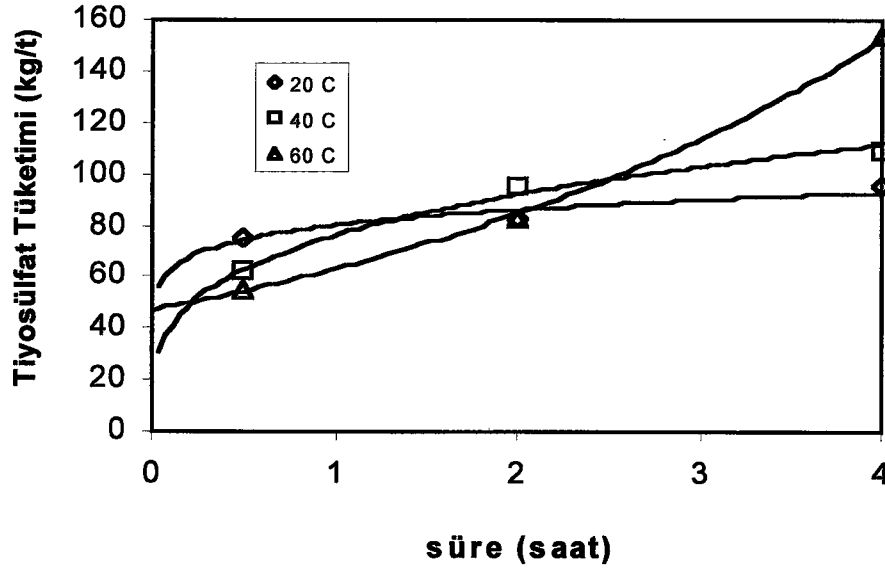
Bütün bunlara ek olarak, sıcaklığın, 20°C'den 60°C'ye yükseltilmesiyle tiyosülfatın, aşağıdaki reaksiyonlardan da görüldüğü gibi, sülfürlü ürünlere bozunması Au ve Ag verimlerini düşüren etkenlerdendir; bu durumda çözeltide bulunan tiyosülfatın çok az bir kısmı Au ve Ag ile kompleks yapabilecek durumdadır.



Değişik sıcaklıklardaki tiyosülfat tüketimi, Tablo 4.12 ve Şekil 4.11'de gösterilmiştir. Altın ve gümüşün çözünme verimlerinin sıcaklık artışıyla düşmesine paralel olarak tiyosülfat tüketimi sıcaklık artışıyla 4 saatlik çözündürme süresi sonunda belirgin şekilde artmaktadır. Bu da yukarıdaki açıklamaları doğrulamaktadır.

Tablo 4.12. Sıcaklığa Göre Tiyosülfat Tüketimi (kg/t).

Süre (saat)	20°C	40°C	60°C
0,5	75,60	62,2	55,4
2	82,4	95,6	82,6
4	95,6	108,8	153,8



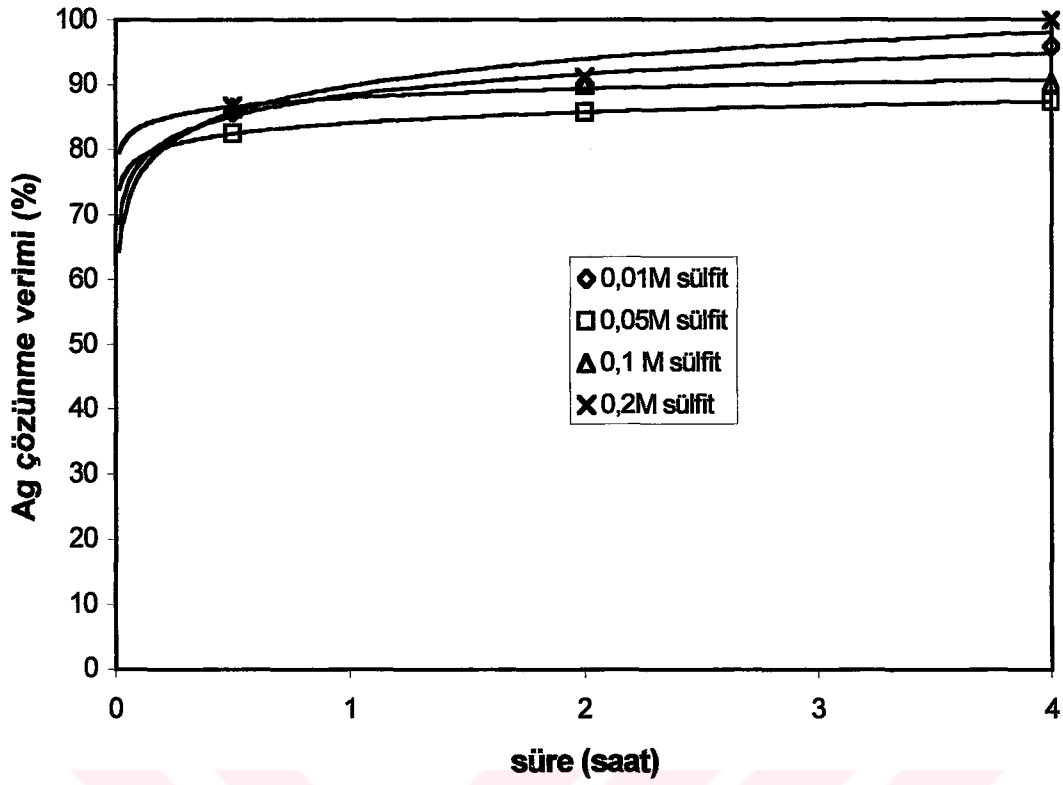
Şekil 4. 11. Sıcaklığa göre tiyosülfat tüketimi (1/10 katı/sıvı oranı, 1,2 M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat, 1M amonyak ve 20°C).

4.3.6 Sülfid İyonlarının Etkisi

Yapılan sülfid deneylerinde, 1/10 katı/sıvı oranı, 20 °C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak sabit olarak alınmış, 0,01-0,2M arasında değişen konsantrasyonlarda sülfid eklenerek yapılan deney sonuçları Tablo 4.13, Tablo 4.14, Şekil 4.12 ve Şekil 4.13'te gösterilmiştir.

Tablo 4.13. Sülfid Konsantrasyonunun Ag Çözünme Verimine (%) Etkisi.

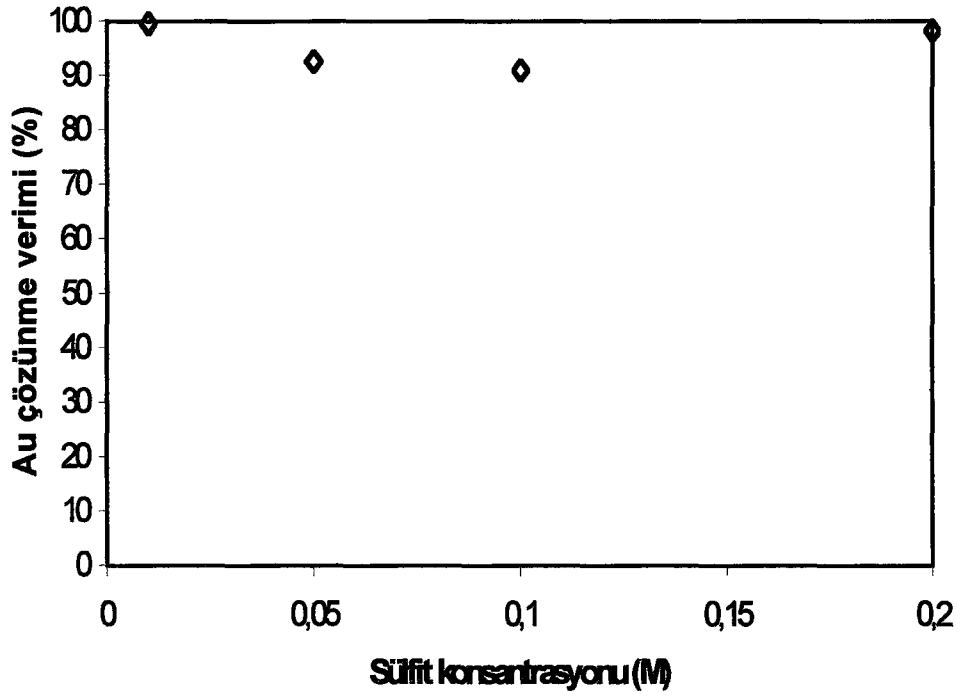
süre (saat)	0,01M	0,05M	0,1 M	0,2M
0,5	85,76	82,47	86,41	86,67
2	90	85,73	90	91
4	95,87	87,39	90,32	100



Şekil 4.12. Sülfite Konsantrasyonunun Ag Çözünme Verimine Etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 20 °C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).

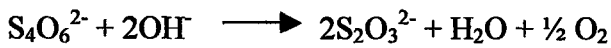
Tablo 4.14. Sülfite Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine (%) Etkisi (4 saat).

Sülfite konsantrasyonu (M)	Altın Çözünme Verimi (%)
0,01	99,57
0,05	92,57
0,1	91,01
0,2	98,35



Şekil 4.13. Sülfit Konsantrasyonunun Au Çözünme Verimine Etkisi (1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).

Şekil 4.12 ve Tablo 4.13'e göre, sülfit konsantrasyonunun arttırılmasıyla Ag çözünme verimi biraz artmıştır. En son 0,2M sodyum sülfit ile 4 saatlik liç sonunda %100 Ag çözünme verimine ulaşılmıştır. Şekil 4.13 ve Tablo 4.14' e göre Au çözünme veriminde de sülfit iyonu artışıyla biraz artış olmuş ve gümüşteki gibi 0,2 M sülfit konsantrasyonunda yaklaşık %100 Au çözünme verimi elde edilmiştir. Au ve Ag çözünürlüğündeki artış sülfit iyonunun tiyosülfatın kararlılığını sağlayarak aşağıdaki reaksiyonlara göre, bozunmasını önlemesine bağlıdır:

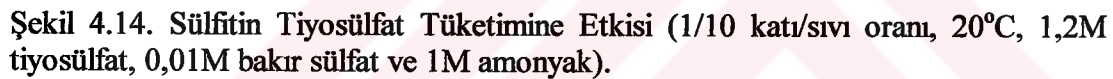


Yukarıdaki reaksiyonlarda tiyosülfatın bozunmasıyla oluşan tetratyonat, sülfit iyonlarıyla tekrar tiyosülfat oluşturmaktadır. Tiyosülfatın aşağıdaki bozunma reaksiyonunda ise sülfit iyonu reaksiyon yönünü sola çevirip tiyosülfatın bozunmasını önlemektedir:



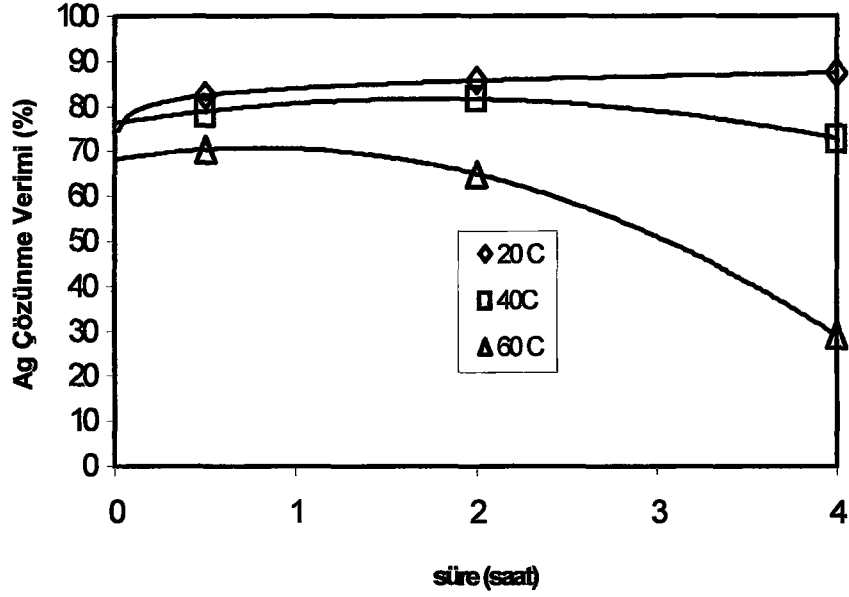
Tablo 4.15'de ve Şekil 4.16'da sülfit konsantrasyonunun artmasıyla tiyosülfat tüketiminin azaldığı görülmektedir.

Süre (saat)	0M	0,01M	0,05 M	0,1M	0,2 M
0,5	75,60	57,5	49,7	10,71	18,86
2	82,4	57,27	50,71	28,61	11,97
4	95,6	57,33	59,56	37,53	22,21



Tablo 4.16. Sülfite (0,05M) Kullanılan Deneilerde Sıcaklığın Ag Çözünme Verimine (%) Etkisi

38

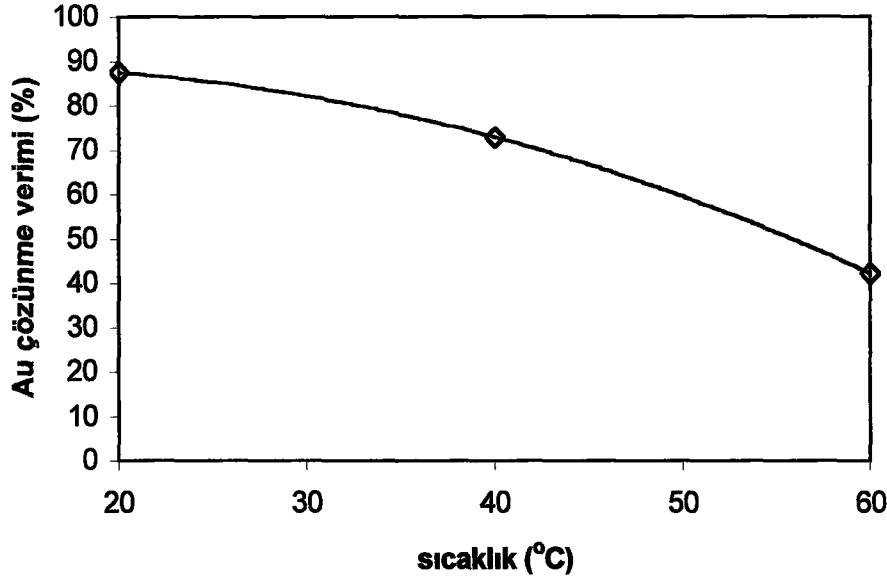


Şekil 4.15 Sülfat Kullanılan Deneylerde Sıcaklığın Ag Çözünme Verimine Etkisi (0,05M sülfat, 1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).

Şekil 4.15 ve Tablo 4.16'ya göre, 0,05M sülfat ilavesi sıcaklığın artışıyla düşen gümüş çözünme verimi üzerinde olumlu bir etki yapmamış, sülfat kullanılan deneylerde sıcaklık arttıkça Ag verimi yine düşmüştür. Au'nun çözünmesinde de sülfat ilavesinin olumlu etkisinin olmadığı, Tablo 4.17 ve Şekil 4.16'da görülmektedir.

Tablo 4.17. Sülfat Kullanılan (0,05 M) Deneylerde Sıcaklığın Au Çözünme Verimine (%) Etkisi.

sıcaklık (°C)	Altın Çözünme Verimi (%)
20	87,39
40	72,8
60	42,19



Şekil 4.16. Sülfite Kullanılan Deneylerde Sıcaklığın Au Çözünme Verimine Etkisi (0,05 M sülfite, 1/10 katı/sıvı oranı, 20°C, 1,2M tiyosülfat, 0,01M bakır sülfat ve 1M amonyak).

Sülfitin kullanılma nedeni, sülfitin tiyosülfatın kararlılığını koruyup bozunmasını önleyerek verim düşmesini engellemesidir. Deneysel çalışmalarda, sülfite konsantrasyondaki artışın Au ve Ag çözünme verimini düşürmediğinden sülfite konsantrasyonu için bir üst sınır belirlenmemiştir.

4.4 Reaktif Maliyet Analizi

Au ve Ag için optimum çözündürme koşulları, 1,2M tiyosülfat, 0,01 M bakır sülfat, 1M amonyak ve 0,01M sülfite kullanılmasıyla 1/10 katı/sıvı oranı, 20°C sıcaklık, 4 saat çözündürme süresi olarak bulunmuştur. Bu koşullarda % 99,57 Au , % 95,87 Ag çözünme verimi elde edilirken 57,33 kg/t tiyosülfat ve 0,71 kg/t sülfite tüketilmiştir. Amonyakın literatürde belirtildiği gibi dökülme ve buharlaşmayla %10'unun tüketileceği (1 M olacak şekilde, %25'lik amonyak çözeltisinden 683 l / t amonyak kullanılmış ve bunun %10'u 68,3 l / t tükenmiştir), bakır sülfatın ise tamamının geri dönüşümlü olarak yeniden kullanılabileceği kabul edilmiştir [16].

Piyasa araştırmaları sonucu reaktiflerin endüstrideki kullanım fiyatları elde edilmiştir [20,21]:

Sodyum tiyosülfat = \$1 / kg

Sodyum sülfite = \$0,9 / kg

Amonyak (%25) = \$1,7 / l

Buna göre, 1 ton cevher liçi için tiyosülfat maliyeti = $57,33 \times 1 = \$57,33$

1 ton cevher liçi için sülfat maliyeti = $0,71 \times 0,9 = \$0,64$

1 ton cevher liçi için amonyak maliyeti = $68,3 \times 1,7 = \$116,11$

Toplam reaktif maliyeti = \$ 174,08 / t cevher olarak bulunmuştur.

Aynı cevherle tiyoüre ve siyanürle yapılan optimum çözündürme deney sonuçlarında, 0,7 g/l NaCN konsantrasyonu, 38 mikron tane boyutu, %40 katı/sıvı oranı, 480 dev/dak karıştırma hızında, pH= 11,5'te ve 24 saatte optimum olarak %92 Au ve %80 Ag çözündürülürken siyanür tüketimi, 1,28 kg/t, kireç tüketimi ise 4 kg/t olmuş, tiyoüre ile yapılan çalışmalarda, 6g/l tiyoüre, 6 g/l FeSO₄ , 0,5 g/l Na₂S₂O₅ konsantrasyonlarında, %20 katı/sıvı oranında, 38 mikron tane boyutunda, 480 dev/dak karıştırma hızında, pH=1'de 2,5 saat sonunda optimum olarak %94,3 Au ve %28,3 Ag çözündürülürken tiyoüre tüketimi 16 kg/t, FeSO₄ tüketimi 24 kg/t ve Na₂S₂O₅ tüketimi ise 2 kg/t olarak belirlenmiştir [15]. Tiyoüre ile yapılan çalışmalarda, asit tüketimi belirtilmemiştir. Bunun yanında başka bir kaynakta, tiyoüre liçinde asit tüketiminin ortalama 25 l/t dolaylarında olacağı açıklanmıştır [1].

Literatürde, siyanür ve tiyoürenin endüstriyel fiyatı \$2 / kg olarak verilmiştir [15]. Endüstride kullanılan kireç fiyatı, \$0,17 / kg, sülfürik asit fiyatı ise \$0,1 / kg, FeSO₄ 1,2/kg ve Na₂S₂O₅ fiyatı ise \$0,9/kg olarak tespit edilmiştir [20,21]. Buna göre, siyanür ile çözündürmede reaktif maliyeti,

Siyanür + kireç = $(1,28 \text{ kg/t} \times \$ 2 / \text{kg}) + (4 \text{ kg/t} \times \$ 0,17/\text{kg}) = \$3,24/\text{t}$ cevher olurken, tiyoüre ile çözündürmede reaktif maliyeti,

Tiyoüre + asit + FeSO₄ + Na₂S₂O₅ = $(16 \text{ kg/t} \times \$2/\text{kg}) + (25 \text{ l/t} \times \$0,1/\text{l}) + (24 \text{ kg/t} \times \$1,2/\text{kg}) + (2 \text{ kg/t} \times \$0,9) = \$62,22 / \text{t}$ cevher olarak bulunmuştur.

Bu sonuçlara göre, tiyosülfat ve tiyoüre, altın ve gümüşü çok daha hızlı çözündürebildikleri halde ekonomik açıdan siyanürün büyük avantajı görülmektedir. Buna dayanarak bu cevherin çözündürme işlemi için siyanürasyon yöntemi önerilebilir.

5. SONUÇLAR

Bu tez kapsamında, tiyosülfat liçi Ovacık Altın Cevherine laboratuvar çapında uygulanmıştır. Çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmektedir:

- 1- Ovacık Altın Cevheri Numunesi, %86,72 SiO₂, %1,18 Fe₂O₃, 6,4 g/t Au, 10,37g/t Ag, 4,71 g/t Cu, 173,49 g/t Zn, 22,73 g/t Pb, 3,06 g/t Co, 36,79 g/t Ni , %0,058 MgO, 3,02 g/t Cd, 159,33 g/t Mn, %0,02 S, %3,78 Al₂O₃, % 0,084 CaO, %3,13 K₂O, %0,4 Na₂O içermektedir.
- 2- Cevher amonyaklı tiyosülfat liçine tabi tutulmuş olup, tiyosülfat, sülfid, bakır sülfat ve amonyak konsantrasyonlarının, katı/sıvı oranının ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır.
- 3- Cu ²⁺ iyonları altın ve gümüşün tiyosülfatla çözündürülmesinde katalizör olarak çözünme verimini arttırmaktadır. Ortamda Cu²⁺ bulunmadığı durumda Au çözünme verimi %5-6'yı Ag çözünme verimi ise % 30'ları geçememektedir. Maksimum Cu ²⁺ konsantrasyonu ise 1,2M tiyosülfat, 1M amonyak, 1/10 katı/sıvı oranı ve 20°C'de 0,01M olurken bu değerden fazla bakır sülfat eklendiğinde çökelme oluşmaktadır.
- 4- SO₃²⁻ iyonları tiyosülfatın kararlılığını sağlayarak Au ve Ag çözünme verimlerinin düşmemesi için gereklidir. Au ve Ag çözünürlüğündeki artış sülfid iyonunun tiyosülfatın kararlılığını sağlayarak bozunmasını önlemesine bağlıdır. Tiyosülfatın bozunmasıyla oluşan tetratyonat, sülfid iyonlarıyla tekrar tiyosülfat oluşturmaktadır. Bununla beraber sülfid iyonu, tiyosülfatın sülfid oluşturarak bozunduğu tersinir reaksiyonda reaksiyon yönünü tiyosülfat lehine çevirerek tiyosülfatın bozunmasını önlemektedir.

Yapılan çalışmalarda Au çözünme veriminin maksimuma ulaştığı 0,01 M sülfid konsantrasyonu öngörülmüştür.

- 5- Tiyosülfat konsantrasyonunun artırılması, Au ve Ag çözünme verimlerini artırırken maksimum çözünme verimine ulaşılan süreyi de kısaltmıştır. Buna göre 1,2 M tiyosülfat konsantrasyonunda maksimum çözünme verimine 2 saatte ulaşılmıştır.
- 6- Katı / sıvı oranının artmasıyla t cevher başına düşen reaktif miktarını azalttığı için Au ve Ag çözünme verimlerinde düşme gözlenmiştir.
- 7- Süre arttıkça çözünme veriminde artış gözlenirken maksimum çözünmenin yaklaşık %90'ı ilk 0,5 saat içinde gerçekleşmiştir.
- 8- Optimum çözündürme koşulları maksimum altın ve gümüş çözünmesini sağlamak için 4 saat süreli liç işleminde 57,33 kg/t tiyosülfat ve 0,71 kg/t sülfat harcanmış, toplam reaktif maliyeti, \$174,08 / ton cevher olarak bulunmuştur. Buna göre daha önce aynı cevherle siyanür ve tiyoüre ile yapılmış çalışmalardan elde edilen reaktif maliyetlerine göre (siyanür ile çözündürme toplam reaktif maliyeti = \$3,24 / t ve tiyoüre ile çözündürme reaktif maliyeti = \$62,22 / t) bu cevherin tiyosülfat liç maliyeti çok daha yüksektir. Bu durumda bu cevher için en ekonomik çözündürme yöntemi siyanürasyon olmaktadır.

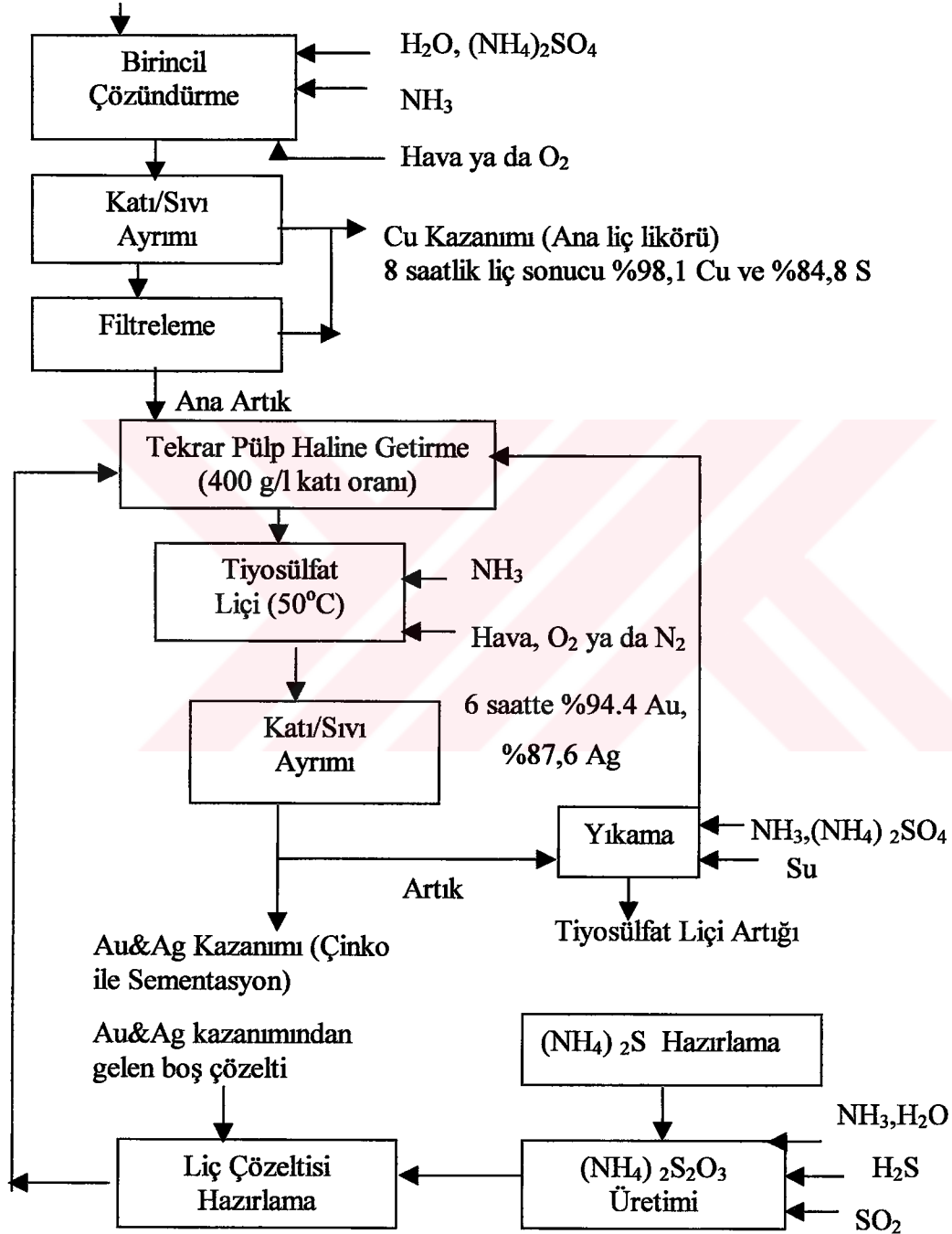
KAYNAKLAR

- [1] **Aytekin Uğur, H.**, 1997. Altın Üretim Teknolojileri , *Lisans Tezi*, D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi, İzmir.
- [2] **Dinçer, H.**, 1997. Gümüşköy Artıklarının Değerlendirilmesi ve Tesis Gümüş Kazanma Veriminin Arttırılması, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [3] **Yüce, A. E.**, 1995. Au-Ag İçeren Sülfürlü Bakırlı Pirit Cevherlerinden Tiyoüre Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımı, *Doktora Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [4] **Yarkutay, B.B.**, 1999. Kıymetli Metallerin Liçinde Kullanılan Tiyoürenin Bozunma Reaksiyonunun İncelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [5] **Arslan, F., Arslan, C., Açma.E.**, 1993. Altın ve Gümüş Ekstraksiyonunda Siyanür Liçine Alternatif Prosesler, *Metalurji Dergisi*, 85/57, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası, Ankara.
- [6] **Yüce, A.E.** 1997. Çevresel Etkileri ve Doğrularıyla Altın Madenciliği, *TMMOB Çalışma Raporu*, No:7, İstanbul.
- [7] **Zipperian, D. ve Raghavan, S.**, 1988. Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulfate Leaching from a Rhyolite Ore, *Hydrometallurgy*, 19, 361-375.
- [8] **Roman M. Genik-Sas-Berezowsky; Verner B. Sefton, Lynton S. Gormely**, 1978. Recovery of Precious Metals from Metal Sulphides”, *U.S. Patent* No: 4,070,182.
- [9] **Kerley, Jr.**, 1981. Recovery of Precious Metals from Difficult Ores, *U.S. Patent* No: 4,269,622.
- [10] **Kerley, Jr.** 1983. Recovery of Precious Metals from Difficult Ores, *U.S. Patent* No: 4,369,061.
- [11] **Ariel E. Perez.**, 1987. Method for Recovery of Precious Metals from Difficult Ores with Copper-Ammonium Thiosulfate, *U.S. Patent* No: 4,654,078.
- [12] **J.W.Langhans Jr., K.P.V., Lei, T.G. Canahan**, 1992. Copper-Catalysed Thiosulfate Leaching of Low- Grade Gold Ores, *Hydrometallurgy*, 29, 191-203.

- [13] **Kenneth G. Thomas**, 1998. Gold Recovery from Refractory Carbonaceous Ores by Pressure Oxidation, Thiosulfate Leaching and Resin-in-Pulp Adsorption, *U.S. Patent* No: 5,785,736.
- [14] **Sayiner B.**, 1998. Ovacık Altın Madeni'nin Dekapaj Çalışmalarının İncelenmesi, *Lisans Tezi*, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul.
- [15] **Tükel, Ç., Çelik, H., İpekoğlu, U., Tanrıverdi, M., Mordoğan, H.**, 1996. Leaching of Ovacık Gold Ore with Cyanide and Thiourea, *Changing Scopes in Mineral Processing*, Editörler: Kemal, M.; Arslan V.; Akar, A.; Canbazoglu, M. Balkema, Rotterdam, sayfa no: 567-572.
- [16] **Abbruzzese, C., Fornari, P., Massida, R., Veglio, F., Ubaldini, S.**, 1995. Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy, *Hydrometallurgy*, 39, 265-276.
- [17] **Soydan, A. B., Koza, G., Tan, N., Tunca, Ü.**, 1999. Genel Kimya Laboratuvar Kitabı, İTÜ Fen Edebiyat Fakültesi, Avcı Ofset, İstanbul.
- [18] **Arslan, F.**, 1998. Kimyasal Zenginleştirme Esasları ve Teknolojisi Ders Notları, İTÜ Maden Fakültesi.
- [19] **Tao, J., Jin, C., Shi, X.**, 1993. A Kinetic Study of Gold Leaching with Thiosulfate, *Hydrometallurgy – Fundamentals Technology and Innovations*, Eds J.B. Hiskey, G.W. Warren, TMS of AIME, Colorado, sayfa no: 119-126.
- [20] www.e-brew.com
- [21] www.sargentwelch.com/html/ezchem.html
- [22] **Shepard, O. C., Dietrich, W.F.**, 1940. Fire Assaying, McGraw-Hill Book Company, Inc. Newyork and London.
- [23] **Sevinç, M.**, 1997. Madenler için Kimyasal Analiz Yöntemleri, Yurt Madencilik Geliştirme Vakfı, İstanbul.
- [24] **Dölen, E.**, 1988. Volumetrik Yöntemler, İ.Ü. Analitik Kimya, İstanbul.
- [25] www.kodak.com/US/en/motion/support/processing/h248/h2408a.shtml

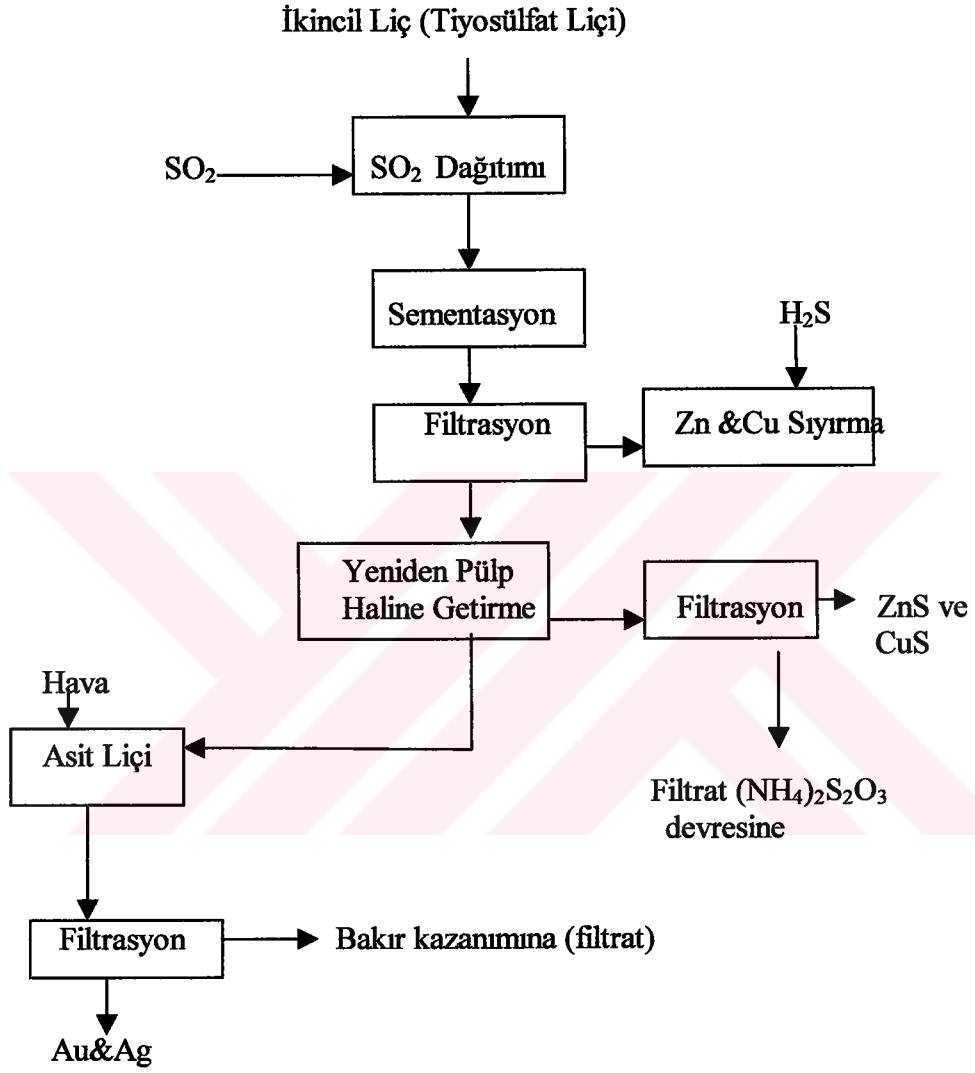
EK 1

Kalkopirit Konsantresi (%25,3 Cu, %33,2 S, %28,7 Fe, 5,8 g/tAu, 142g/t Ag)



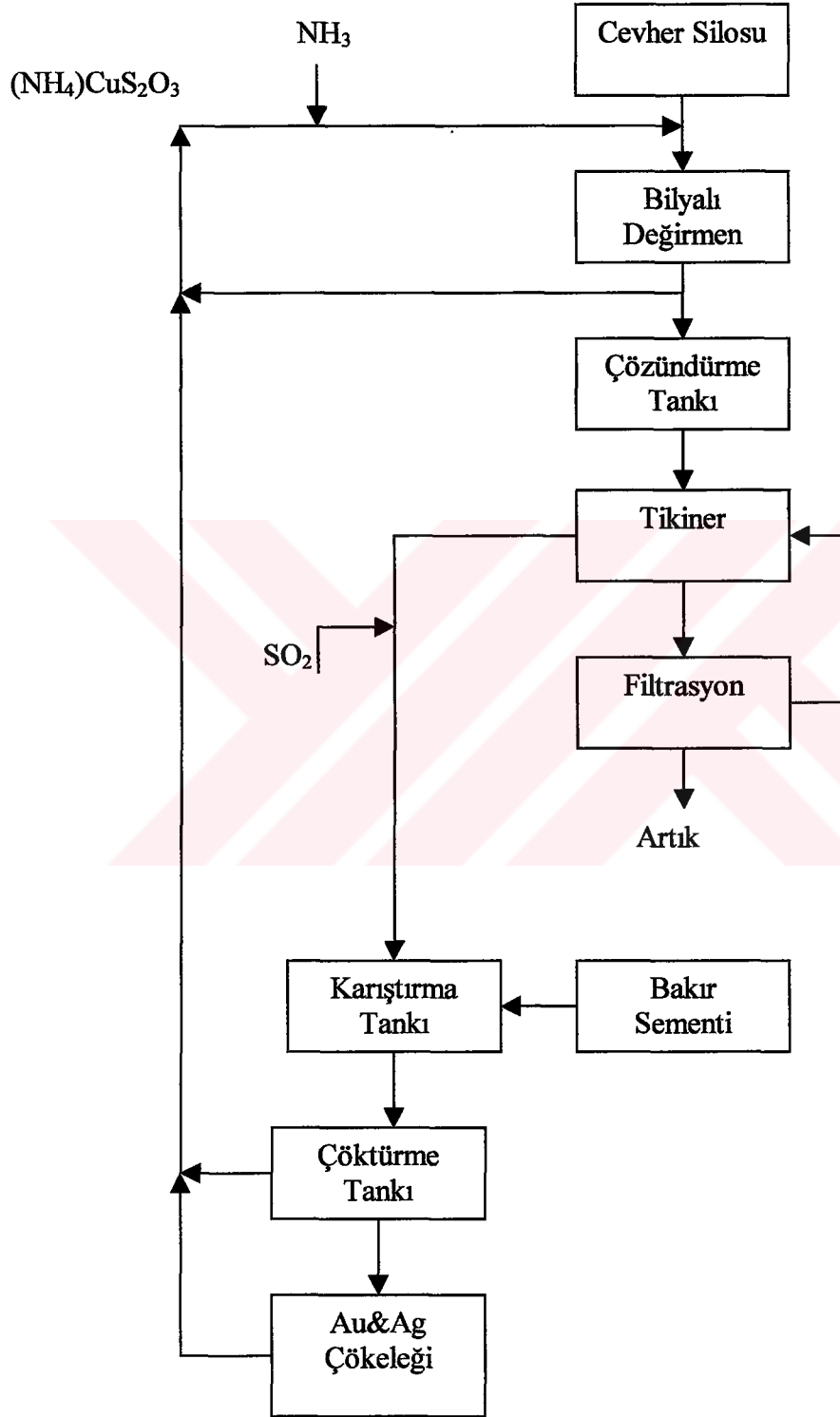
Kalkopirit konsantresinden Cu,Au ve Ag'nin ayrı ayrı kazanılması [8]

EK 2



Tiyosülfat liçinden gelen yüklü çözeltiden Au ve Ag'nin kazanılması [8]

EK 3



Örnek bir tiyosülfat liçi akım şeması [11].

EK 4

Altın Analizi (Küpelasyon)

Deneylerde altın çözünme veriminin saptanmasında küpelasyon yöntemi kullanılmıştır. Küpelasyon, temel olarak ısı bir yöntem olup altın ve gümüşün kurşunun içine selektif olarak alınabilme özelliğinden faydalanarak birim miktardaki cevherde bulunan altın oranını tayin etmede en sık kullanılan metod olmuştur.

Küpelasyonun uygulanması öncelikle ergitme işlemi yapılarak gerçekleştirilmiştir. Bu safhada, tartımı alınan cevher numunesi (35 g), Pb_2O (70 g), sodyum karbonat (80 g), tartarat (10 g) ve boraks (10 g) gibi maddelerle karıştırılıp bir ergitme potasına konmuştur. Burada sodyum karbonat silisi eritmek, tartarat ise yapısında karbon içerdiğinden Pb_2O 'yu metalik kurşuna indirmek üzere seçilmiştir. Pota $1070\text{ }^{\circ}C$ 'deki fırında 45 dakika bekletildikten sonra kurşun, cevherdeki altın ve gümüşü bünyesine alıp çökelerek buton oluşturmaktadır. Bu buton, küpel adı verilen bir düzeneğe alınıp başka fırında $900\text{ }^{\circ}C$ 'de oksitlendirilerek kurşunun uçması sağlandıktan sonra altın ve gümüş içeren bir boncuk oluşur. Sonra, seyreltik nitrik asitle boncuktaki gümüş giderildikten sonra, tanecik halindeki altın, kral suyunda (hacimce $1/3 : HNO_3 / HCl$) çözündürülerek uygun alikotlar alınarak atomik adsorpsiyon cihazında okunabilmektedir. Cevherin altın içeriği ve artıklarda kalan miktar bu yöntemle tayin edilmiştir [22,23].

EK5

Gümüş Analizi

İnce öğütölmüş cevher numunesinden 0,5-1 g numune 100 ml'lik teflon krozeeye aktarılır. Üzerine 5 ml HF ve 10 ml kral suyu eklendikten sonra, hot plate üzerinde kaynatılarak kuruluğa kadar uçurulur. HF, cevher bünyesindeki silisin SiF haline uçurulmasıyla ortamdan uzaklaştırılmasında kullanılır. Kral suyu ise Ag ve diğer metalleri çözeltiye alır. Kuruluğa kadar ısıtılmış teflona tekrar 25 ml kadar kral suyu eklenip 20 dakika daha hot plate üzerinde bekletildikten sonra teflon içindekiler 100 ml'lik balon jojeeye boşaltılır ve soğuduktan sonra 100 ml'ye tamamlanır. Uygun alikotlar eşliğinde AAS cihazında okuma işlemi yapılarak gümüş miktarı tayin edilir [21].



EK6

Tiyosülfat Tayini

Tiyosülfat tayini iyodometrik titrasyonla yapılmıştır. İyodimetri kantitatif bir yöntem olarak aşağıdaki reaksiyonlar esas alınarak gerçekleştirilmiştir:



Tiyosülfat, yukarıdaki reaksiyon uyarınca iyodu redükleyerek çözeltinin rengini gidermektedir. Bu yöntemde indikatör olarak %1'lik nişasta çözeltisi kullanılmıştır.

İyot eldesi, asit ortamda oksitleyici olarak $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kullanılarak KI 'den gerçekleştirilmiştir. Bu reaksiyon aşağıdaki şekilde oluşmaktadır:



Bu reaksiyon, literatür prosedürüne uygun olarak KI ve HCl aşırısına 0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisinden belli hacimde eklenerek bilinen molaritede iyot eldesi sağlanmıştır. Bu çözelti ise tiyosülfat ile titre edilmiştir. Harcanan tiyosülfat miktarı kantitatif olarak tespit edilmiştir.

Öncelikle bir erlen içinde 2 g NaHCO_3 ve 3g KI 100 ml saf suda çözündürülür. Üzerine 6 ml derişik HCl eklenir; böylece CO_2 gazı oluşumuyla ortamdaki O_2 uzaklaştırılmış olur (O_2 'nin I^- 'yi I_2 'ye yükseltgemesi sebebiyle O_2 ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Tek oksitleyici $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ olmalıdır). Gaz çıkışı bittikten sonra, 0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 'den 25 ml erlene ilave edilir ve 5 dakika beklenir; böylece I_2 'nin oluşması sağlanır. Ardından 300 ml'ye seyreltilir ve tiyosülfat içeren çözeltiyle titrasyon yapılır. Buna göre,

1 ml 0,1 N tiyosülfat = 0,004904g (0,1N) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
olacak şekilde, tiyosülfat miktarı hesaplanır.

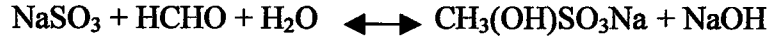
0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ çözeltisinin hazırlanması:

6 g civarında en az %99.9 saflıktaki $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, bir saat camına alınarak 1-2 saat 150-160 °C'deki etüvde kurutulup kapalı bir kaptaki desikatör içinde soğutulur. Kuru $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ den 4,904 g alınıp 1 l'lik balon jodede çözündürülmesiyle 0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, çözeltisi hazırlanmış olur.

Bunun yanında, tiyosülfatla birlikte sülfid de kullanılan liç çözeltileriyle yapılan titrasyonlarda hata olabilmektedir çünkü sülfid iyonu da iyodu aşağıdaki reaksiyona göre redüklemektedir:



Bu girişimi önlemek için literatürde belirtildiği üzere formaldehit kullanılmıştır. Formaldehit aşağıdaki reaksiyona göre sülfitle kompleks oluşturarak etkisiz hale getirmektedir:



Formaldehit kullanılan analizlerde iyot ile ters titrasyon yapılmıştır. Bunun için, 2ml liç çözeltisi, 4 ml %6'lık formaldehit çözeltisi ve 75 ml saf su bir beher içine alınarak manyetik karıştırıcı ile 2 dakika karıştırılmış, sonra 0,1N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ile hazırlanmış iyot ile titre edilmiştir [17,23,24].

ÖZGEÇMİŞ

Barış SAYINER, 1974 yılında İstanbul'da doğmuştur. İlk öğrenimini Siyavuşpaşa İlköğretim Okulu'nda tamamlayan Sayiner, Orta ve Lise öğrenimini İstanbul'da Çavuşoğlu Koleji'nde tamamladıktan sonra 1993 yılında İTÜ Maden Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümüne girmiştir. 1998'de Maden Mühendisi olduktan sonra İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans Programına Başlamıştır. Haziran 2000'de Cevher ve Kömür Hazırlama Ana Bilim Dalı'nda yüksek lisans tez çalışmalarını tamamlamıştır.

