İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALTININ FARKLI LİÇ ÇÖZELTİLERİNDE ÇÖZÜNME DAVRANIŞI

Anabilim Dalı: Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı: Üretim Metalurjisi

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Murat ALTINTEPE
(506991137)

1.GİRİŞ 2
2. TEORİK İNCELEMELER 5
2.1. Altının Tarihçesi 5
2.2. Altın Üretim Kaynakları 5
2.3. Altının Genel Özellikleri 6
2.3.1 Altının Fiziksel Özellikleri 6
2.3.2. Altının Kimyasal Özellikleri 7
2.4. Altının Siyanürle Çözümlendirilmesi 8
2.4.1. Altının Siyanürle Reaksiyonu 8
2.4.2. Altının Siyanürleşmesi Üzerine Teoriler 9
2.4.3 Altının Siyanürleşme Mekanizması 11
2.4.4. Altının Siyanürleşmesini Etkileyen Parametreler 12
2.5. Altının Tiyoüre ile Çözümlendirilmesi 19
2.5.1 Altının Tiyoüre Liçinin Mekanizması 19
2.5.2 Tiyoüre Liçini Etkileyen Parametreler 21
2.6 Çözeltilerden Altının Kazanımı 24
2.6.1.Çinko ile Çöktürme Yöntemi 24
2.6.2. Aktif Karbon Yöntemi 25
2.6.3. İyon Değiştirici Reçine Yöntemi 25
2.6.4. Elektroliz Yöntemi 26
3. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR 27
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 32
4.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar 32
4.2. Deney Yapılışı 33
5.DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER 35
5.1.Siyanür Deneyleri 35
5.1.1 Karıştırma Hızının Altın Çözünürlüğüne Etkisi 35
5.1.2. Serbest CN^- Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi 38
5.1.3. Sıcaklığın Altın Çözünürlüğüne Etkisi 43
5.1.4. Hava Üflemenin Altın Çözünürlüğüne Etkisi 47
5.2 Tiyoüre Deneyleri 50
5.2.1 Tiyoüre Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi 50
5.2.2. HCl Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi 53
5.2.3. Hava Üflemenin Altın Çözünürlüğüne Etkisi 55
5.2.4. Demir Sülfat Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi 56
5.2.5. Sıcaklığın Tiyoüre Liçinde Altın Çözünürlüğüne Etkisi 57
5.3 Siyanür ve Tiyoüre Deneylerinin Karşılaştırılması 67
SONUÇLAR 72
KAYNAKLAR 73
EK A 76
EK B 78
ÖZGEÇMİŞ 80

1.GİRİŞ

Altın sarı rengi, saf olarak ve kolayca bulunabilmesi sayesinde insanların ilk tanıştığı metallerden olmuştur. Şekil verilebilirliğinin yüksek olması sayesinde birçok alanında örneğin; süs eşyası olarak, dekoratif amaçlar için yada günlük eşya olarak kullanılmış, zamanla artan değeri ile de daha yakın zamanlarda da takas aracı olarak kullanılmıştır. İlerleyen zamanla beraber gerek kaynakların azalması gerekse öneminin artan bir ivme göstermesi insanoğlunu altını hayatının daha özel ve yerlerinde kullanmaya itmiştir.

Gelişmekte olan bilim tüm evrendeki herşeyi bize daha fazla açıklamaya başlamış ve altında bundan nasibini almıştır. Böylece altın hakkında insanoğlu gün geçtikçe üretim yöntemlerinden kimyasal özelliklerine kadar çok daha fazla şeyi bilir hale gelmiştir. Bütün bunlar insana altının bazı alanlarda kesinlikle bir alternatifinin olmadığını da göstermiş ve günümüzde teknolojik amaçlı kullanımı artmaya başlamıştır. Bilhassa fiziksel özellikleri içerisinde altını kıymetli kılan elektrik iletkenliği ve elektriksel direnci bu alanda altını eşşiz kılmıştır. Diğer taraftan korozyona dayanımı ve bağlantı noktalarında iyi kontakt özellik sağlaması nedeniyle altın elektronik sanayinde artan miktarlarda kullanılmaya ve yüksek kıymeti nedeniylede kullanım ömrünü tamamlamış olan elektronik malzemelerde de altını geri kazanmaya yönelik çalışmalar ağırlık kazanmaya başlamıştır.

Bu tez çalışmasında altının bilhassa az önce değinilen elektronik hurda gibi gerek yoğun olarak gerekde diğer metallerle iç içe kullanımından kaynaklanan fiziksel ayrıştırmanın güç olduğu yerlerde farklı kimyasal çözümlendirme ve geri kazanım yöntemlerine başlangıç oluşturması için farklı bileşim ve koşullardaki çözeltilerde çözünme davranışları ele alınmıştır.

Araştırmada altın üretiminde en çok kullanılan yöntem olan siyanürle ve toksik olmasından dolayıda siyanürlü çözeltilere alternatif olarak tiyoüre çözeltilerinde altının çözünme davranışları incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda altın kaplı malzemeler veya elektronik hurda kullanmak yerine çözümlendirme koşullarına bağlı olarak altın çözünme veriminin kolaylıkla saptanması için saf altın plakalarla çalışma yapılmıştır.

Bu tez çalışmasında tüm deneylerin şahsım tarafımdan yapıldığını, verilen referanslar dışında herhangi bir kaynaktan direkt veya indirekt alıntı yapmadığımı garanti ederim.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Altının Tarihçesi

Altının tarihçesi eski çağlarda başlar. Bilinen en eski kullanım yontma taş devrinden kalma (M.Ö. 40000 li yıllar) altın parçaları İspanyol mağaralarında bulunmuştur. Yunanlı şair Pindar 'Altın Zeus'un çocuğudur' diye yazmıştır. Romalılar sarı metale 'Aurum' parlayan şafak demişlerdir. İncil'de 400'den fazla kaynağın gösterdiğine göre; altından ilk element ve ilk metal diye bahsedilir [1]. İnsanlar tarafından ilk tanınan metal olan altının hemen hemen tamamı doğada nabit halde bulunur [2].

2.2. Altın Üretim Kaynakları

Altın başlıca 2 farklı kaynakdan elde edilir.

- Doğal Kaynaklar (Birincil Kaynaklar)
- İkincil Kaynaklar

Doğada bulunan altın kaynakları birincil ve ikincil yataklar olmak üzere ikiye ayrılır. Birincil yataklar ilksel konumunu koruyan ve oluştuğu yerde bulunan kaynaklardır. Kaya içinde bulunuşuna göre damar tipi yataklar ve epitermal yataklar olarak ikiye ayrılır. İkincil yataklar ise fosil plaserler, genç plaserler ve deniyel plaserlerin meydana getirdiği yataklardır [3].

İkincil kaynaklar ise içinde altın bulunan ancak kullanım ömrünü tamamlamış veya bir metalurjik prosesde ara ürün olarak elde edilmiş kaynaklardır. Bu kaynaklar başlıca bakır rafineleri, ramatlar, dişçilik hurdaları, kuyumcu hurdaları ve elektronik hurdalar olarak 5'e ayrılır.

2.3. Altının Genel Özellikleri

Altın; parlak, sarı, yumuşak ve işlenebilir bir metaldir. Yüksek korozyon direncine, sahip olan altın yanmaya, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşıda dayanıklıdır. Aynı zamanda yüksek elektrik, ısı iletkenliğine ve iyonlaşma direncine sahiptir. Özelliklerini geliştirmek için diğer metallerle kolayca alaşım yapılabilir.

Son yıllarda artan oranlarda olmak üzere elektronik sanayinde bilhassa baskılı devrelerde, bağlantı elemanlarında, anahtarlarda ve minyatür devrelerde elektrik bağlantı elemanlarında, yarı iletken endüstrisinde, ince tel bağlantılarda, kaplamalarda kullanılmaktadır.

Altının Au-Ag-Cu-Pt-Pd alaşımlarının soy özellikte olup, iyi mekanik özelliklere, orta seviyede ergime sıcaklığına ve uygun yaşlandırma direncine sahip olmaları sayesinde dişçilikte kullanılır [4].

2.3.1 Altının Fiziksel Özellikleri

Altının temel fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 Altının fiziksel özellikleri [5]

Özellik		Değer
Atomik Ağırlık	[gr]	196.9665
Ergime Sıcaklığı	[ºC]	1064.43
Kaynama Sıcaklığı	[ºC]	2808
Atomik Yarıçap	[nm]	0.1422
Kristal Yapısı		YMK
Latis Sabiti	[nm]	0.407
Atomlararası Mesafe	[nm]	0.2878
Yoğunluk, 273 ºK	[g/cm^3]	19.32
Sertlik, Brinell (10/500/90)	[kgf/mm^2]	25
Elastisite Modülü, 293 ºK		7.747 x 10^4
Poisson Oranı		0.42
Uzama	[%]	39-45
Sıkıştırılabilirlik, 300	[Pa^{-1}]	6.01 x 10^{-12}
Füzyon Isısı	[J/mol]	1.268 x 10^4
Buharlaşma Isısı, 289 ºK	[J/mol]	3.653 x 10^5
Buhar Basıncı	1000 ºK	5.5 x 10^{-8}
	1500 ºK	8.5 x 10^{-2}
	2500 ºK	4.9 x 10^3
	3000 ºK	7.1 x 10^5
298 ºK'de Spesifik Isı	[J/(g. ºK)]	0.1288
Termal İletkenlik, 273 ºK	[W/(m. ºK)]	311.4
273-373 ºK'de Termal Genleşme	[K^{-1}]	1.416 x 10^{-7}

Elektriksel Direnç, 273 ºK	[Ω.cm]	2.05×10^{-6}
Termal Direnç Sabiti 273-373 ºK	[K]	4.06×10^{-3}
298 ºK'de Entropi	[J/K]	47.33

20 ºC sıcaklıkta atom hacmi 10.21 cm³/mol'dür. Ergime noktasını düşürücü etkiye sahip alaşım elementleri genel olarak buharlaşma kayıplarını arttırır.

Saf ve mekanik işleme tabi tutulmamış altın çok yumuşaktır. Brinell sertlik değeri 18'dir. Altın tüm metallerin en sünek olanıdır ve çekme dayanımı 127.5 N/mm² dir.

Altın yumuşaklığından ötürü çok yüksek parlatılabilirliğe sahiptir ve parlak rengi içerdiği alaşım elementlerinin miktarına bağlı olarak az veya çok değiştirilebilir. Çok ince folyolar içlerinden geçen ışık vasıtası ile mavi-yeşil renk gösterir.

Tüm yöntemlerle şekillendirilebilir. Döküm sıcaklığı 1100 ºC -1300 ºC tavlama sıcaklığı ise 300 ºC'dir Altının genel mekanik özelliklerini içeren tablo Tablo 2.2'de verilmiştir [4].

Tablo 2.2. Altının mekanik özellikleri (%99.99 Au) [4]

Açıklama	Çekme Dayanımı [N/mm^2]	Uzama [%]	Sertlik [BSD]	Elastik Modülü [Gpa]	Elastik Modülü [10^6 Psi]
Döküm	125	30	33	74,5	10,8
Biçimlenebilir, tavlanmış	130	45	25	79,9	11,6
%60 Kesit Daralması (50 mm.'de)	220	4	58	79,3	11,5

2.3.2. Altının Kimyasal Özellikleri

Su, kuru ve nemli hava, oksijen, ozon, azot, hidrojen, flor, iyot, kükürt ve hidrosülfür normal koşullar altında altınla reaksiyona girmez. Oksijen yüksek sıcaklıklarda dahi altına tesir edemez. Alkali hidroksitlerin sulu çözeltileri ve mineral asitlerinin alkali tuzları da altına etki etmezler. Benzer şekilde alkali sülfürler de etkisizdirler. Buna karşın alkali siyanür oksijenle bileşik halinde çözücü bir etki yapar. Siyanürü çok çabuk bozundurmadıkları sürece diğer tüm oksidasyon malzemeleri de aynı etkiyi gösterirler. Atmosferik oksijenin mevcudiyeti halinde sodyum tiyosülfat çözeltileri ve alkali polisülfür çözeltileride altını benzer şekilde etkiler. Altın çözeltilerinden elektrolitik ayrıştırmanın dışında birçok redükleyici madde ile elementel hale geçebilir.

Altının safiyeti karatla veya ayarla ölçülür. Altın için saflık alaşım içindeki altın metalinin alaşım ağırlığına oranıdır. Binde olarak ifade edilir. Ticari olarak kullanılan külçe altın en az 995 veya daha yukarı saflıktadır. Altının saflığını göstermenin diğer bir yolu altın saflığının 24 rakamını % 100 tam saf altın olarak kabul eden ayar (karat) sistemidir. Bu sistemde 24 ayar (24 A) altın, 1000/1000 saflıktadır. Yani saf altındır [5].

2.4. Altının Siyanürle Çözümlendirilmesi

2.4.1. Altının Siyanürle Reaksiyonu

Bu yöntem günümüzde cevherden altın üretim teknolojisi olarak kullanılmaktadır. Siyanürle altın üretiminde altın, pH=11 civarında ve oksijenli ortamda potasyum siyanür ile muamele edilerek çözündürülmektedir [6].

Altın her ne kadar oksidasyona karşı soy bir davranış göstersede, CN^- gibi kompleks yapıcı reaktifin yardımı ile bir siyanokompleks ($Au(CN)_2$) meydana getirerek Au^+ katyonuna indirgenir [7]. Altının, siyanürlü çözeltilerinde göstermiş olduğu bu davranış 18.yy. kimyagerleri tarafından bilinmekte idi ve 1783'de Scheele ve 1843'de Bagraton alkali siyanür çözeltilerinin altını çözdüğünü buldular [1,9]. MacArthur ve Forrest kardeşler, zayıf bir siyanür çözeltisi yardımıyla altının, altın cevherlerinden çözülmesi prosesinin kaşifi oldular [1,8,9]. Ancak, oksijenin altının çözünmesindeki önemini ilk anlayan L. Elsner oldu [3,7,8]. Elsner'in aşağıda yazılı olan eşitliği oksijenin altının siyanürizasyonunda oynadığı rolü göstermektedir.

$$4Au + 8KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4KAu(CN)_2 + 4KOH \qquad (2.1)$$

Altının siyanür çözeltilerindeki davranışları ve reaksiyonları yoğun olarak incelenmiştir ve altının çözünme reaksiyonunun elektrokimyasal bir tabiata sahip olduğu bilinmektedir [8]. MacArthur ve Forrest kardeşler aynı zamanda çözeltideki altının çinko yardımı ile çöktürülmesi sureti ile devam eden prosesi de geliştirmişlerdir [1].

Siyanürleme reaksiyonunun endüstriyel olarak uygulanması ve çözeltiye alınan altının çinko ile çöktürülmesi altın metalurjisinde kilometre taşlarından biri olmuş ve bu tarihten sonra dünyadaki altın üretimi inanılmaz derecede artış göstermiştir [1,9]. Bunun başlıca sebepleri siyanürün çok kuvvetli bir kompleks yapıcı olması, metal kazanma veriminin yüksek olması, çözeltiden altın kazanımının kolaylığı ve en önemliside

endüstriyel çapta uygulanabilirliğidir. Bütün bu avantajlar göz önüne alındığında çevresel etkilerindeki büyük problemlere karşın altın üretim yöntemlerinden başka bir alternatifi kullanılmamaktadır [8,9]. Ayrıca siyanür endüstriyel metal atıklarının geri kazanımında bir alternatif olarak da rol oynamaktadır.

2.4.2. Altının Siyanürleşmesi Üzerine Teoriler

Sulu siyanür çözeltisinde altının çözünme mekanizmasını açıklamak için değişik teoriler öne sürülmüştür. Bunlardan ilki 1846'da Elsner tarafından öne sürülen Oksijen Teorisi'dir ve siyanür çözeltisinde altının çözülmesi için oksijenin önemli bir unsur olduğu varsayımına dayanır [1,9].

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH \qquad (2.2)$$

İkinci teori Hidrojen Teorisi'dir. L. Janin [1,9] aşağıdaki reaksiyon ile, altın siyanürleştirilmesi prosesi sırasında, hidrojen gazının açığa çıktığını göstermiştir:

$$2Au + 4NaCN + 2H_2O \rightarrow 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH + H_2 \qquad (2.3)$$

Üçüncü teori Hidrojen Peroksit Teorisi'dir. G. Bodloender [1,9], altının siyanür ile çözülmesinde, iki adım olduğunu ortaya koymuştur:

$$2Au + 4NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH + H_2O_2 \qquad (2.4)$$

$$H_2O_2 + 2Au + 4NaCN \rightarrow 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH \qquad (2.5)$$

2.4 ve 2.5'de belirtilen ara reaksiyonları takiben meydana gelen çözünme toplam reaksiyonu ise şu şekildedir.

$$4Au + 8NaCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4NaAu(CN)_2 + 4NaOH \qquad (2.6)$$

Hidrojen peroksit, burada ara ürün olarak oluşmaktadır. Bodloender [1,9], H_2O_2'nin oluştuğunu ve bu reaksiyona göre oluşması gereken H_2O_2'nin yaklaşık %70'ine, deneysel olarak ulaşabildiğini göstermiştir.

Yapılan deneyler, altın ve gümüşün NaCN ve H_2O_2'de, oksijenin yokluğunda yavaş bir çözünme prosesi olduğunu göstermektedir. Bu yüzden, Bodloender'in [1,9] ikinci reaksiyonu,

$$2Au + 4NaCN + H_2O_2 \rightarrow 2NaAu(CN)_2 + 2NaOH \quad (2.7)$$

şeklinde olup bir redüksiyon adımıdır,

$$H_2O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^- \quad (2.8)$$

daha az yaygındır. Nitekim, siyanür iyonunun siyanat iyonuna oksidasyonundan kaynaklanan (iyonize) büyük miktardaki H_2O_2 sistemde mevcut ise, altının çözünmesi kısıtlanmış olur. Siyanat iyonun metal üzerinde çözünme verimi üzerine yoktur:

$$CN^- + H_2O_2 \rightarrow CNO^- + H_2O \quad (2.9)$$

Habashi [1,9], siyanürleştirme teorisini irdelerken Bodloender'in ilk denklemini desteklemiştir,

$$2Au + 4KCN + 3/2O_2 + 2H_2O \rightarrow 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2 \quad (2.10)$$

Dördüncü teori Siyanojen Formasyonu Teorisi'dir. S.B.Christy aşağıdaki reaksiyonlara göre oksijenin, altının çözünmesinde aktif reaktan olduğuna inandığını ve siyanojen gazının oluşması için gerekli olduğunu savunmaktadır [1,9].

$$O_2 + 4NaCN + 2H_2O \rightarrow 2(CN)_2 + 4NaOH \quad (2.11)$$

$$4Au + 4NaCN + 2(CN)_2 \rightarrow 4NaAu(CN)_2 \quad (2.12)$$

Christy'nin iki adımlı prosesi Elsner'in denklemini tamamlamaktadır.

Beşinci teori Korozyon Teorisi'dir. B. Boonstra, altının siyanür çözeltisinde çözünmesinin, oksijenin hidrojen peroksit ve hidroksit iyonuna ayrıştığı bir metal korozyonu prosesine benzer olduğunu ve Bodloender'in reaksiyonlarının aşağıdaki şekilde bölümlenebileceği vurgulamaktadır [1,9].

$$O_2 + 2H_2O + 2e \rightarrow H_2O_2 + 2OH^- \quad (2.13)$$

$$Au \rightarrow Au^+ + e \quad (2.14)$$

$$Au^+ + CN^- \rightarrow AuCN \quad (2.15)$$

$$AuCN + CN^- \rightarrow Au(CN)_2^- \quad (2.16)$$

Toplam reaksiyon şu şekildedir.

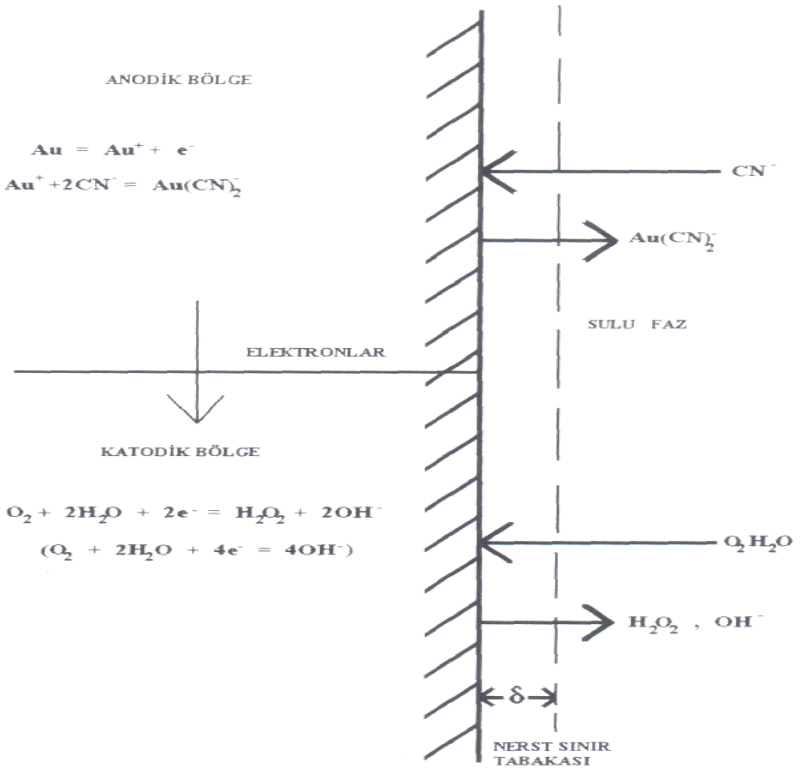
$$Au + O_2 + 2CN^- + 2H_2O + e \rightarrow Au(CN)^-_2 + 2OH^- + H_2O_2 \quad (2.17)$$

Janin'in [1] yanlış anlaşılan hidrojen teorisi, öne sürülen reaksiyonlar içinde, altın ve gümüş siyanürleşmesi esnasında oksijen gereksinmesi olmadığını söyleyen tek teoridir. Bunun tam tersi, oksijen teorisinin termodinamik gelişimi çok yüksek bir denge sabiti göstermektedir. Reaksiyon, bütün siyanür tükeninceye veya bütün altın çözününceye kadar devam edecektir.

2.4.3 Altının Siyanürleşme Mekanizması

Siyanürde altın çözünmesi katı-sıvı ara katmanlarda heterojen reaksiyonlar öngörür. Aşağıdaki birbirini takip eden adımlar altının siyanürle çözünmesinden önceki adımlardır;

- Oksijenin çözeltide absorbe edilmesi
- Çözünmüş siyanürün ve oksijenin katı-sıvı ara tabakaya taşınması
- CN^- ve O_2 'nin katı yüzeyin üzerine çekilmesi
- Elektrokimyasal reaksiyon
- Çözünebilir altın-siyanür kompleksleri ve diğer reaksiyon ürünlerinin katı yüzey tarafından emilmesi
- Emilmiş ürünlerin çözelti kütlesine taşınması [1,9]



Şekil 2.1 Siyanürlü Çözeltilerde Altının Çözünmesinin Katı-Sıvı ReaksiyonlarıOlarak Şematik Gösterimi [13]

Siyanürleşme prosesi, aşağıda tartışılan bir dizi parametreden etkilenir. Bunlar, oksijen ve CN^- konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı, pH, alkalilerin etkisidir [8].

2.4.4. Altının Siyanürleşmesini Etkileyen Parametreler

2.4.4.1. Altın Siyanürleşmesi Üzerinde Oksijenin Etkisi

Altının çözünmesinde oksijen önemli bir yere sahip olsada sodyumperoksit, potasyumpermanganat, bromin ve klorin gibi oksitleyiciler de kullanılabilir. Siyanür çözeltisinde çözünen oksijenin miktarı 4 parametreye bağlı olarak değişir;

- Yükseklik (barometre basıncı)
- Çözeltinin sıcaklığı
- Karıştırma türü ve etkinliği
- Çözeltinin iyonik dayanıklılığı (kuvveti)

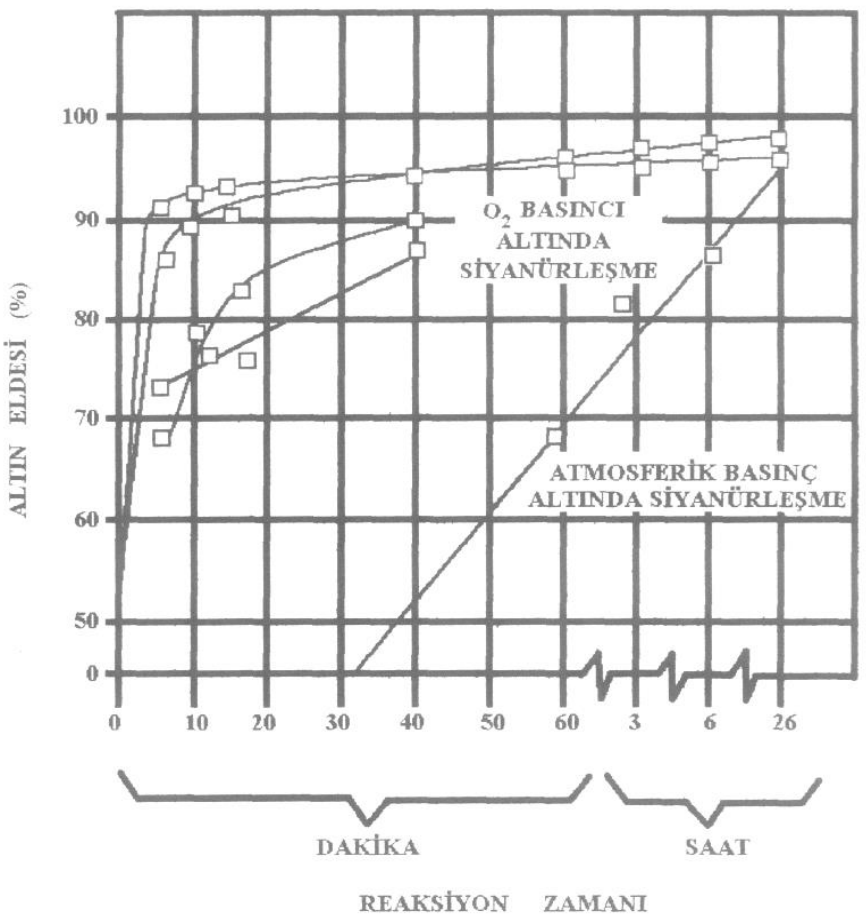
Düşük siyanür konsantrasyonunda, oksijen basıncının altın çözünürlüğü üzerinde etkisi yoktur. Bununla beraber, yüksek siyanür konsantrasyonunda, çözünme miktarının reaktifin konsantrasyonundan bağımsız olduğu yerde, reaksiyon hızı oksijen basıncına bağlıdır [1,9]. Çözünme miktarı ancak reaktif konsantrasyonunun, yani siyanür kosantrasyonunun çok çok düşük olduğu yerlerde siyanür konsantrasyonundan etkilenir [10]. Hatta American Cyanamide [11] firması 10 g/l' lik bir NaCN konsantrasyonuna sahip bir çözeltideki altının çözünürlüğünün direkt olarak oksijen kısmi basıncı ile orantılı olduğunu belirtmiştir. Tablo 2.4'de detaylı olarak bu orantı verilmektedir [11].

Tablo 2.4. Gaz fazındaki oksijen başına altın çözünürlüğü [11]

% O_2 [g]	Au Çözünme Oranı [mg/cm²/s]	Oran
0	0.04	-
9.6	1.03	0.11
20.9	2.36	0.11
60.1	7.62	0.13
99.5	12.62	0.13

Altının siyanürizasyonundaki bu orantı kontrolü Finkelstein [11] tarafından da incelenmiştir. Finkelstein yaptığı çalışmalar sonucunda; CN^-/O_2 oranı kritik bir değere ulaştığında bu orantının O_2 konsantrasyonuna bağlı olduğunu ve siyanür konsantrasyonundan bağımsız olduğunu açıklamıştır [11].

Yaptıkları çalışmalarla bu konuda patent sahibi olan H.B. Pietsch ve W.M.Turhespy metal cevherlerinin basınç altında liçi ile hızlı bir ekstraksiyonu gerçekleştirmektedirler. 20 Atmosfer basınçda optimum ekstraksiyon süresi 30 dakika olarak bulunmuştur [11].



Şekil 2.2 Oksijen Basıncına Bağlı Olarak Siyanür Liçinde Altın Çözünürlüğünün Değişimi [11]

Oksijenin kitle-transferi hızına (çözeltiye doğru) en büyük etken yüzeysel hava hızıdır (kesitindeki birim alan başına ait hava akış hızı). Oksijenin kitle transfer hızı, artan bulk yoğunluğu ve azalan tanecik büyüklüğü ile doğru orantılıdır [1,9].

2.4.4.2 Altın Siyanürleşmesi Üzerinde Siyanür Konsantrasyonunun Etkisi

Atmosfer basıncında siyanür reaksiyonu, siyanür konsantrasyonuna bağlı değildir. Oda sıcaklığı ve atmosfer basıncında, 8.2 mg/l oksijen suda çözünmektedir (0.26×10^{-3} mol/l'a eşit), dolayısıyla etkin olarak aktif olabilecek sodyum siyanür konsantrasyonu $4 \times 0.26 \times 10^{-3} \times 49 = 0.051$ g/l'a eşit olmalıdır. 0.05'g/l'den yüksek sodyum siyanür konsantrasyonları, altının çözünme hızını etkilemez çünkü atmosfer basıncında çözeltideki sabit oksijen konsantrasyonu bu reaksiyon hızını kontrol eder [1,9]. Diğer bir deyişle altının siyanür ile liçinde siyanür konsantrasyonu liç işlemine çok az derecede etki eder. Siyanür konsantrasyonu liç işlemini yüksek derecede etkileyebilecek

bir öneme sahip değildir. Hatta artan siyanür konsantrasyonuna paralel olarak artan siyanür tüketimide büyük bir dezavantaj oluşturur.

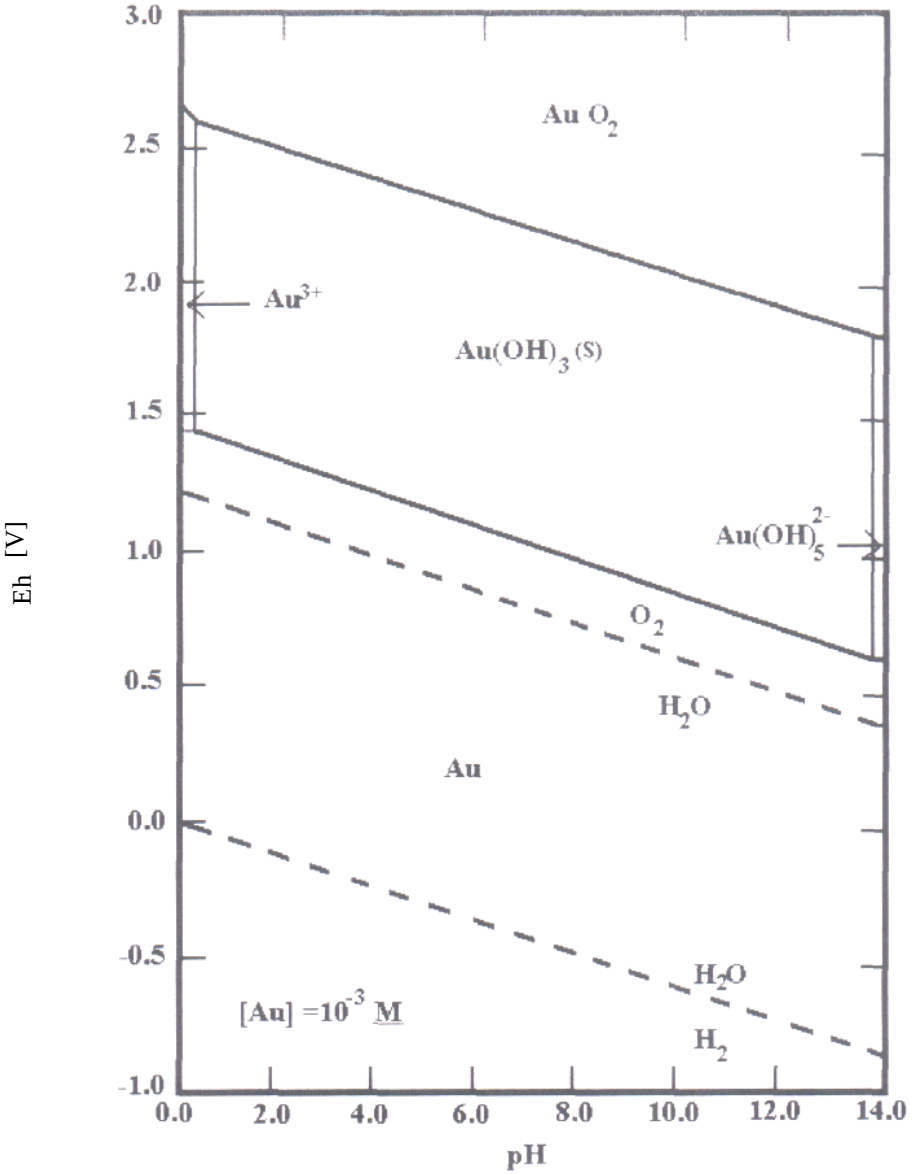
2.4.4.3. Altın Siyanürleşmesi Üzerinde pH'ın Etkileri

Altının siyanürle ayrıştırılmasının redoks kimyası, aşağıdaki üç sistem için Pourbaix diyagramları ile gösterilmiştir;

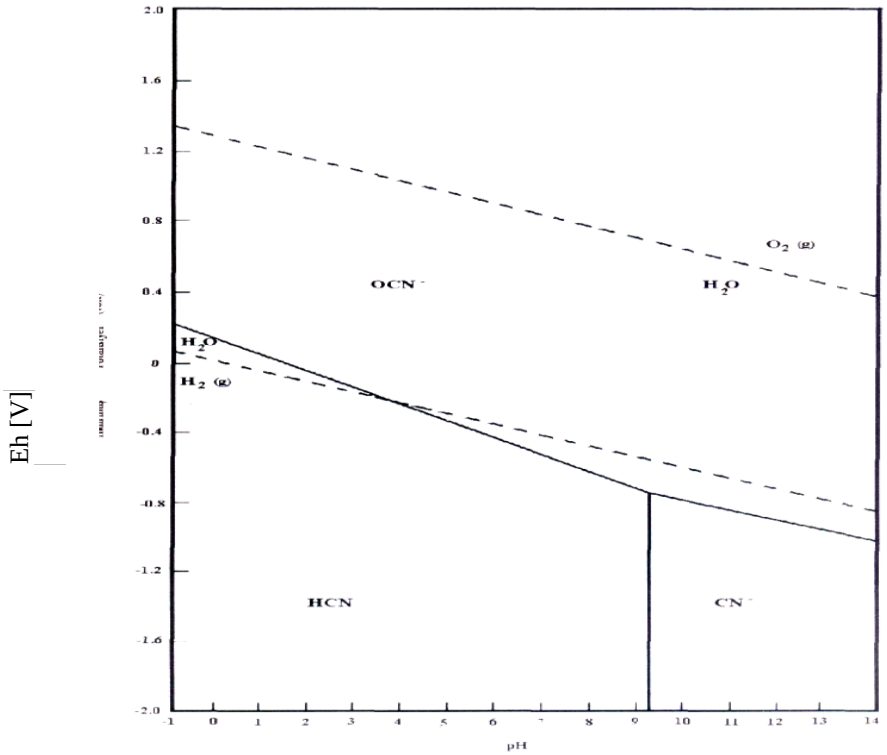
- Altın-su (Şekil 2.3)
- Siyanür-su (Şekil 2.4)
- Altın-siyanür-su (Şekil 2.5)

Altın-su sisteminde altın iyonları (Au^{3+}) altın metali ile (Au°) dengede olabilirler veya altın-siyanür-su sisteminde altın-siyanür iyonları ile, pH=1'e kadar dengede olabilirler. Daha etkin altın iyonları Au^{3+} ve Au^{+} dır, çünkü Au° $\rightarrow$ Au^{3+} reaksiyonu, Au° $\rightarrow$ Au^{+} reaksiyonunun stabilite limitinin oldukça aşağısındadır. Metalik altının stabilite alanı, düşük redüksiyon potansiyellerinde, suyun stabilitesi gibi, bütün pH alanını kapsar.

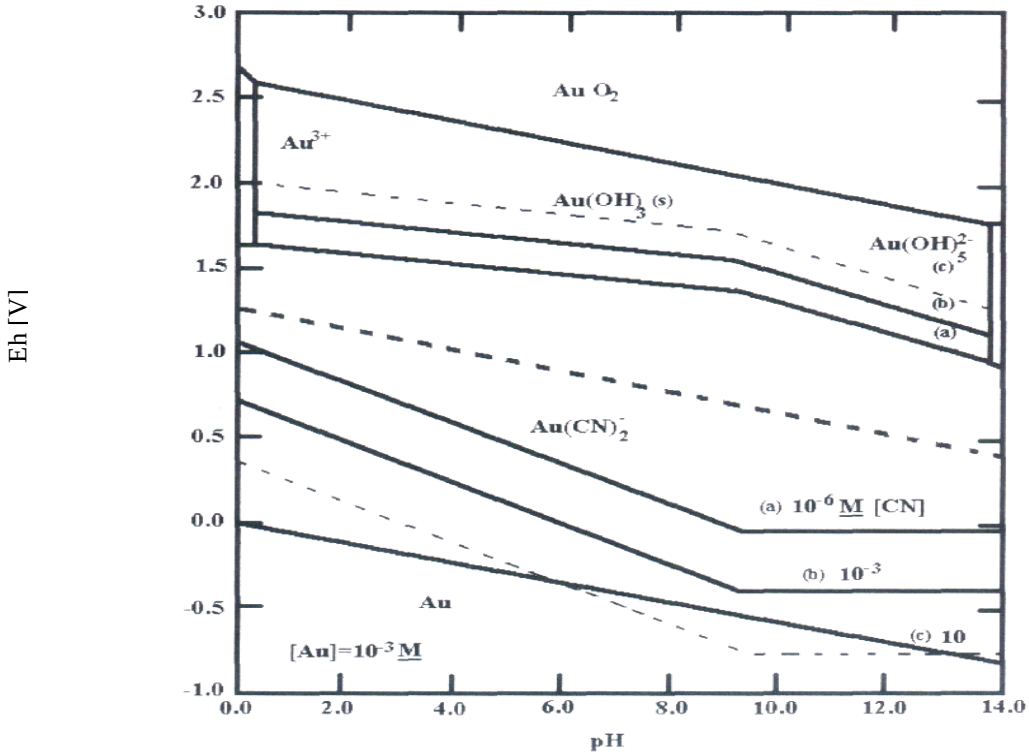
Yüksek potansiyellerde, altın çözünmeyen oksit türleri oluşturabilir (altınoksit hidrat $Au_2O_3.3H_2O \rightarrow 2Au(OH)_3$ veya altınperoksit AuO_2). Her iki oksit de, termodinamik olarak kuvvetli birer oksitleyicidir, bu oksitlerin okside edici kuvvetleri sistemin asitlik derecesine bağlıdır ve pH'ın artmasıyla orantılı olarak azalır. Hidrojen siyanür (HCN) ve siyanür iyonları (CN^-) çok düşük potansiyellerde durağandırlar. CN^- , 9.24'den büyük pH'ta etkindir. Yüksek potansiyellerde, siyanat (CNO^-) tek durağan tuzdur. Katı altın siyanürün (AuCN) ve altın siyanür kompleksinin $[Au(CN)_4]^-$ literatüre geçmelerine rağmen, altınlı siyanür kompleksi $[Au(CN)_2]^-$ siyanürleşme sırasındaki tek stabil siyanür kompleks iyonudur. Bu üç diyagramın karşılaştırılması, bize, sulu sistemde siyanürün kullanılmasının, metalik altın ve oksitlerinin stabilite alanlarını azalttığını göstermektedir. Altınlı siyanür kompleksi $[Au(CN)_2]^-$ su/altın stabilite alanlarının büyük kısmına kadar yayılan büyük bir stabiliteye sahiptir. Bu geniş altınlı siyanür stabilite alanının varlığı, özellikle 9'dan büyük pH'da, HCN oluşumunun önlenmesi sureti ile altın cevherlerinin siyanürlü çözeltilerle ayrıştırılmasını mümkün kılar.



Şekil 2.3 25 °C'de Au-H_2O sistemi için 10^{-3} Kmol/m³ altın konsantrasyonunda Pourbaix diagramı [1]



Şekil 2.4 25 °C'de CN^-H_2O sistemi için 10^{-3} Kmol/m³ altın konsantrasyonunda



Şekil 2.5 25 °C'de Au-CN^-H_2O sistemi için Paurbaix Diyagramı [1]

2.4.4.4. Altın Siyanürleşmesi Üzerine Alkali İlavelerinin Etkisi

Siyanür reaksiyonuna baz ilave etmenin (CaO, NaOH, or Na_2CO_3) amaçları hidroliz vasıtasıyla ve havadaki karbondioksit ile siyanürün reaksiyona girmesiyle meydana gelebilecek olan siyanür kayıplarını önlemektir.

Siyanür reaksiyonunda bir alkali madde kullanılması gerekli olmakla beraber, çoğu araştırmacı sodyum hidroksit ve özellikle kalsiyum hidroksit gibi alkalilerin, altının siyanür çözeltilerindeki çözünmesini geciktirdiğini tespit etmiştir. Barsky [1,9] %0.1 NaCN içeren siyanür çözeltilerinde, kalsiyum hidroksit ve sodyum hidroksitin, altının çözünme hızı üzerindeki etkilerini incelediği çalışmada, kalsiyum hidroksit kullanıldığı zaman, çözeltinin pH değeri 11'e yaklaştıkça çözünme hızının hızla azalmakta olduğunu ve çözünmenin pH=12.2 iken, hemen hemen sıfır olduğunu tespit etmiştir. Sodyum hidroksitin etkisinin daha az olduğu ve çözünme hızının pH=12.5'in üstündeki pH değerlerinde yavaşlamaya başladığını ve çözünmenin pH=12.2'de kalsiyum hidroksit içeren aynı güçte siyanürlü bir çözeltiye oranla daha yavaş olduğunu tespit etmiştir.

Habashi [1] $Ca(OH)_2$'nin, metal yüzeyinde kalsiyum peroksit oluşumunun yol açtığı geciktirici etkiyi tespit ederek bu etkinin siyanürün reaksiyonunu engellediğini belirtmektedir. Aşağıdaki reaksiyona göre, kalsiyum peroksitin, kalsiyum oksitin çözeltide H_2O_2 ile tepkimesinden oluştuğu sanılmaktadır.

$$Ca(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow CaO_2 + 2H_2O \qquad (2.18)$$

Su, HCN gazı ile doyurulduğu zaman, çözünmeyen AuCN ve hidrojen peroksitin oluşması ile oksijen altını aktive eder.

$$2Au + 2HCN + O_2 \rightarrow 2AuCN + H_2O_2 \qquad (2.19)$$

Bu yüzden, AuCN'in oluşumunu engellemek ve aşağıdaki iki reaksiyonun meydana gelmesini önlemek için siyanür çözeltisi altının ayrıştırılması sırasında alkalin olmalıdır. Bu reaksiyonlardan ilki siyanür iyonunun hidrolizi reaksiyonudur.

$$CN^- + H_2O \rightarrow HCN + OH^- \qquad (2.20)$$

İkinci reaksiyon ise atmosferik CO_2 ile siyanürün dekompozisyonudur.

$$CN^- + H_2CO_3 \rightarrow HCN + HCO_3^- \quad (2.21)$$

Yukarıdaki her iki tepkimede de, çözünmeyen AuCN'yi ve $Au(CN)_2^-$ 'yi oluşturan HCN açığa çıkmaktadır. Diğer taraftan , yüksek pH değeri altının çözünme hızı üzerinde ters bir etkiye sahiptir. Bu yüzden siyanürle ayrıştırma çözeltisinin pH'ı, HCN oluşumunu engellemek ve yüksek bir altın ayrıştırma oranı elde etmek için optimize edilmelidir. Kural olarak, ideal pH alanı 11-12 arasındadır [1,9].

2.5. Altının Tiyoüre ile Çözümlendirilmesi

Altının tiyoüre ile liçi siyanür liçine alternatif olarak 1940'lı yıllarda Sovyet bilimadamları Plaskin ve Kozhukhova tarafından bulunmuştur [1,13]. Siyanürle altın üretiminin ekonomik oluşu, sistemin uygulanmasındaki kolaylıklar dolayısıyla bir asırdan daha uzun bir süreden beri bu yöntem kullanılmaktadır. Ancak günümüzde toksik olması ve uzun reaksiyon süresinden dolayı araştırmacılar hem toksik olmayan hem daha kısa hem daha hızlı reaksiyon verecek bir alternatif reaktif arayışına girmişlerdir. Bu arayışlar neticesinde tiyosülfat, bromür, iyodür, klorür, tiyosiyanür, tiyoüre gibi siyanüre alternatif olabileceği düşünülen reaktifler ortaya çıkarılmıştır [13-16]. Ancak tiyoüre bu reaktifler içerisinde diğerlerine göre siyanür ile karşılaştırıldığında daha şanslıdır. Tiyoüreyi diğer reaktifler arasından öne çıkaran tek sebep siyanür liçine göre belirgin bazı üstünlüklere sahip olmasıdır [13].

Tiyoüre liçinin klasik siyanür liçine göre sahip olduğu üstünlükler alkali çözelti yerine asidik çözelti kullanılması, anyonik metal siyanür kompleksleri yerine katyonik komplekslerin meydana gelmesi, çok toksik çözeltiler yerine toksik özelliği az olan çözeltiler kullanılması ve siyanür çözeltisinde altın siyanat kompleksinin oluşumu için gereken süre gün mertebesindeki iken tiyoüre liçinde bu sürenin çok daha kısa olmasıdır [13,15-21].

2.5.1 Altının Tiyoüre Liçinin Mekanizması

Altının asidik tiyoüre çözeltisindeki çözünürlüğü; metal iyonu, tiyoüre ve ortamda bulunacak bir oksitleyici reaktifin eşliğinde meydana gelecek olan reaksiyon sonucu oluşur. Organik bir bileşik olan tiyoüre, $(CS(NH_2)_2)$ suda kolay çözünen, oldukça kararlı

bir çözelti fazı oluşturur. Asidik tiyoüreli çözelti içinde kararlı, moleküler formda katyonik formda bileşikler halinde çözünen altının tiyoüre kompleksinin 25 °C' da elektrik potansiyel değeri 0,38 volt, reaksiyon denge sabiti ise $9.1X10^{21}$ (pK 22) 'dir. Bu değerler bu bileşiğin altının siyanürle yapmış olduğu bileşikten daha kararlı olduğunu gösterir [13].

Asidik ortamlarda yapılan tiyoüre liçinde sülfürik asit, nitrik asit veya hidroklorik asit kullanılabilse de ekonomikliği nedeniyle sülfürik asit tercih edilir [17]. Altın bu liç türünde ancak uygun bir kuvvetli bir oksitleyici yardımı ile çözünebilir [13,17,19-23]. Aşağıdaki reaksiyon incelendiğinde neden kuvvetli bir oksitleyiciye ihtiyaç duyulduğu daha iyi anlaşılacaktır.

$$Au + 2CS(NH_2)_2 = Au[CS(NH_2)_2]_2^{+} + e^{-} \qquad E° = 0.352\ V \qquad (2.22)$$

Altının tiyoüre liçinde kullanılabilecek birden fazla oksitleyici bulunmaktadır. Bu oksitleyiciler hidrojenperoksit, ferrik demir, oksijen, mangandioksit, ozon, permanganat olabilir [13,17,19,21,22]. Altının çözünmesinde ilk reaksiyon adımı tiyoürenin formamidin disülfite oksitlenmesidir [13,17]. Bu oksitlenme oldukça hızlı meydana gelir [16,18].

Oksitleyiciler içinde en etkin olanı ferrik demirdir. Ferrik demirin oksitleyici olarak bulunduğu ortamda reaksiyon diğer oksitleyicilerin bulunduğu reaksiyonlara göre daha hızlı meydana gelir. Bunun dışında hidrojen peroksit ve ozonun kullanıldığı reaksiyonlardada hızlı bir çözünme meydana gelir. Hidrojen peroksit oksitleyici olarak havadan daha etkindir [24,25]. Aşağıda yer alan ilk kademedeki bu reaksiyon tersinirdir ve özel redükleyicilerle formamidin disülfit yeniden tiyoüreye dönüştürülebilir [17-19].

$$2CS(NH_2)_2 \rightleftarrows ((NH)_2\,CSCS(NH_2)_2)^{2+} + 2e^{-} \qquad E° = 0.420\ V \qquad (2,23)$$

$$\downarrow \qquad\qquad \uparrow \qquad\qquad \downarrow$$

Tiyoüre — Oksitleyici ilavesi H_2O_2 /Fe^{3+}/Ozon — Formamidin disülfit

Ancak formamidin disülfit çözeltide tamamiyle stabil değildir. Tersinir olmaksızın formamidin disülfit siyanür ve elementel sülfüre parçalanabilir. İlk olarak açığa çıkan sülfür ince ve yapışkan bir formda altın yüzeyini pasivize edebilir. Bunu önlemek için tiyoüre stokiometrik oranlarda çözeltide bulunmalı ve kompleks yapıcı ve oksitleyici reaktiflerin oranı dikkatlice ayarlanmalıdır. Eğer oksidasyon kontrol edilmezse reaktif harcaması artacak ve söz konusu parçalanmalar meydana gelecektir. Dolayısıyla reaksiyonun hızını arttırmak için tiyore konsantrasyonunu arttırmak bir çözüm gibi görünsede artan konsantrasyonun hızlı parçalanmalara yol açması konsantrasyon arttırımının önünde bir engeldir [17,19].

Liç işleminin ikinci kademesinde altın formamidin disülfit ile oksitlenir ve katyonik altın-tiyoüre kompleksi oluşur [14,19].

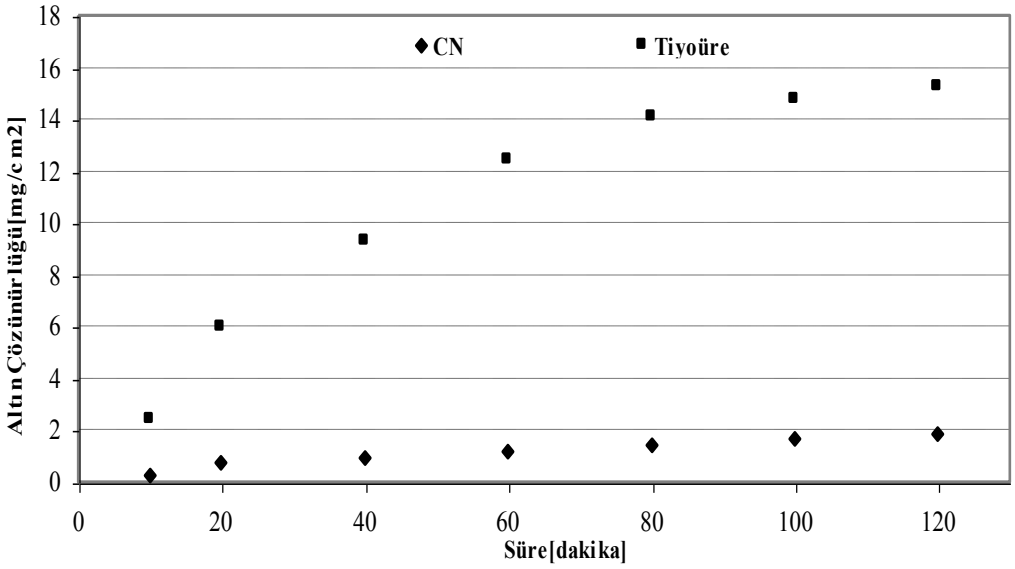
$$2(2CS(NH_2)_2)+(NH)_2CSCS(NH_2)_2)^{2+} +2Au+H^+ \rightarrow 2Au[2CS(NH_2)_2]_2^+ \qquad (2,24)$$

2.5.2 Tiyoüre Liçini Etkileyen Parametreler

Altının tiyoüre liçinde sistem içerisinde tiyoüre konsantrasyonu, oksidasyon elemanı, çözelti pH'sı ve sıcaklık tiyoüre liçini etkileyen parametrelerdir.

2.5.2.1 Tiyoüre Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Siyanüre alternatif olarak düşünülen tiyoürenin kullanımındaki en büyük dezavantaj yüksek değerlerde reaktif kullanımıdır. Uygulamada çoğunlukla 5-30 g/l arası değerlerde kullanılan tiyoürenin ancak 2 g/l civarında kullanıldığında siyanüre alternatif olabileceği düşünülmektedir. Arttırılan tiyoüre konsantrasyonu ile birlikte altının çözünme miktarı artmasına rağmen tiyoüre konsatrasyonunun belirli değerleri aşması durumunda meydana gelen reaktif bozulması ve fazla tüketim gibi sorunlar tiyoüre konsantrasyonunun arttırılmasının önünde engeldir. Tiyoüre konsantrasyonunun altın çözünürlüğüne olan etkisi siyanürle karşılaştırmalı olarak şekil 2.6' da görülmektedir.



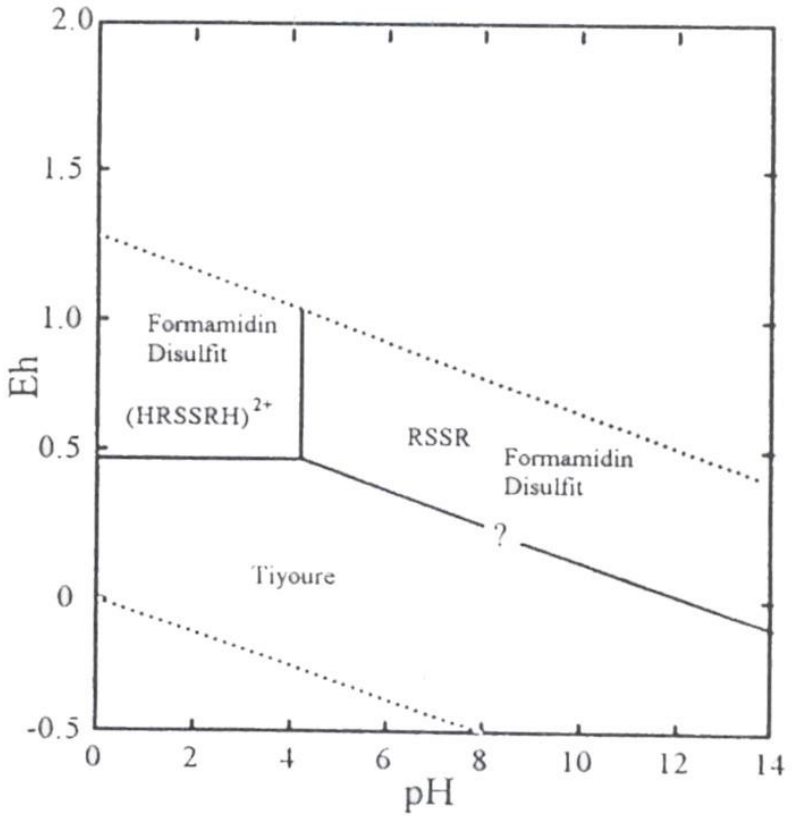
Şekil 2.6 Altın çözünürlüğü üzerinde tiyoüre konsantrasyonunun etkisi [13]
[10 g/l Tiyoüre, 1 g/l Fe^{3+}, 5 g/l NaCN, 0.5 g/l CaO]

2.5.2.2. Redoks Potansiyelinin Altın Çözünürlüğüne Etkisi

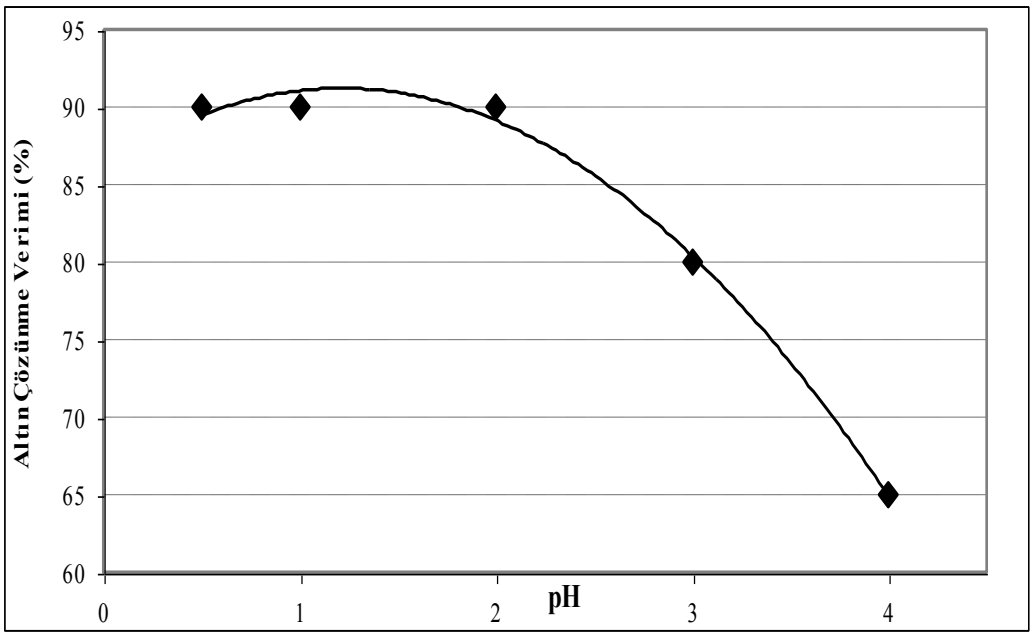
Tiyoüre liçinde oksitleyici olarak ferrik demir, formamidin disülfit, hidrojen peroksit, ozon, manganez dioksit, demir sülfat ve ozon kullanılmaktadır [13,17,19,21,22]. Ancak bu oksitleyiciler arasında kullanıma en uygun olanı 0.77 voltluk oksidasyon potansiyeline sahip olmasından dolayı ferrik demirdir. Altının çözünme reaksiyonunda ortamda ferrik iyonlarının oksitleyici olarak bulunması halinde reaksiyon hızının, tiyoüre ve ferrik iyon konsantrasyonlarına bağlı olarak davranış gösterdiği ve değişik pH değerleri için stokiometrik olarak 1 mol tiyoürenin 1 mol ferrik iyonu ile reaksiyona girdiği bilinmektedir.

2.5.2.3 pH'ın Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Liç işleminde kullanılan bir oksitleyici olan formamidin disülfit yüksek pH değerlerinde parçalanmaktadır. Dolayısıyla başarılı bir oksidasyon için pH formamidin disülfit veya diğer herhangi bir oksitleyicinin hidrolize olma veya ayrışma noktasından daha düşük değerlerde tutulmalıdır. Örnek oksitleyici olarak ferrik sülfat kullanıldığında çözelti pH değeri 3 ve daha altı değerlerde tutularak hidroliz önlenmelidir. Genel olarak artan pH değeri altının çözünmesini düşürmektedir [13].



Şekil 2.7 Tiyoüreye ait Pourbaix Diyagramı [13]



Şekil 2.8 pH değişiminin altın çözünürlüğü üzerine etkisi [13]

2.5.2.4. Sıcaklığın Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Sıcaklık arttıkça altın çözünme verimi artar. Optimum sıcaklık ise 40 °C' dir. Buna ilişkin yapılan bir çalışmada artan sıcaklıkla beraber artan altın kazanımı tablo 2.5' de görülmektedir.

Tablo 2.5. Artan deney sıcaklığının altın çözünümüne etkisi (5g/l Tiyoüre, 0.7 g/l H_2O_2, pH=1) [24,25].

Sıcaklık [°C]	Altın Kazanımı [%]
25	83
40	90
60	88

2.6 Çözeltilerden Altının Kazanımı

Liç çözeltilerinden altının geri kazanılmasında çinko ile çöktürme, aktif karbon, iyon değiştirici reçine ve elektroliz yöntemleri tek tek olarak veya kombine şekilde uygulanmaktadır. Çöktürme yönteminin seçiminde en önemli parametre çözeltide çözünmüş olan altın konsantrasyonudur. Genellikle karıştırmalı liç işleminin gerçekleştirildiği liç sistemlerinde çözeltideki altın miktarı 2 ila 15 ppm arasındadır. Liç işlemi esnasında çözeltide bulunan serbest siyanür miktarı ise 20 ile 200 ppm arasında değişmektedir. Çözeltilerden altının geri kazanımına ilişkin kullanılan yöntemler aşağıda belirtilmiştir.

2.6.1.Çinko ile Çöktürme Yöntemi

1904 yılında C.W.Merrill [13] tarafından tanımlanan çinko tozu ile çöktürme aşağıdaki iki reaksiyondan birisi şeklinde gerçekleşmektedir.

$$2Au(CN)^{-}_{2} + Zn \rightarrow 2Au + Zn(CN)-^{2}_{2} \qquad (2.25)$$

$$2Au(CN)^{-}_{2} + Zn + 3OH^{-} \rightarrow 2Au + HZnO_2^{-} + 4CN^{-} + H_2O \qquad (2.26)$$

Altının sementasyon reaksiyonu altın-siyanür iyonlarının çinko yüzeyine transferi olarak gerçekleşmektedir. Bu reaksiyon heterojen bir reaksiyondur. Reaksiyon

gelişiminde, reaktif olan çinkonun yüzeyine adsorbe olan altın indirgenir. Dolayısıyla reaksiyonun oluşum oranı çinko yüzey alanı ile orantılıdır.

Bu yöntemde çinko çözeltiye katılmadan önce çözelti çözünmüş olan oksijen ve havadan vakum yoluyla arındırılır. Çözeltideki oksijen oranı bu vakum sayesinde 0,6-1,3 ppm mertebesine kadar düşürülür. Aksi takdirde altın tekrar çözeltiye geçerek hem reaksiyon verimini hemde çinko tüketimini menfii yönde etkiler.

2.6.2. Aktif Karbon Yöntemi

Aktif karbon yönteminde kullanılan karbon yüksek poroziteli ve birim kütle başına büyük oranda yüzey veren yüksek aktiviteli karbondur. Bu özellik adsorpsiyon mekanizmasında çok önemli bir parametredir.

Siyanürlü çözeltilerden altının aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu, porozitesi yüksek karbon tanecikleri üzerine difüzyonu şeklinde gerçekleşmektedir. 1880'li yıllarda tanımlanan bu proses, 1950 li yıllara kadar çinko ile altın çöktürme yöntemine göre önemli bir üstünlüğe sahip olamamıştır. Ancak 1950 yılında altının aktif karbondan altının sıyrılmasının tanımlanması özellikle son 15 yılda bu prosese çok büyük aşamalar kaydettirmiştir [13].

Endüstriyel ölçekte ilk karbon adsorpsiyon prosesi 1973 yılında Amerikan Maden Bürosununda yardımlarıyla Amerika Birleşik Devletlerinin Nevada eyaletinde yer alan Homestake Maden işletmesinde uygulanmıştır. Bu tarihten itibaren hızlı bir teknolojik gelişme sürecine giren proses günümüzde Liçte Karbon Yöntemi, Pülpte Karbon Yöntemi ve Kolonda Karbon Yöntemi olarak 3 farklı şekilde uygulanmaktadır.

2.6.3. İyon Değiştirici Reçine Yöntemi

Aktif karbonun sahip olduğu bazı dezavantajlardan dolayı geliştirilen ancak altın kazanımında uygulama alanı bulamayan bu yöntem sadece cevherden altın kazanımı gerçekleştiren Batı Özbekistan' daki Muruntau Altın İşletmesinde kullanılmaktadır. Prosesin işleyiş prensibi sarsıntılı masalarda konsantre edilen cevherin Paçuka Tanklarında siyanür liçi yapılan çözeltilere iyon değiştirici reçinenin verilmesi, sıyırma işlemini takiben daha sonra altının elektrolitik olarak kazanılmasına dayanmaktadır.

2.6.4. Elektroliz Yöntemi

İlk olarak 19. Yüzyılda endüstriyel olarak ‘Siemens Halske Elektrolitik Yöntemi’ olarak uygulanmaya başlayan yöntemde siyanür çözeltisindeki altın katot olarak hazırlanmış kurşun folyolar üzerine elektroliz yoluyla toplanmakta ve belirli aralıklarla kurşun kalıplara dökülerek küpelasyon yoluyla kazanılmaktaydı. Bu yöntemde herhangi bir kimyasal reaktif kullanılmadığı içinde elde edilen altın diğer yöntemlerle elde edilenlere göre daha saftır [13].

3. KONU İLE İLGİLİ OLARAK DAHA ÖNCE YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

Siyanürle altın üretiminin yüzyılı aşkındır bilinip uygulanması doğal olarak bu alanda bilimsel çalışmalar yapılmasını ve bu çalışmalar ışığında ulaşılan gelişmelerede uygulama fırsatı sağlamıştır. Günümüzde siyanür ile altın üretiminde temel prensipler aynıdır, ancak bilinenler ve uygulama şekilleri ise gün geçtikçe geliştirilmektedir.

Altının siyanürlü çözeltilerdeki çözünme ve aktivasyonu, kinetiği ve mekanizması ile ilgili olarak M.E.Wadsworth [10] tarafından yapılan çalışmada altın döner disk elektrodu ile çözelti içindeki altının çözünme davranışı incelenmiştir. Çözünme oranının yüzeyde meydana gelen kinetik kontrollü bir reaksiyon olmasından dolayı nitrojen ve sülfür esaslı aromatik aktivitör bileşikler kullanılarak altının mikro molar mertebede çözünmesi arttırılmıştır.

Fatma Arslan [27] ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada Türkiye'de Artvin Cerattepe yöresine ait altın cevherine siyanür liçi yapılmıştır. Yapılan çalışmada bu işlemleri etkileyen parametre olan katı-sıvı oranı, pH ayarlayıcı reaktif cinsi, kurşun nitrat ilavesi ve tane boyutunun altının çözünme verimine olan etkileri incelenmiştir. Deney sonunda optimum deney koşullarının 1 g/l NaCN, 0.4 g/l Ca(OH), 300 g/t $Pb(NO_3)_2$, %10 katı-sıvı oranı ve 0.075 mm. tane boyutu olarak bulunmuştur.

Peter Kondos [7] ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada değişik miktarlarda pirit içeren sülfitli altın cevheri Kanada sıvı hava oksijen metodu kullanılarak test edilmiştir. Her cevherin oksijen ihtiyacı içerdiği cevherin pirit içeriği ve mineralojik yapısına bağlı olarak değişmektedir. Altın liçinin optimizasyonuna yönelik yapılan bu çalışmada siyanür tüketiminin ciddi bir şekilde pH ve çözeltideki serbest miktarınıda etkilediğini bulunmuştur. Yüksek miktarlardaki çözünmüş oksijen konsantrasyonu ve yüksek miktarlardaki kurşun nitrat ilavesi serbest siyanür konsantrasyonu ve pH'ın altının

çözünme kinetiğini hızlı bir şekilde arttırdığı bulunmuştur. Kurşun nitrat ilavesi fark edilir bir oranda altının çözünme davranışını pozitif yönde etkilemektedir.

R.Perry ve ekibi tarafından altının düşük pH değerlerinde siyanür liçinin yapıldığı çalışmada pH değerini yukarıda tutan ve hidrojen siyanür oluşumunu engelleyen kireç tüketiminin düşürülmesi için pH değeri düşürülmüş özellikle de magnezyum içeriği yüksek sulu çözeltilerde liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Ancak bu durumda sulu çözeltilerdeki hidrojensiyanür yüzdesi de artmıştır. Sabit siyanür konsantrasyonunda altın çözünümü pH'ın bir fonksiyonudur ve tabiki de siyanür konsantrasyonuda prosesin çözünme oranını direkt olarak etkilemektedir. Cevher saf altına göre daha düşük pH değerinde daha fazla çözünme oranı göstermektedir.

H.H.Law'ın [28] metalik altın parçacıklarından potasyum altınsiyanat (aurasiyanat) elde edilmesine ilişkin yeni geliştirdiği proseste oksijenin potasyum siyanür çözeltisi içerisinde potasyum aurasiyanat oluşturması için altınla girdiği reaksiyon sıcaklık, siyanür konsantrasyonu ve tane boyutu altın çözünmesi sırasında incelenmiştir. Deneysel sonuçlar çözünme oranının oksijenin altın yüzeyine difüze olma oranına bağlı olduğunu göstermiştir. 230-325 mesh arası tane boyutuna sahip altın parçaları 2 saatden daha az bir zamanda 2M KCN konsantrasyonuna sahip 60 °C'deki çözeltide oksijen vasıtasıyla potasyum altın siyanata dönüşmektedir.

Fatma Arslan [27] ve arkadaşları tarafından yapılan bir başka çalışmada Artvin-Cerattepe bölgesinden çıkarılan altın cevherine hidrojen peroksit kullanılarak siyanür liçi uygulanmıştır. NaCN konsantrasyonu, katı-sıvı oranı, pH ayarlayıcı reaktif cinsi, kurşun nitrat ve peroksit ilavelerinin altının çözünme zamanına olan etkisi incelenmiştir. 48 saatlik liç işlemi sonunda 15 g/l hidrojen peroksit ilavesi neticesinde altının neredeyse tamamı çözeltiye alınmıştır. Bu çalışmada hidrojen peroksit ilavesinin liç oranını arttırdığı ve liç süresini kısalttığı bir kez daha görülmüştür.

Girardi ve ekibi tarafında altın cevherlerinin basınç altında liçine ilişkin yapılan bu çalışmada Şili'de çıkarılmakta olan altın cevheri kullanılmıştır. Çalışmada teoride siyanürizasyon prosesi kinetiğini değiştiren sıcaklık ve etkisi pratikde de bu çalışma esnasında da görülmüştür. 15 atm. oksijen basınca kadar basıncın sistem üzerindeki etkisi incelenmiştir. Ancak daha yukarı değerler içinde daha yüksek sonuçlar beklenmektedir.

Guzman [20] ve ekibi altının siyanürizasyonunda hidrojen peroksit kullanımına ilişkin 1 çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada Guzman ve arkadaşları düşük miktarlardaki peroksit kullanımının klasik siyanürizasyonda çözünme oranını düşürmekte olduğunu ancak peroksit miktarının arttırıldğı durumlarda da çözünme oranının mevcut oranın iki katı değerlere çıkdığını belirlemişlerdir. Aynı zamanlarda ufak miktarlardaki talyum ilavesinin çözünme oranını 3 katına çıkardığı görülmüştür. Bu çalışmada ideal çözünme oranı için gereken şartlar 0,01 M NaCN, pH=10, 0,01 M hidrojen peroksit, 50 °C ve 400 dev/dak karıştırma hızı olarak bulunmuştur.

Niyazi Gönen [14] Gümüşhane-Mastro yöresindeki altın cevherine tiyoüre liçini uygulamıştır. Çalışmada tane boyutu, liç süresi, oksitleyici ve ekstraktan konsantrasyonları, pH, reaktif tüketimi incelenmiştir. Çalışma sonunda reaktif tüketimi ve teknolojik verim karşılaştırıldığında siyanürle altın üretimi daha avantajlı olarak karşımıza çıkmıştır. Çalışmada %78'den fazla altın kazanımı sağlanamamıştır. Mevcut deney şartları için ideal deney parametreleri tane boyutu için 0,104 mm., katı-sıvı oranı 1-1,5, 8,97 kg/ton tiyoüre, 40,25 kg/ton ($Fe_2(SO_4)$), pH, süre 5 saat, altın kazamnım oranı ise %78 olarak bulunmuştur.

D.S.R. Murthy, Vinad Kumar ve K.V.Rao'nun [15] 2002 yılında yaptıkları çalışmada fiziksel iyileştirme yapılmadan tiyoüre liçi yapılan düşük tenörlü cevherlerden altın kazanımını incelemişlerdir.1,4 g/t altın içeren altın cevherine direkt tiyoüre liçi yapılarak altın kazanılmaya çalışıldığında %74'lük bir kazanım elde edilmiştir. Ancak fiziksel iyileştirme kapsamında köpükte yüzdürme yapılan sülfit konsantresi meydana getirilmiştir. Basınç sonrası ön oksitleme ile liç işleminden ortalama %74 maksimum ise %98'lik kazanım gerçekleştirilmiştir.

Manganlı demirli altın ve gümüş cevherlerinden tiyoüre ile altın kazanımına ilişkin C.R.Zagerro, J.C.Huyhua ve I.H.Gundiler [23] tarafından yapılan çalışmada 0,1 onz/t altın içeren cevher tiyoüre liçine tabi tutulmuştur. 3 seviyeli 2 parametreli deneysel dizayn içinde 200 mesh tane boyutuna sahip cevher 25 °C'de ve sabit karıştırma hızında çözeltiye alınmıştır. Optimum konsantrasyonlar sülfirik asit için 0,10 M, tiyoüre içinde 0,2 M olarak bulunmuştur. Bu şartlarda altın eldesi %98 olarak gerçekleştirilmiştir.

CherlyM. Melmos ve arkadaşları ortalama 3 g/t altın içeriğine, %0,75 bakır içeriğine sahip cevherde araştırma yapmışlardır. Her bir cevher oksitli bakır mineralleri, demir

oksitler ve silikatlar barındırmakta idi. Bakırın ön asit işlemi (pH=1,5) ile giderilmesinden sonra, en iyi liç koşulları; pH=1,5, redoks potansiyeli 200mV ve %0,4 tiyoüre olup bu koşullar paralelinde 2 saatlik sürede 25 kg/t tiyoüre tüketimi ile %98'lik altın kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Rein Raudeppe ve Reber Allgood [18] kontinü bir tesisde tiyoüre liçi ile ilgili olarak bir çalışma yapmışlardır. Bu çalışmada Jameston cevheri ile (0,0071 oz/t) çalışılmış 28:1 konsantrasyon oranında %93 oranında altın kazanımı gerçekleştirilmiştir. Cevher %1 bakır oranına (Kalkopirit formunda) sahiptir. Deney sonunda optimum liç koşulları 5 g/l tiyoüre, %20-50 formamidin disülfat, 15 g/l sülfirik asit, optimum sıcaklık 40 °C ve katı-sıvı oranıda %40 olarak bulunmuştur.

1988 yılında Zhu Tun [20] ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise asidik tiyoüre çözeltisinin bazı özellikleri incelenmiştir. Özellikle tiyoüre ile ferrik demir arasındaki reaksiyonun incelendiği çalışmada saf çözeltide reaksiyonun oldukça yavaş olduğu ancak çözeltiye CuS, FeS veya pirit ilavesi yapıldığında ise çözünmenin hızlandırılabildiği bulunmuştur.

Tiyoüre ile ferrik demir arasındaki ilişkinin incelendiği bir diğer çalışmada 2002 yılında S.Örgül ve Ü.Atalay [19] tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada Kaymaz/Türkiye'de bulunan altın cevheri kullanılmıştır. Çalışmada tiyoüre-ferrik demir ilişkisinin yanısıra değişik liç parametreleri için tiyoüre tüketim seviyeleri incelenmiştir. Çalışma sonunda optimum liç koşullarında 6 saatlik sürede ve -53µm tane boyutunda %85.8 altın kazanımı gerçekleştirilmiştir.

Ubaldini [21] ve arkadaşları 1997 yılında laboratuvar ölçekli bir çalışmada 4 g/t altın içeren bir cevhere tiyoüre liçinin uygulanabilirliği üzerine bir fizibilite çalışması yapmışlardır. Çalışmalarında reaktif konsantrasyonunun, sıcaklığın, liç zamanına etkisini inceleme fırsatı bulmuşlar ve deney sonunda 5 g/kg tiyoüre 5g/kg sülfürik asit ve 0.5 g/kg ferrik sülfat kullanarak altının %80' nini kazanmışlardır.

J.Li ve J.D.Miller [19] ise formamidin disülfitin oksitleyici olarak kullanıldığı asidik tiyoüre çözeltisindeki altının çözünme kinetiğini incelemişlerdir. Çalışmalarını döner disk elektrodu tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Çalışılan koşullar ışığında yüzeyde meydana gelen reaksiyonların altının çözünme oranını etkilediği görülmüştür. Tiyoüre konsantrasyonu ve tiyoüre konsantrasyonunun yarı etkisi kadarda oksitleyici olan

formamidin disülfat konsantrasyonunun bu orana etkisi olduğu bulunmuştur. Bulunan aktivasyon enerjisi ise 10.4 kcal/mol'dür. Bu çözünme oranı 1-3 aralığındaki pH değerinde pH'dan bağımsızdır.

1987 yılında G.Deschenes ve E.Ghali [24] kalkopirit konsantrasyonundan tiyoüre liçi ile altın kazanımı üzerine bir çalışma yapmışlardır. Sülfürik asitli tiyoüre çözeltisinde tiyoüre konsantrasyonu, oksidan, redoks potansiyeli, pH, sıcaklık, asit ön işlemi ve karışım yoğunluğu gibi parametreler incelenmiştir. Tiyoüre 5-7 kg/t, %60 katı-sıvı oranı için %95.5 altın eldesi gerçekleştirilmiştir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

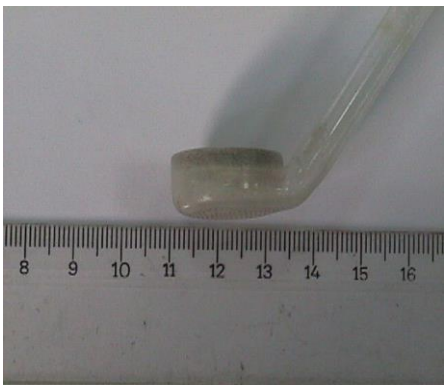
Şekil 4.1 Siyanür Liçinin Gerçekleştirildiği Deney Düzeneği

Siyanür ile yapılan deneysel çalışmalarda cam laboratuvar malzemeleri, bir adet üstten karıştırıcı, kontakt termometre ve bu kontakt termometre ile çalışan ısıtıcı; beher içine istenilen miktarda havanın üflenebilmesi için bir adet frit, bir adet akış ölçer ve hava pompası kullanılmıştır. Bunun yanı sıra deney boyunca beherin üst seviyesinde havalandırma sistemi çalıştırılmıştır. Bu deneysel çalışmada 250 ml. hacme sahip NaOH (40 mg/l) çözeltisinde farklı siyanür konsantrasyonu, sıcaklık, karıştırma hızı ve üflenen farklı hava debileri için çözünen altın miktarları tespit edilmiştir.

Tiyoüre ile yapılan deneysel çalışmalarda cam laboratuvar malzemeleri, bir adet üstten karıştırıcı, bir adet frit, bir adet akış ölçer, hava pompası, buharlaşan HCl ve suyu yoğunlaştırmak için bir adet cam yoğunlaştırıcı ve 500 cc hacime sahip 4 dik boyunlu reaktör kullanılmıştır.

Deneylerde kullanılan numuneler herbiri 5 cm^2 yüzey alanına sahip altın varaklardır.

Şekil 4.2 Tiyoüre Liçinin Gerçekleştirildiği Deney Düzeneği



Şekil 4.3 Siyanür ve Tiyoüre Liçi Deneylerinde Hava Üflemede Kullanılan Fritin Yandan Görünüşü

4.2. Deney Yapılışı

Siyanürle yapılan deneylerde siyanür ile altın kazanımına ait deneyler aşağıdaki akım şemasına göre yapılmıştır. Numune çekimi ilk iki saatlik zaman diliminde yarım saatte bir, daha sonraki 4 saat için ise saatte bir olmak üzere 10 cc. olarak yapılmıştır. Çözeltiye her numune çekimi sonrası çekilen miktar kadar (10 cc) NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. 50 cc'lik balon jojelere doldurulan 10 cc hacmindeki numuneler daha sonra

siyanürün uzaklaştırılması için sülfürik asit ve kral suyu ile muamele edilmiş ve kalan çözelti ise saf su ile 50 cc hacme tamamlanmıştır.

Çözelti Hazırlama

↓

Numune ve Siyanür Tartımı

↓

Siyanür Deneyi
(Belirlenen Zaman Aralıklarında Numune Çekimi)

↓

Numune Tartımı

↓

Siyanürün Parçalanması

Tiyoüre ile yapılan altın kazanımına ait deneyler aşağıdaki akım şemasına göre yapılmıştır. Numune çekimi 4 saatlik deney süresince yarım saatte bir olarak gerçekleştirilmiştir. Her numune çekiminde çözeltiden alınan 10 cc hacime sahip çözeltiye karşın çözeltiye aynı hacime sahip saf su ilave edilmiştir. Numuneler 50 cc'lik balon jojelerde saf su ile tamamlanmıştır. Her iki deney serisindede çekilen numunelerin analizleri atomik absorpsiyon cihazında yapılmıştır.

Çözelti Hazırlama

↓

Numune, HCl, Oksitleyici ve Tiyoüre Tartımı

↓

Tiyoüre Deneyi
(Belirlenen Zaman Aralıklarında Numune Çekimi)

↓

Numune Tartımı

5.DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

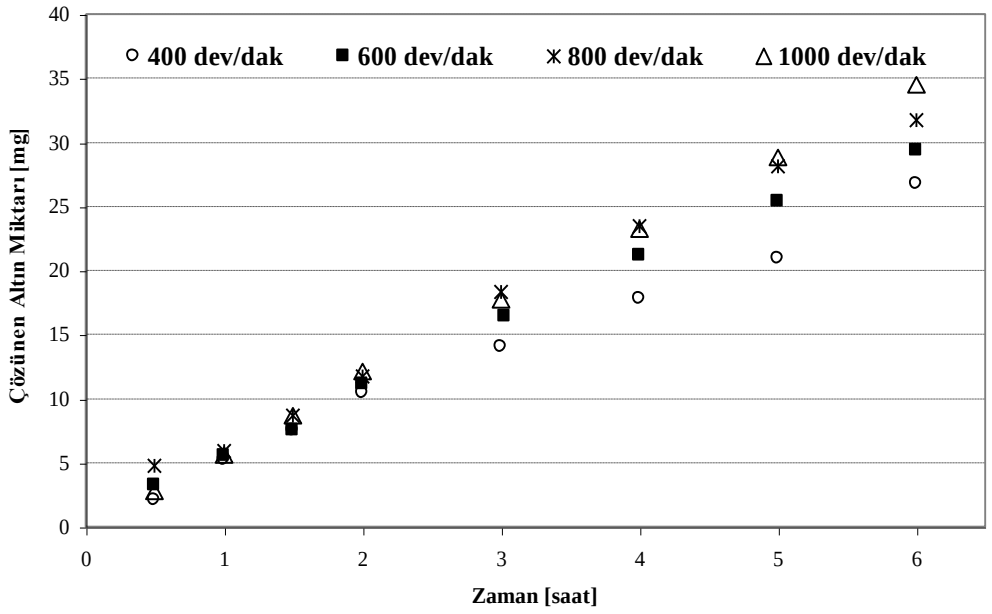
5.1.Siyanür Deneyleri

Bu bölümde siyanür ile yapılan deneylere ve bu deneyler sonuçlarının irdelenmesine yer verilmiştir.

5.1.1 Karıştırma Hızının Altın Çözünürlüğüne Etkisi

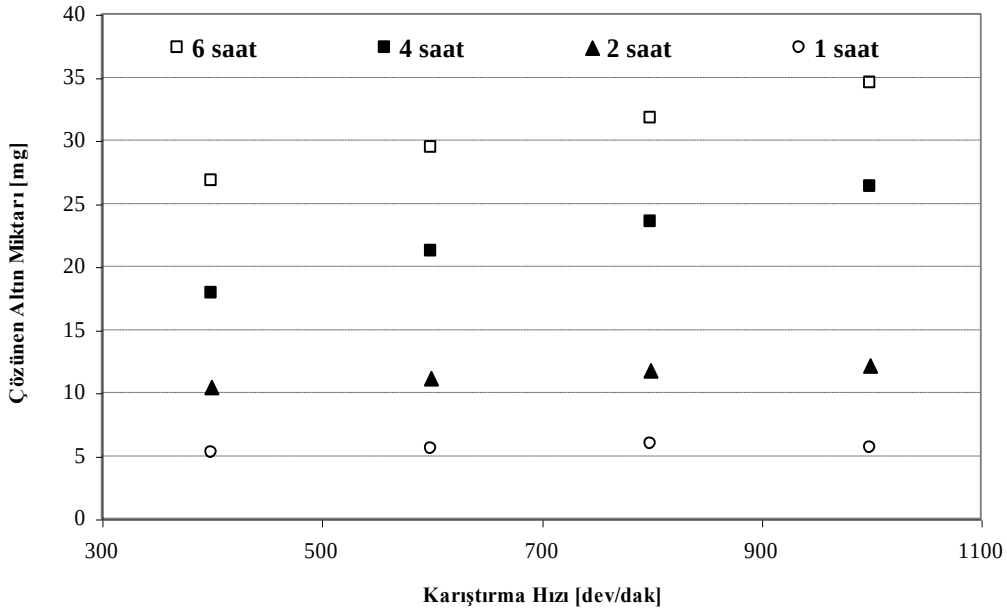
Altının siyanürlü çözeltilerde çözünme davranışı literatür verilerinde difüzyon kontrollü olarak belirtildiğinden dolayı, çözümlendirme deneylerinde optimum karıştırma hızını bulmak ve karıştırma hızının etkisini incelemek amacıyla 4 farklı karıştırma hızında yapılan deneylerin sonuçları, artan karıştırma hızı ile beraber altının çözünürlüğünün de arttığını göstermektedir. Aşağıdaki grafikte (şekil 5.1) görüldüğü üzere en yüksek çözünme 1000 dev/dak'lık karıştırma hızı ile elde edilirken, en düşük karıştırma hızı 400 dev/dak'lık karıştırma hızı ile elde edilmiştir.

Altın çözünürlüğü ile karıştırma hızı arasındaki bu oransal ilişkinin nedeni muhtemelen artan karıştırma hızı ile beraber difüzyon tabakasının kalınlığının incelmesidir. Bilindiği üzere azalan difüzyon tabakası kalınlığı sayesinde reaktiflerin reaksiyon yüzeyinden dışarı ve bulk içinden reaksiyon yüzeyine reaktiflerin transfer hızı artar ve arttırılan her karıştırma hızı bir önceki karıştırma hızına göre daha fazla altın çözünmesini sağlar. Bu seri deneylerde deney reaktöründe aşırı türbülans oluşumu nedeniyle karıştırma hızının verim üzerinde etken olmadığı karıştırma hızlarına ulaşma deneyleri yapılamamıştır. Uygulamada da 1000 dev/dak dan daha fazla karıştırma hızı uygulanmıyor olması gözönüne alınarak maksimum karıştırma hızı değeri bu sınır olarak belirlenmiştir.



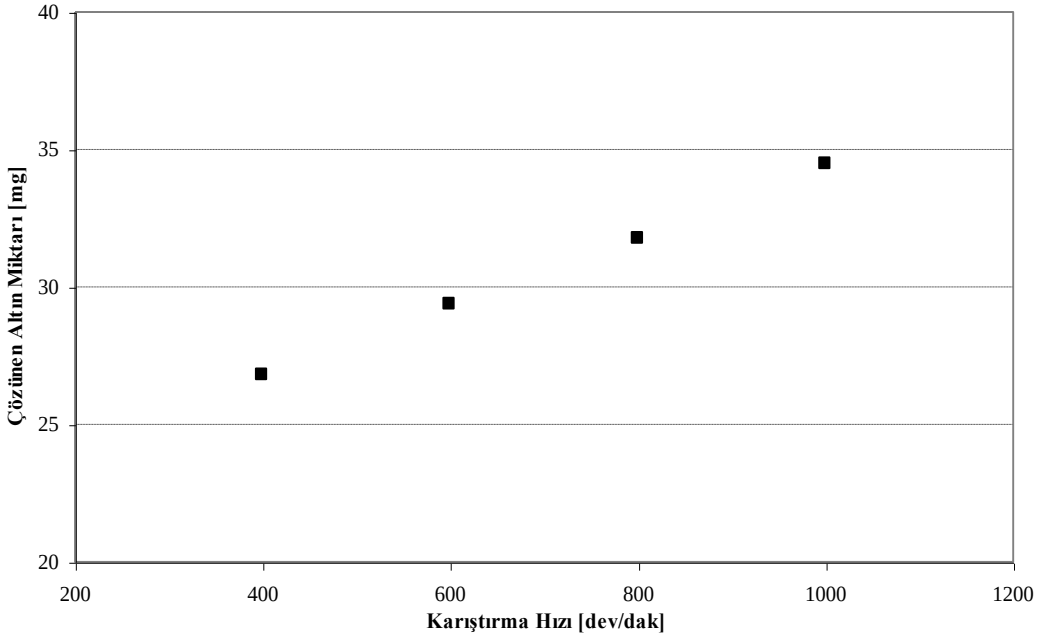
Şekil 5.1 Karıştırma Hızının Siyanürlü Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin [Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, Oda sıcaklığı, pH 11]

Şekil 5.1 den görüldüğü gibi metalik altının çözünme hızı karıştırma hızına bağlı olarak artmaktadır. Şekil 5.2 de her saat aralığında farklı karıştırma hızlarında elde edilen çözünme verimi değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.2 Saat Aralıklarında Karıştırma Hızına Bağlı Olarak Altın Çözünürlüğü [1g/l KCN, Oda sıcaklığı, pH 11]

Şekilden görüldüğü gibi altın çözünme mekanizmasında zamana bağlı olarak kayda değer bir değişim söz konusu değildir. Bu nedenle deneysel çalışmanın yapıldığı zaman aralığında tüm saat dilimlerinde çözünen altın miktarı paralellik göstermekte çözünme verimi (hızı) karıştırma hızının fonksiyonu olarak değişim göstermektedir. Zamana bağlı olarak çözünme davranışında gözlenmeyen değişim siyanürün altın ile kompleks oluşturmasına ve kompleksleşme reaksiyonun ürünü olan auratsiyanür bileşiğinin doymuşluk sınırından çok uzak olunması önemli rol oynamaktadır. Zaten şekil 5.1 de verilen zamana bağlı çözünen altın miktarı diyagramı da tüm karıştırma hızlarında farklı tg α değerine sahip olmasına karşın tüm karıştırma hızları kendi içinde yaklaşık doğrusal değişim sergilemektedirler. Bu doğrusallıkta altının siyanür ile çözümlendirilmesinin tipik bir kompleksleşme reaksiyonu olduğunu ve gerçekleşme oranının zamanın fonksiyonu olduğunu göstermektedir.



Şekil 5.2b 6 Saat Çözümlendirme Sonucunda Karıştırma Hızına Bağlı Olarak Altın Çözünürlüğünün Değişimi [1g/l KCN, Oda sıcaklığı, pH 11]

Şekil 5.1 ve 5.2 de verilen grafikler incelendiğinde altının siyanür ile çözümlendirilmesinde reaksiyon esnasında herhangi bir pasifleşme, ara ürün tabakası oluşumu vb. yan reaksiyonların oluşmadığı ve karıştırma hızının artışına bağlı olarak doğrusala yakın bir trendde altın çözünürlüğünün arttığı görülmektedir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda karıştırma hızına bağlı olarak çözünme hızının artması nedeniyle takip eden deneyler için uygulama kolaylığı baz alınarak optimal

karıştırma hızı en yüksek çözünme hızının elde edildiği 1000 dev/dak olarak belirlenmiştir.

5.1.2. Serbest CN^- Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Teorik bilgiler kısmında ayrıntıyla ele alındığı gibi siyanür konsantrasyonunun altın çözünürlüğünü sınırlı da olsa etkilediği bilinmektedir. Ancak altın üretiminde uygulanan liç işleminde bu reaktanın çevresel etkileri ve toksikolojik özellikleri nedeniyle düşük miktarlarda kullanılması zorunluluk halinde olduğundan yüksek konsantrasyonlarda altın çözünürlüğü incelenmemiştir. Cevherden siyanür liçi ile altın kazanımına karşın altın kaplı malzemelerden veya elektronik hurdalardan altın geri kazanımında liç artığı oluşmadığından ve işlem sonucu süzme, yıkama, bozundurma vb. işlemlerin uygulanması teknolojik olarak problem olmadığından dolayı, artan CN^- konsantrasyonunun altının çözünme verimine etkisinin sınırlı olması beklenmesine rağmen bu seri deneyler cevherden altın kazanımı ile kıyaslanamayacak kadar yüksek konsantrasyonlarda da gerçekleştirilmiştir.

Literatür kısmında ele alınan ve aşağıda verilen formülde de görüldüğü gibi altının çözünürlüğü çözeltide bulunan çözünmüş oksijen ve siyanürün konsantrasyonunun ortak fonksiyonudur.

$$\mathbf{Oran} = \frac{2A.D_{CN}.D_{O2}.[CN^-].[O_2]}{\delta(D_{CN}[CN-] + 4D_{O2}[O2])} \; . \; \mathbf{ekuval/sec^{-1}} \qquad [1]$$

A	=	Altın taneciğinin yüzey alanı, (cm^2)
$[CN^-]$, $[O_2]$	=	Siyanür ve çözünmüş oksijen konsantrasyonu, (mol/ml)
DCN^- =		$1.83x10^{-5}$ siyanür iyonu difüzyon katsayısı (cm^2 san^{-1})
D_{O2} =		$2.76x10^{-5}$ çözünen oksijen (cm^2/san) difüzyon katsayısı
δ =		$2\text{-}9x10^{-3}$ cm arasında, yoğunluk ve karıştırma türüne bağlı olan, malzemeyi çevreleyen tabakanın kalınlığı

Denklemde söz konusu değerleri yerine koyarak işlem yaparsak;

$$DCN^-.[CN^-]b = 4D_{O2}.[O_2]b \text{ veya } [CN^-]\,b/[O_2]b = 4D_{O2}/\,DCN^-$$

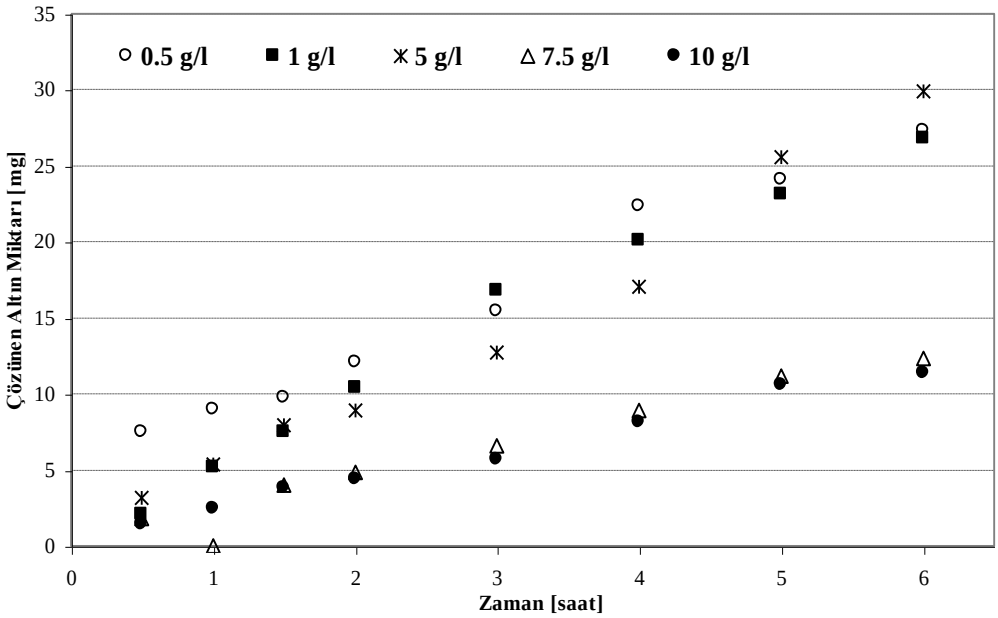
ve formülde difüzyon katsayılarının değerlerini yerine koyacak olursak:
$4 * 2.76*10^{-5} / 1.83*10^{-5} = 6$ sonucuna ulaşılır.

Buradan da görülmektedir ki oksijen konsantrasyonu siyanür konsantrasyonunun 6 da biri olduğunda altın çözünürlüğü limit orana varır. Bu değer çözeltide çözünmüş oksijen

konsantrasyonu ile orantılıdır ve oksijen çözünürlüğünün 6 katından daha yüksek siyanür konsantrasyonundan bağımsızdır.

Yapılan farklı siyanür konsantrasyonlarına ait deneylerde artan siyanür konsantrasyonunun altın çözünürlüğünü ters orantılı olarak etkilediği görülmüştür. Şekil 5.3 de verilen CN^- konsantrasyonuna bağlı olarak altın çözünürlük değişim grafiği incelendiğinde en yüksek çözünürlüğün en düşük siyanür konsantrasyonu olan 0,5 g/l'de elde edildiği görülmektedir.

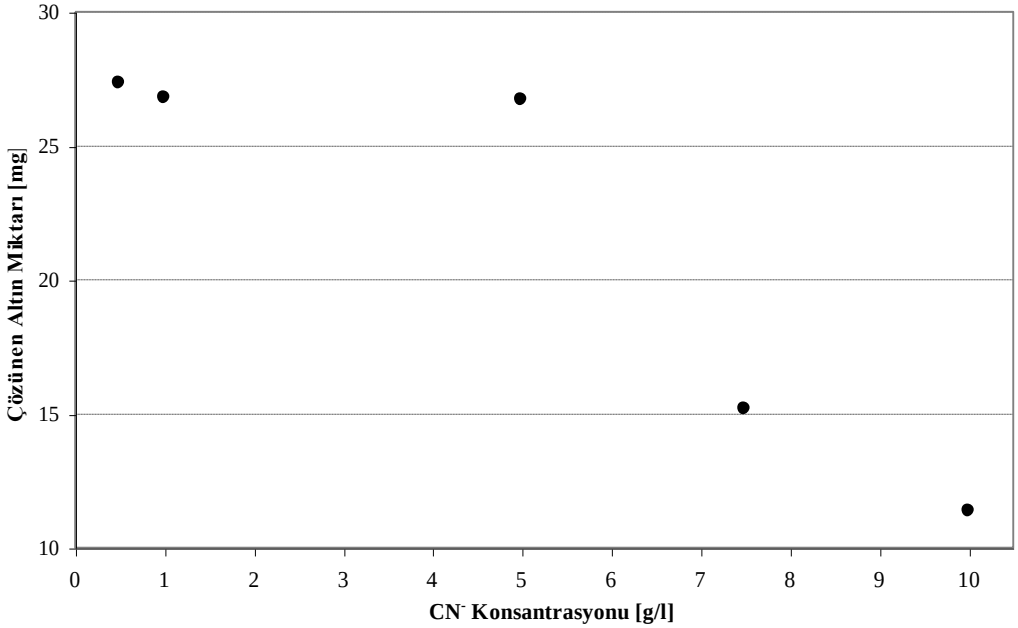
Şekil 5.3 de verilen zamana bağlı çözünen altın miktarı değişim eğrileri incelendiğinde 0,5-5 g/l CN^- konsantrasyon aralığında artan iyon konsantrasyonuna bağlı olarak altın çözme hızının azaldığı ancak eğrilerin eğimi açısından çok önemli bir değişimin söz konusu olmadığı yani reaksiyon yapısının CN^- konsantrasyonundan etkilenmediği görülmektedir. Buna karşın siyanür konsantrasyonu > 7.5 g/l olduğu zaman altın çözünürlüğünde eğrinin tg α değerinin azalmasından kaynaklanan kayda değer bir azalma meydana gelmektedir. Yine bu konsantrasyon grubunda da artan konsantrasyona bağlı olarak çözünürlükteki değişim negatif yönde ancak nispeten sınırlı olmaktadır.



Şekil 5.3 Farklı Siyanür Konsantrasyonlarında Altın Çözünürlüğünün Zamana Bağlı Değişimi [400 dev/dak, Oda sıcaklığı, pH 11]

Ancak düşük ve yüksek konsantrasyonlarla yapılan deneysel veriler incelendiğinde çözünme hızının tg α değerlerinin farklılığı ortadadır. Şekil 5.3 de verilen farklı CN^- konsantrasyonlarındaki çözünme verim eğrilerinin değişim grafiklerinden 6 saatlik

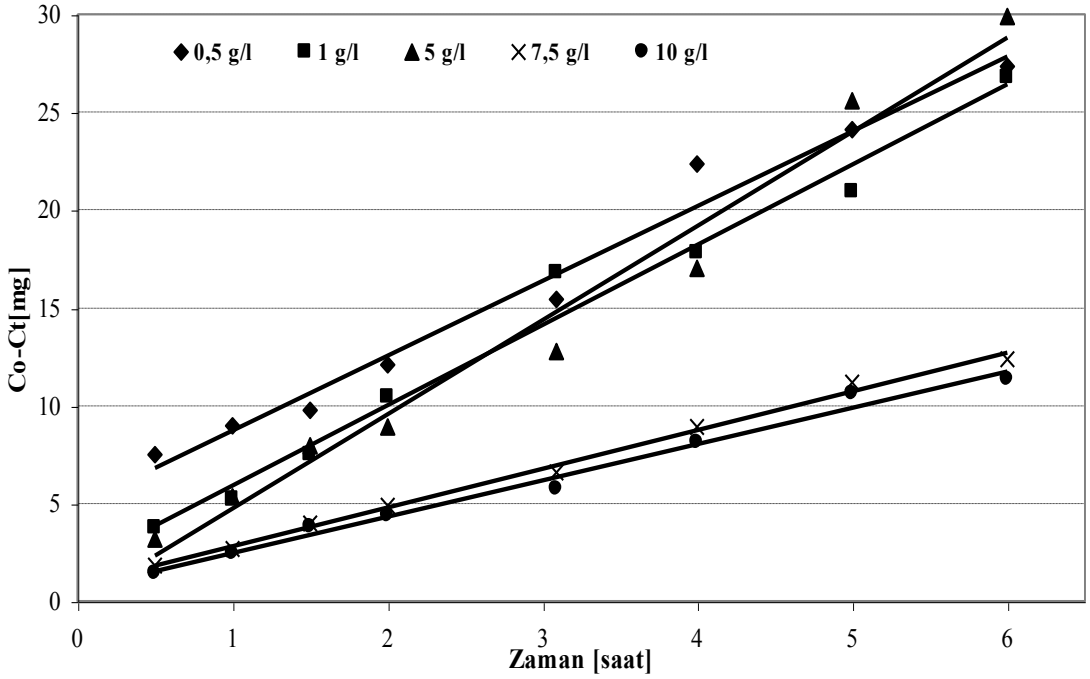
çözme deneyi sonucu elde edilen çözünmüş altın içeriği şekil 5.3a da gösterilmiştir. Şekil 5.3a dan görüldüğü gibi 5 g/l CN^- konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlarda altın çözünme verimindeki düşüş çok kesindir. Bu tipik değişimin nedeni muhtemelen artan CN^- konsantrasyonuna bağlı olarak çözünen oksijenin altın çözme reaksiyonu yerine CN^- oksidasyonuna harcanması veya aşırı CN^- konsantrasyonuna bağlı olarak reaksiyon mekanizmasında kilitlenme olabilir. Deneysel çalışmalarda teknik olanaksızlıklar nedeniyle yapılmamış olmasına rağmen reaksiyon mekanizmasının anlaşılması açısından artan CN^- konsantrasyonuna bağlı olarak çözeltide oksijen çözünürlük değişiminin ve altın parçacık yüzey özelliklerinin in-situ olarak incelenmesi faydalı olacaktır.



Şekil 5.3a Farklı Siyanür Konsantrasyonlarında Altın Çözünürlüğünün Zamana Bağlı Değişimi [400 dev/dak, Oda sıcaklığı, pH 11]

Şekil 5.3a dan görüldüğü üzere altının çözünme davranışı çözeltideki CN^- konsantrasyonuna bağlı olarak önemli değişimler sergilemektedir. CN^- konsantrasyonuna bağlı olarak altın çözünürlüğünü kinetiksel olarak ele alırsak bu reaksiyonun 1. dereceden olduğu literatürde belirtilmektedir. Birinci dereceden bir reaksiyonda hız dönüşen maddenin konsantrasyonu ile doğru orantılıdır yani zamana bağlı olarak Co=maddenin başlangıç ağırlığı ve Ct=t anındaki ağırlığı olmak üzere ; çizilecek olan (Co-Ct) - t grafiği doğrusal olmalıdır.

Farklı siyanür konsantrasyonlarında yapılan deneylerde elde edilen veriler söz konusu (Co-Ct) - t grafikleri halinde şekil 5.3b de verilmiştir:



Şekil 5.3b Farklı Siyanür Konsantrasyonlarının Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [400 dev/dak, Oda sıcaklığı, pH 11]

Birinci derece reaksiyonlarda reaksiyon hız sabiti reaksiyonun gerçekleştiği tüm zaman dilimleri için aynı olmalıdır. Hız sabiti ;

C_o= Nihai çözünen konsantrasyon (mg) ;

C_t= t anında çözünen konsantrasyon (mg)

t= Zaman (saat) olmak üzere aşağıdaki formül ile bulunur [30].

$$k = \frac{2,303}{t} x \lg\left(\frac{C_0}{C_t}\right) \qquad [2]$$

Tüm deneyler için deneyler esnasında her zaman dilimindeki (Siyanür deneyleri için ilk iki saatte yarım saatte bir sonrasında ise saatte bir olmak üzere 6 saat, tiyoüre deneyleri için ise yarım saatte bir olmak üzere 4 saattir.) numunelerin ağırlıklarını gösteren tablo EK A'da dır. 2 Nolu formülü değişen siyanür konsantrasyonunun altın çözünürlüğüne olan etkisinin incelendiği deney serisinde uygulayalım: 0,5 g/l'lik siyanür konsantrasyonuna sahip çözeltide bulunan altın numunenin ilk ağırlığı 462 mg'dır.

Numunenin ağırlığı yarım saatlik liç işleminin sonunda 457,51 mg'a inmiştir. O halde bu deney serisi için çözünme reaksiyonuna ait reaksiyon sabiti

k=(2,303/0,5)* log (462/457,51) sonucu olan 0,01 olarak bulunmuştur.

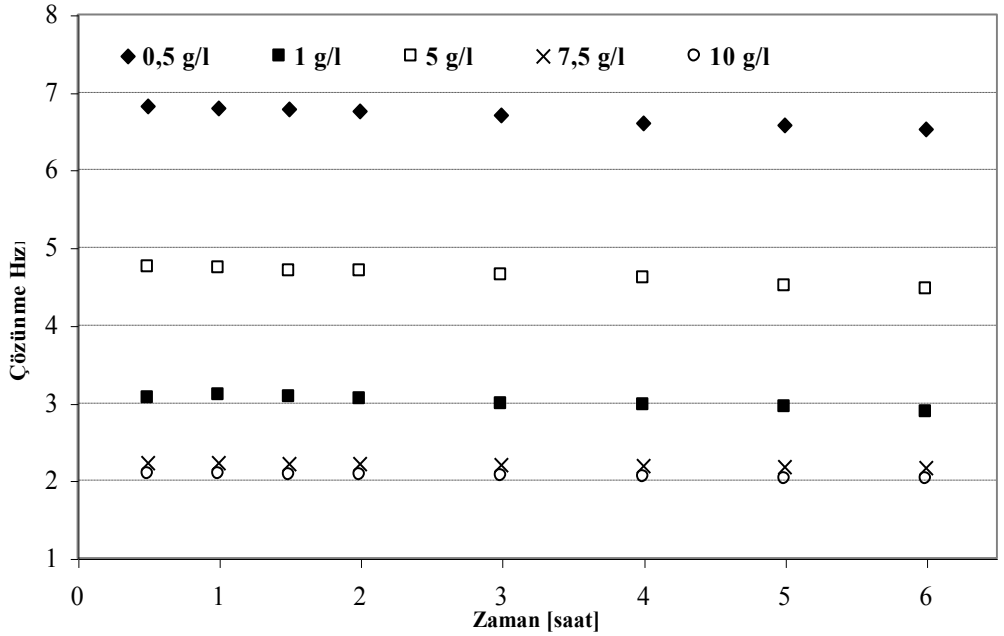
Co= Numunenin ilk ağırlığı (mg)
C= Numunenin reaksiyonun t anında reaksiyona giren kısmı (mg) olmak üzere
n= Reaksiyon Derecesi
k= Reaksiyon Hız Sabiti olmak üzere

$$v=k*(Co-C)^n \quad [3]$$

3 nolu formül reaksiyon hızının bulunmasında kullanılmaktadır[30]. Şimdi daha önce hız sabitini hesapladığımız 0,5 g/l'lik liç çözeltisinin 0,5. saatdeki reaksiyon hızını bulalım. Yukarıdaki formülde değerleri yerine koyacak reaksiyon hızı:

$v= 0,01 * (457,41)^1 = 6,86$ mg/s olarak bulunur.

Elde edilen diğer verileri formülde yerine koyduğumuzda siyanür konsantrasyonunun altının çözünme davranışına etkisinin incelendiği deney serisinde reaksiyon hızı her siyanür konsantrasyonu için aşağıdaki grafikde verilmiştir.

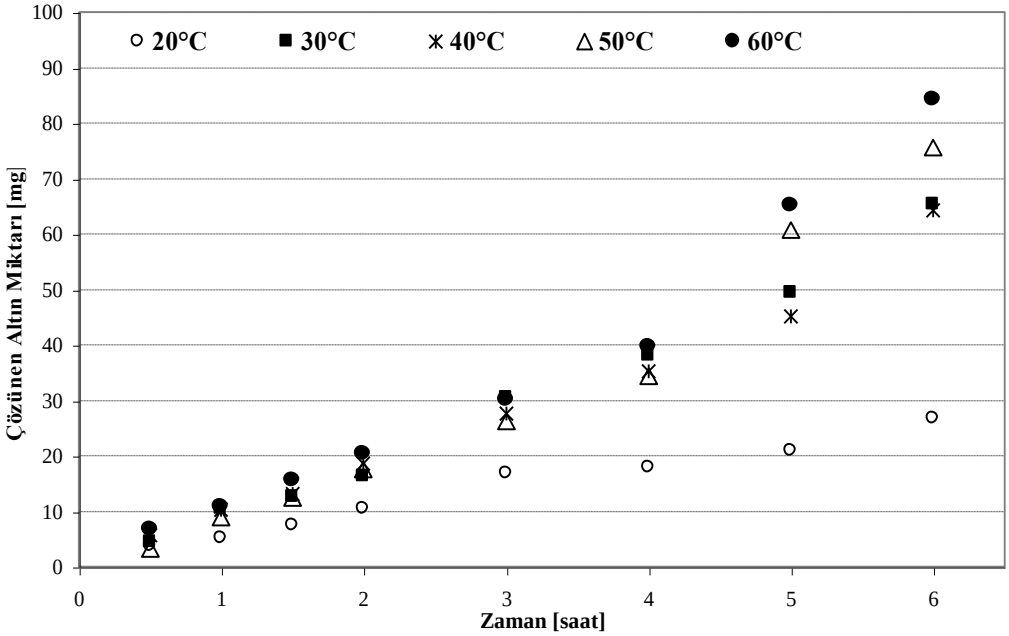


Şekil 5.4 Farklı Siyanür Konsantrasyonunun Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [400 dev/dak, Oda sıcaklığı, pH 11]

5.1.3. Sıcaklığın Altın Çözünürlüğüne Etkisi

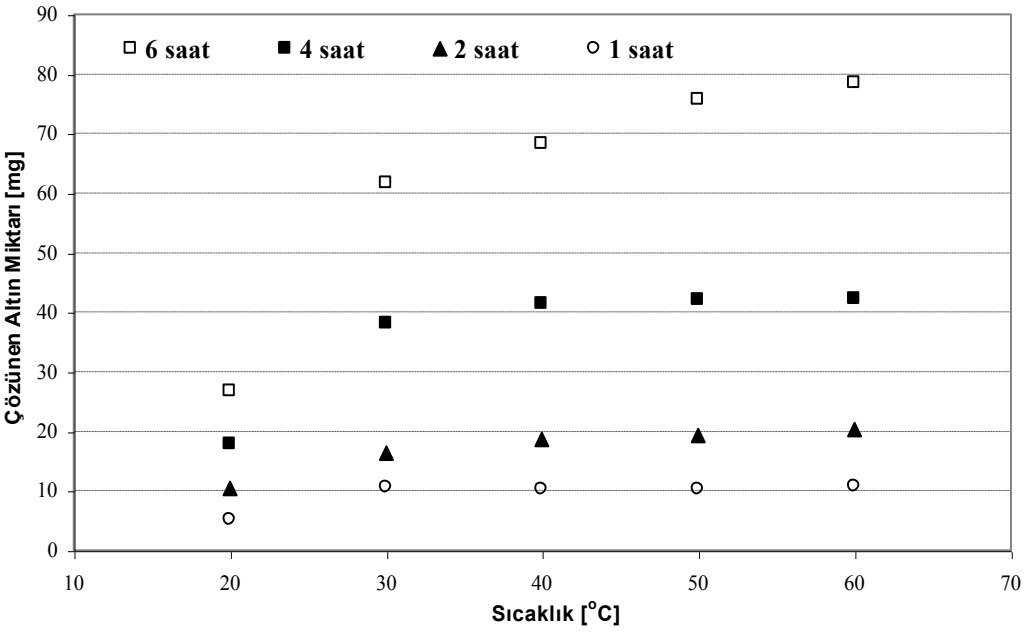
Altın cevherlerinden siyanür liçi atmosferik koşullarda yapıldığından dolayı ısıtma işlemi uygulanması söz konusu değildir. Ancak hurdalardan ve kaplı malzemelerden altın geri kazanma işlemi kontrollü ortamlarda yapılabildiğinden dolayı araştırmanın bu kısmında çözelti sıcaklığına bağlı olarak altın çözünme verimi incelenmiştir.

Şekil 5.4 de farklı sıcaklıklarda altın çözünme hızının değişimi verilmiştir. Grafikten de görülmektedir ki artan sıcaklıkla beraber çözeltideki altın konsantrasyonu yani altın çözünürlüğü artmaktadır. Artan sıcaklıkla beraber çözelti içerisindeki reaksiyona giren taneciklerin artan kinetik enerjileri reaktiflerin hareketlerini arttırır. Dolayısıyla çözeltideki reaksiyona girme olasılığı olan tanecik sayısı da artacaktır. Bu sayede çözelti aktivitesi ve buna bağlı olarak da çözünme hızı artar. Sonuç olarak artan sıcaklığa bağlı olarak artan kinetik enerji ile meydana gelen reaksiyonun reaksiyon hızı, çözeltinin sıcaklığından daha düşük sıcaklıktaki bir çözeltinin reaksiyon hızından daha yüksek olur. Yapılan deneylerde artan sıcaklıkla beraber en yüksek altın çözünürlüğü çalışılan en yüksek sıcaklık olan 60 °C'de elde edilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar bu konu ile ilgili olarak çalışmalar yapmış olan H.Law [28] ve L.Guzman'nın [29] elde ettikleri sonuçlarla paralellik göstermektedir..



Şekil 5.5 Sıcaklığın Siyanürlü Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, 400 dev/dak, pH 11]

Özellikle 20 °C' dan 30 °C' a yükseltilen sıcaklıkla çözünme hızında önemli oranda bir artış meydana gelmektedir. Şekil 5.4 de zamana bağlı çözünme değerleri verilen farklı sıcaklık deneylerinin 6 saat sonucunda ulaşılan değerleri toplu bir grafik olarak şekil 5.5 de ele alındığında altının çözünme mekanizmasında herhangi bir değişiklik olmaksızın her bir sıcaklıkta çözünme değerlerinin birbirinden farklı olduğu görülmektedir. Altının çözünürlüğü artan sıcaklık değerleri ile artmakta, 60 °C'da en yüksek değerine ulaşmaktadır. Her sıcaklık değeri için kendi içinde doğrusal olarak artmakta olan altın çözünürlüğünün zamanın bir fonksiyonu olduğu, artan zamanla beraber çözünürlüğün artmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 5.6 Altın Çözünürlüğünün Siyanürlü Sistemlerde Sıcaklığa Bağlı Değişimi [6 Saat,1g/l KCN, 400 dev/dak, pH 11]

Birinci dereceden reaksiyonların reaksiyon sabitinin bulunduğu 2 nolu formülü sıcaklığın siyanürlü sistemde altının çözünme hızına olan etkisinin incelendiği bu deney serisinde reaksiyona uygulayarsak;

30 °C sıcaklıkdaki liç çözeltisindeki numunenin ilk ağırlığı 326 mg, 0,5. saat sonunda ağırlığı 320,99 mg olmak üzere 30 °C için hız sabiti:

k= 2,303/0,5 * log(326/320,99) = 0,03

20 °C için (İlk Ağırlık 258 mg 0,5. saat sonunda 255,26 mg olmak üzere)

k= 2,303/0,5 * log(258/255,26) = 0,011,

40 °C için (İlk Ağırlık 412 mg 0,5. saat sonunda 406,31 mg olmak üzere)

k= 2,303/0,5 * log(412/406,31) = 0,0259,

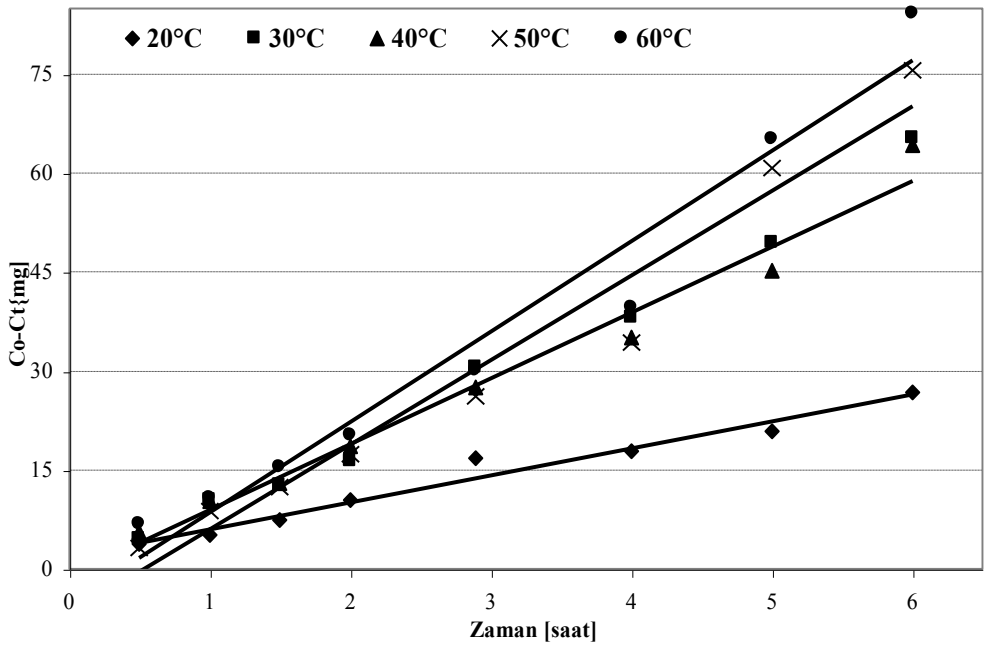
50 °C için (İlk Ağırlık 384 mg 0,5. saat sonunda 376,88 olmak üzere)

k= 2,303/0,5 * log(384/376,88) = 0,0333,

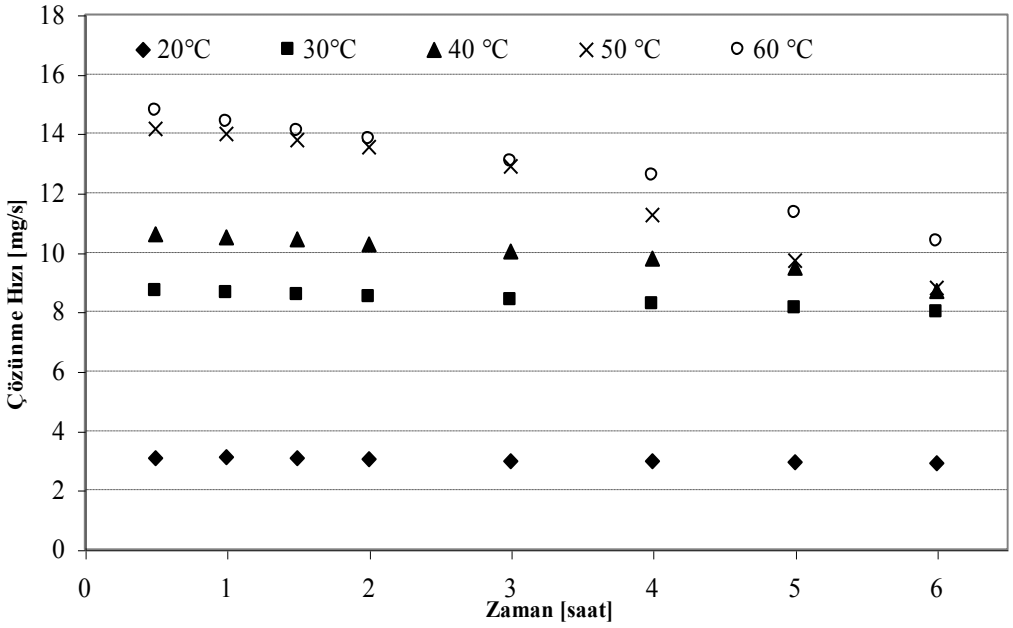
60 °C için (İlk Ağırlık 249 mg 0,5. saat sonunda 243,69 olmak üzere)

k= 2,303/0,5 * log(249/243,69) = 0,0972 olarak bulunur.

Deneyler esnasında numunelerde meydana gelen ağırlık değişimi EKA dedir. Tüm deney serileri için zamana bağlı olarak değişen Co-Ct verileri aşağıdaki grafikde (Şekil 5.7) görülmektedir.



Şekil 5.7 Sıcaklığın Siyanürlü Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, 400 dev/dak, pH 11]



Şekil 5.8 Sıcaklığın Siyanürlü Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, 400 dev/dak, pH 11]

Bir sistemin aktivasyon enerjisi o sistemin farklı sıcaklıklarda elde edilmiş olan k değerlerinin lnk ve sıcaklarında 1/T (°K) şeklinde hesaplanarak elde edilen lnk-(1/T) grafikleri ile elde edilir. Bu grafiğin eğimi bize;

R= 4,575 (cal için) sabit

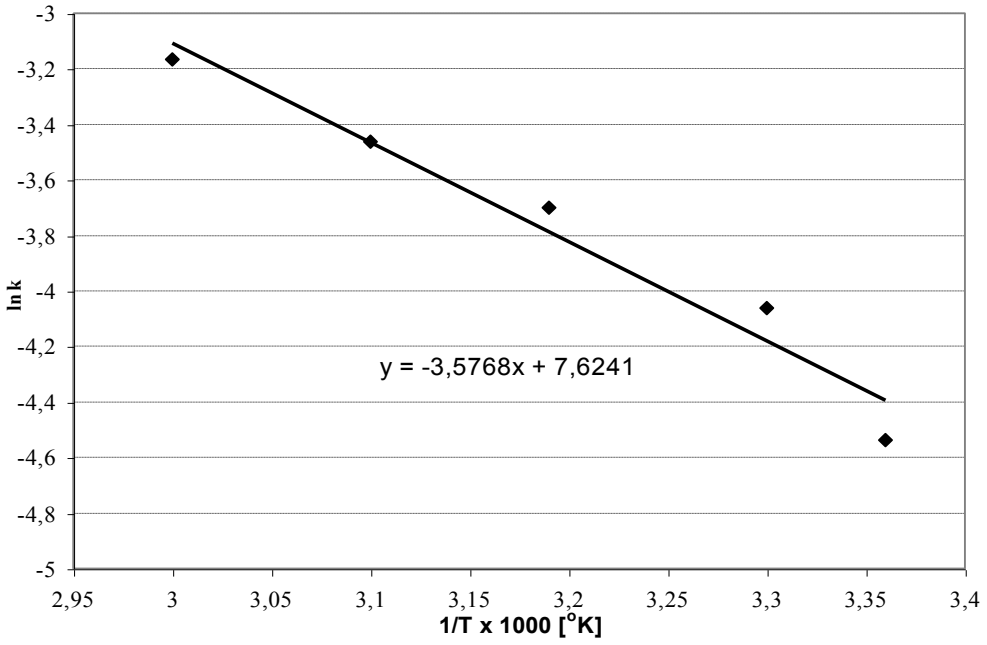
Ea= Aktivasyon enerjisi olmak üzere

-Ea/R değerini verir [3].

Sabit ile grafiğin eğiminin çarpımı sonucunda Aktivasyon Enerjisi Değeri hesaplanır[30].

Tablo 5.1.Aktivasyon Enerjisi Veri Tablosu

Sıcaklık (°C)	k Sabiti 1/saat	T (°K)	1/T (°K)	ln k
20	0,0110	295	0,00336	-4,605
30	0,0172	303	0,00330	-3,963
40	0,0259	313	0,00319	-3,701
50	0,0333	323	0,00310	-3,462
60	0,0972	333	0,00300	-3,167



Şekil 5.9 Siyanürlü Sistemlerde Sıcaklığa Bağlı Olarak Reaksiyon Sabitinin Değişimi [400 dev/dak,1 g/l KCN, pH 11]

Yukarıdaki tabloda hesaplanan (Tablo 5.20) hesaplanan veriler ışığında yukarıda çizilen grafiğin (Şekil 5.9) eğimi –3,5768 olarak bulunmuştur.

[3] numaralı formül uyarınca;

-3,5768= -Ea / R değerine eşit olacaktır. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi

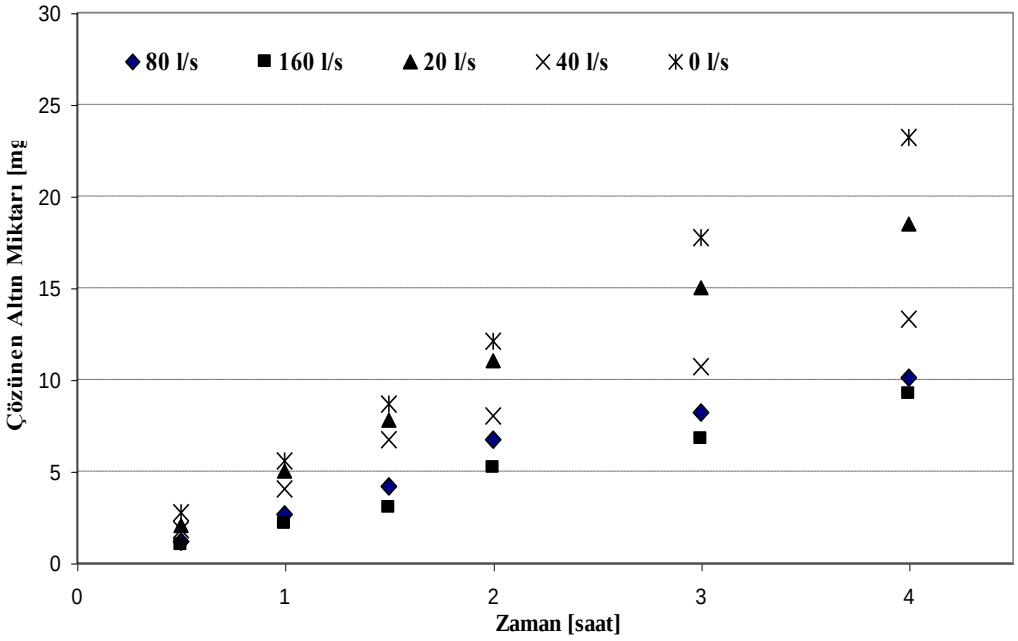
-3,5768=-Ea / 4,575 olmak üzere 16,36386 Kalori olarak bulunur.

5.1.4. Hava Üflemenin Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Habashi'nin [1] altın çözünürlüğünün çözeltide bulunan çözünmüş oksijen ve siyanür konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirttiği formülünden de önemi anlaşılacak olan çözeltideki oksijen konsantrasyonu, çözeltideki siyanür konsantrasyonunun 6 da biri olduğunda limit orana ulaşılmaktadır.

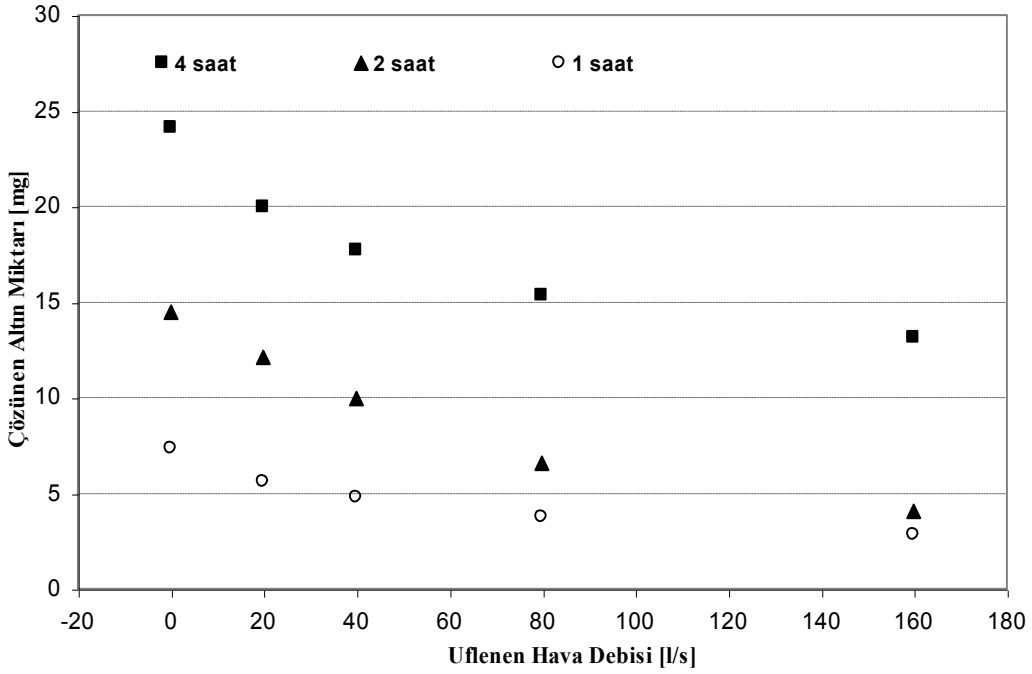
Aşağıda verilen şekil 5.6 da farklı miktarlardaki debiye sahip havanın üflendiği 5 farklı deney sonunda elde edilen sonuçlar görülmektedir. Şekil 5.6 dan görüldüğü gibi çözümlendirme sistemine hava üfleme, altın çözünürlüğünü ters yönde etkilemektedir. En yüksek altın çözünürlüğü hava üflemenin yapılmadığı deneyde elde edilmiştir. Çözeltide tüm hava üfleme koşullarında bulunacak çözünmüş oksijen miktarı sabit

kalacağından artan debideki hava üflemesine bağlı olarak reaksiyon tarafından tüketilen oksijenin karşılanması kolaylaşacağı ve buna bağlı olarak reaksiyon hızında artma olması beklenirken yapılan deneysel çalışmalar sonucunda artan debideki hava üflemeye bağlı olarak altın çözünürlüğünde azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Bu azalmanın nedeni muhtemelen çözeltideki serbest CN^- iyonlarının oksidasyon sonucu parçalanmasıdır.



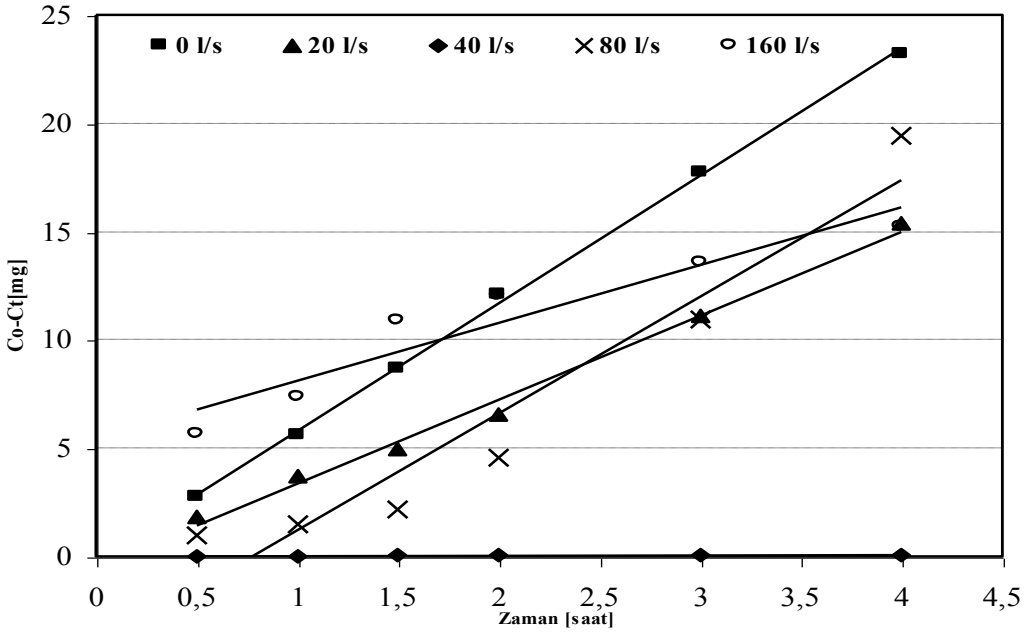
Şekil 5.10 Farklı Debilerde Hava Üflemenin Siyanürlü Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, 800 dev/dak, Oda Sıcaklığı, pH 11]

Saat aralıklarında farklı debide üflenen havaya bağlı olarak gerçekleşen altın çözünürlüğünü gösteren şekil 5.7'den de görüleceği gibi artan debide üflenen hava miktarına bağlı olarak altının çözünme mekanizmasında herhangi bir değişim olmamıştır. Her saat dilimi için paralel olan altın çözünürlüğü hava miktarına bağlı olarak değişmektedir. Bu deney serisi için en yüksek altın çözünürlüğü hava üflemenin yapılmadığı ve normal koşullarda çözeltide çözünmüş oksijenin reaksiyonda kullanıldığı deney serisinde elde edilmiştir. Ancak bu deneyde söz konusu oksijen miktarı deney sisteminde teknik olanaksızlıkdan dolayı tespit edilememiştir. Buradan hareketle daha sağlıklı bir sonuca ulaşmak için aynı deneylerin çözünmüş oksijen miktarının tespit yapılarak tekrarlanması yararlı olacaktır.



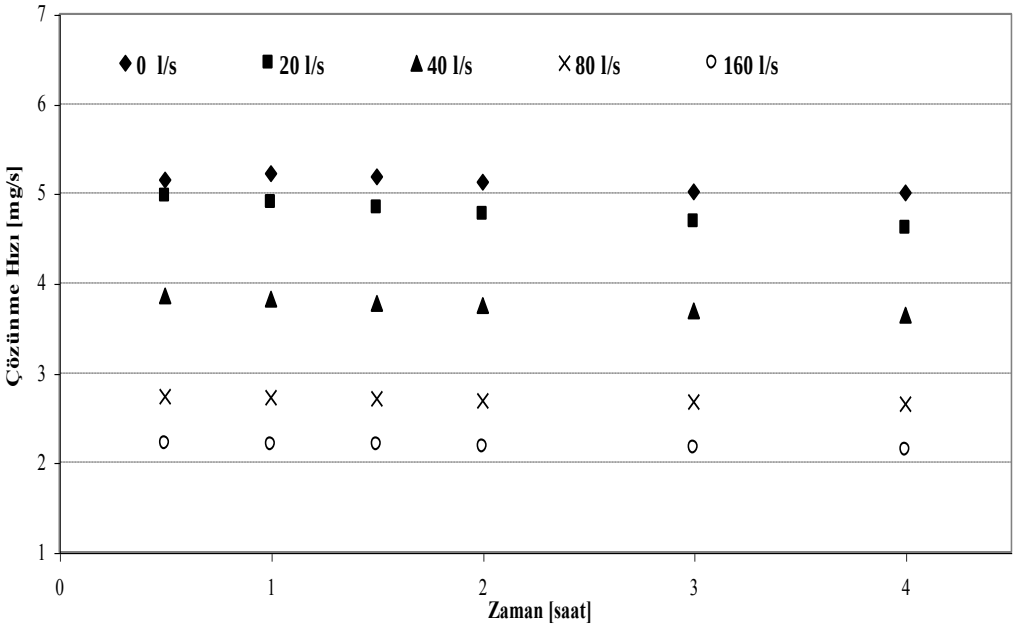
Şekil 5.11 Üflenen Hava Debisi-Çözünen Au Miktarı Grafiği
[6 saat,1g/l KCN, 800 dev/dak, Oda Sıcaklığı, pH 11]

Bilindiği gibi reaksiyonun tüm anları için aynı olan k değeri ve (Co-Ct)-zaman grafiğinin doğrusal olduğu anlarda reaksiyon derecesi birdir. Aşağıdaki grafiğe göre farklı miktarlardaki havanın üflendiği deneylerde reaksiyon derecesi birdir.



Şekil 5.12 Üflenen Hava Debisinin Siyanürlü Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, 800 dev/dak, Oda Sıcaklığı, pH 11]

Bu deney serisi için hesaplandığında tüm reaksiyon süresince aynı olan ve birinci derece bir reaksiyon olduğunu gösteren k değeri ise 0,018 olarak bulunur



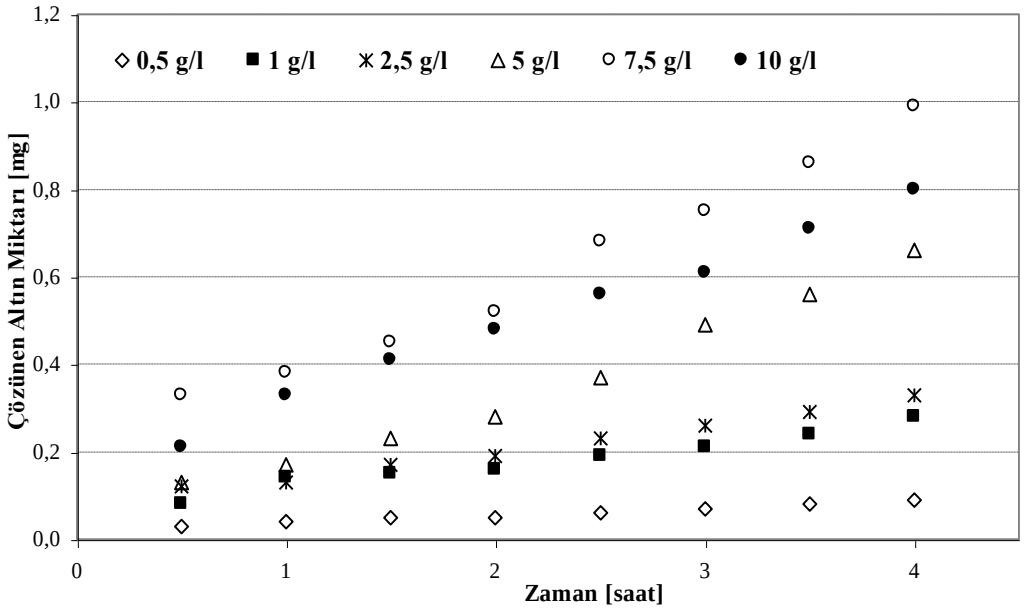
Şekil 5.13 Üflenen Havanın Debisinin Siyanürlü Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [1g/l KCN, 800 dev/dak, Oda Sıcaklığı, pH11]

5.2 Tiyoüre Deneyleri

Bu bölümde tiyoüre ile yapılan deney sonuçları ve bu sonuçların irdelenmesine yer verilmiştir.

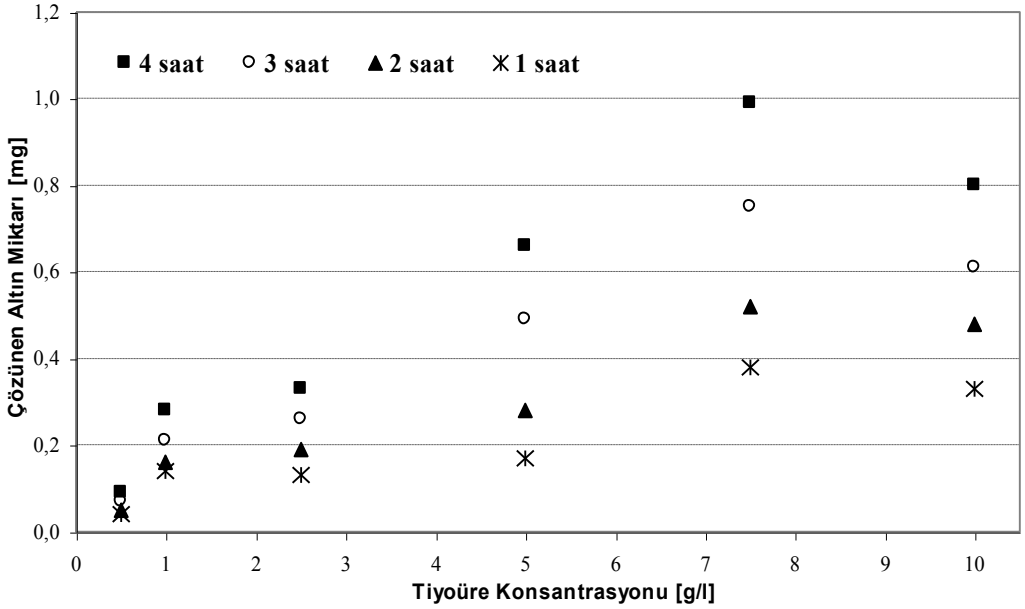
5.2.1 Tiyoüre Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Literatür kısmında ele alındığı gibi tiyoüre konsantrasyonu altının tiyoüre çözeltisindeki çözünürlüğünü etkilemektedir. Buradan hareketle farklı konsantrasyonlara sahip çözeltilerdeki altın çözünürlüğünü incelemek için 6 farklı tiyoüre konsantrasyonunda deneyler yapılmıştır. Deneysel çalışmada 0,5 g/l'den başlayıp 7.5 g/l'ye kadar arttırılan konsantrasyonla beraber altının çözünürlüğünün arttığı ve daha yukarıdaki konsantrasyonda ise altın çözünürlüğünün düştüğü tespit edilmiştir.



Şekil 5.14 Farklı Tiyoüre Konsantrasyonlarında Altın Çözünürlüğüün Zamana Bağlı Değişimi [10 g/l HCl; 1000 dev/dak Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

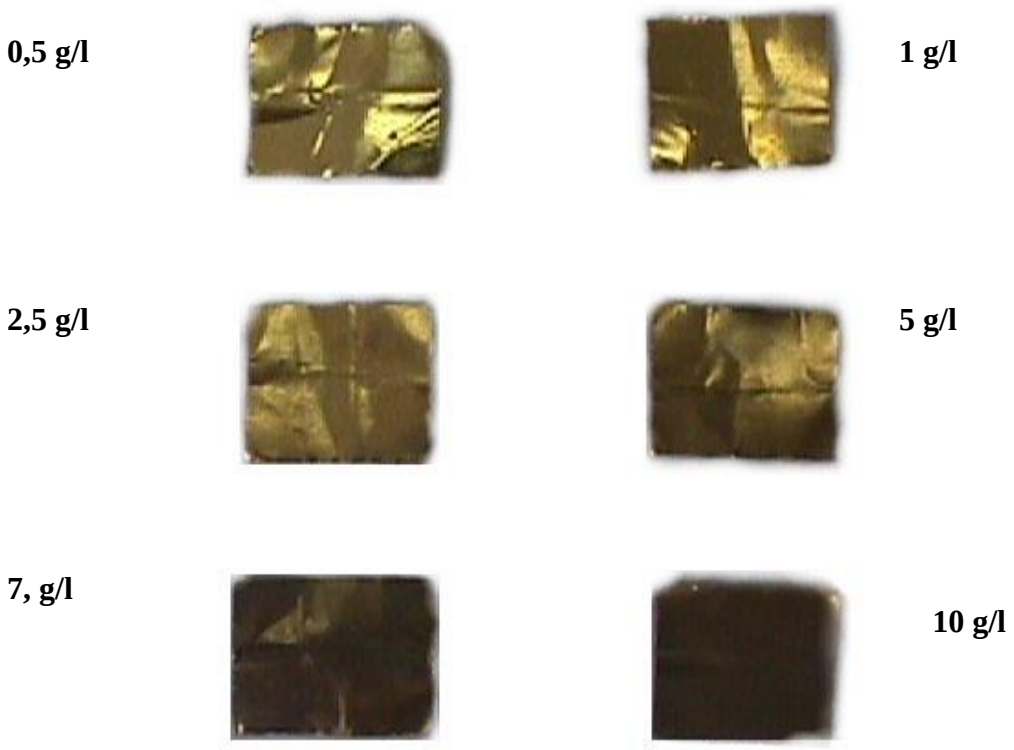
Şekil 5.14 den görüldüğü üzere 0,5-7,5 g/l aralığındaki konsantrasyon ile altın çözünürlüğü arasındaki ilişki doğrusal iken, artan tiyoüre konsantrasyonlarında ters orantılı olmaktadır. Buna sebep ise yüksek konsantrasyonlardaki tiyoürenin düşük miktarlardaki tiyoüreye göre daha az kararlı olup parçalanmasıdır.



Şekil 5.15 Altın Çözünürlüğünün Tiyoüre Konsantrasyonuna Bağlı Değişimi [Süre 6 saat,10 g/l HCl; 1000 dev/dak Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

Şekil 5.15 de görüldüğü gibi altının çözünmesi zamana bağlı olarak sabit bir trend doğrultusunda değişim göstermektedir. Bu deney serisinde 0,5-7,5 g/l arasındaki konsantrasyonlar için çözünen altın miktarı paralellik göstermekte hem de tiyoüre konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişmektedir. Ancak 7,5 g/l üzerindeki tiyoüre konsantrasyonunda ise altın çözünürlüğü düşmeye başlamaktadır.

Altın çözünürlüğünün tiyoüre konsantrasyonuna bağlı olarak farklı çözünme davranışı göstermesinin nedeni tiyoürenin stabil olmamasından dolayı parçalanan tiyoüreden dolayı çözünürlük düşmesi ve bu konsantrasyon için parçalanan tiyoüre dolayısıyla açığa çıkan parçalanma ürünlerinin numune yüzeyine yapışarak numuneyi pasivize etmektedir. Söz konusu deneylerde kullanılan numunelere ait fotoğraflar şekil 5.16 da görülmektedir.



Şekil 5.16 Farklı Tiyoüre Konsantrasyon Deneyleri Sonrası Altın Numune Fotoğrafları [10 g/l HCl; 1000 dev/dak Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

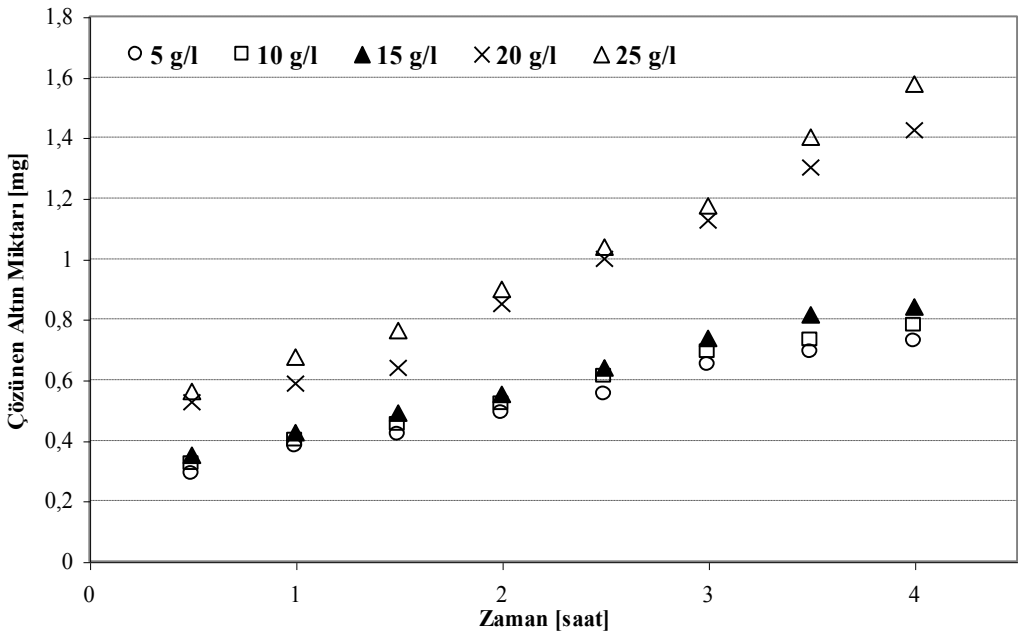
Yukarıda şekil 5.16 da deneylerde kullanılan numunelerin deney sonundaki fotoğrafları verilmiştir. Fotoğraflardan açıkça görüldüğü gibi artan tiyoüre konsantrasyonuna bağlı olarak altın varak üzerinde çökelen reaksiyon ürünlerine bağlı olarak kararmalar oluşmuştur. En koyu görüntü 10 g/l'lik deneyin numunesindedir. Yüzeyinde meydana gelen parçalanmaya bağlı olarak açığa çıkan sülfürün numune yüzeyine yapıştığı görülmektedir. Sülfürün açığa çıkıp numune yüzeyine yapışmasına neden olan reaksiyon aşağıdadır [14].

$$NH_2(NH)CSSC(NH)NH_2 \longrightarrow NH_2CSNH_2 + CNNH_2 + S^\circ \qquad (5.1)$$

Deneysel çalışmalar sonucunda karıştırma hızına bağlı olarak çözünme hızı 7,5 g/l tiyoüre konsantrasyonuna kadar artması nedeniyle takip edilen deneyler için optimal tiyoüre miktarı 7,5 g/l olarak baz alınacaktır.

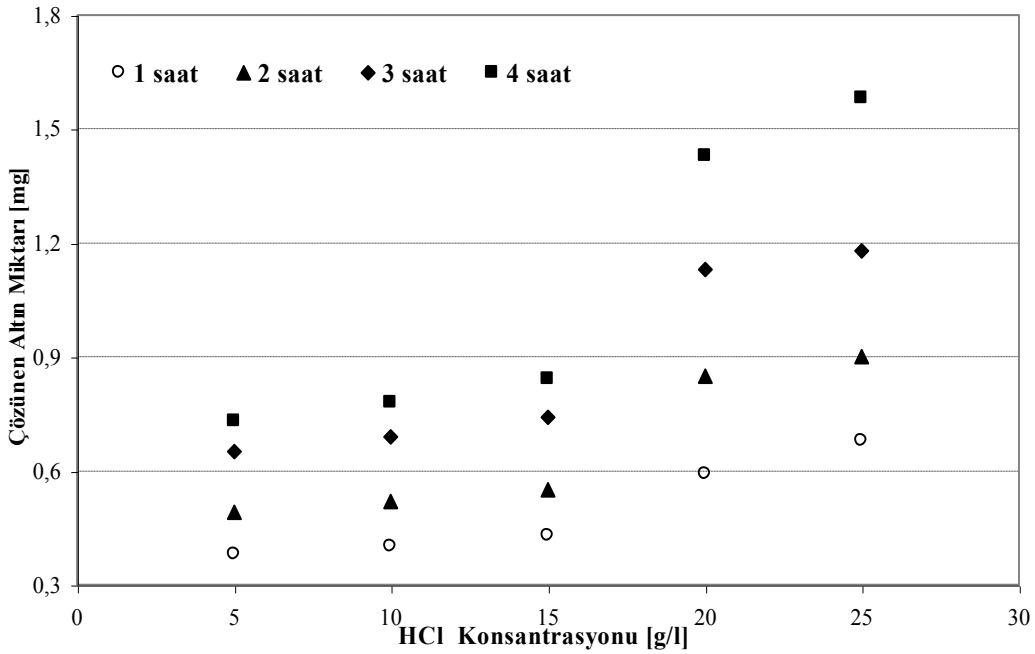
5.2.2. HCl Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Teorik bilgiler kısmında belirtildiği gibi çözeltinin hidrojen konsantrasyonu diğer bir deyişle pH değeri tiyoüre liçini etkilemektedir. Optimal koşullarda altın çözünürlüğü için literatür verilerine göre çözelti pH değerinin 4,3 ve daha alt değerlerde olması gerekmektedir. Zira bu değerden daha yüksek değerlerde formamidin disülfit parçalanmaktadır. Tiyoüre liçinde oksitleyici olarak demir sülfat kullanıldığında ise pH değerinin 4,3 değil 3'ün altında olması gerekmektedir. Çünkü demir(III)sülfat pH değerinin 3 ve üzeri olduğu değerlerde hidrolize olmakta ve oksitleyici etki gösterememektedir. Yapılan deneyler sonunda şekil 5.17'de görüldüğü gibi azalan pH değerine bağlı olarak, yani çözeltide bulunan hidrojen konsantrasyonu arttıkça çözeltideki altının çözünürlüğü artmaktadır.



Şekil 5.17 Farklı HCl Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [7.5 g/l Tiyoüre; 1000 dev/dak; Hava hızı, 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

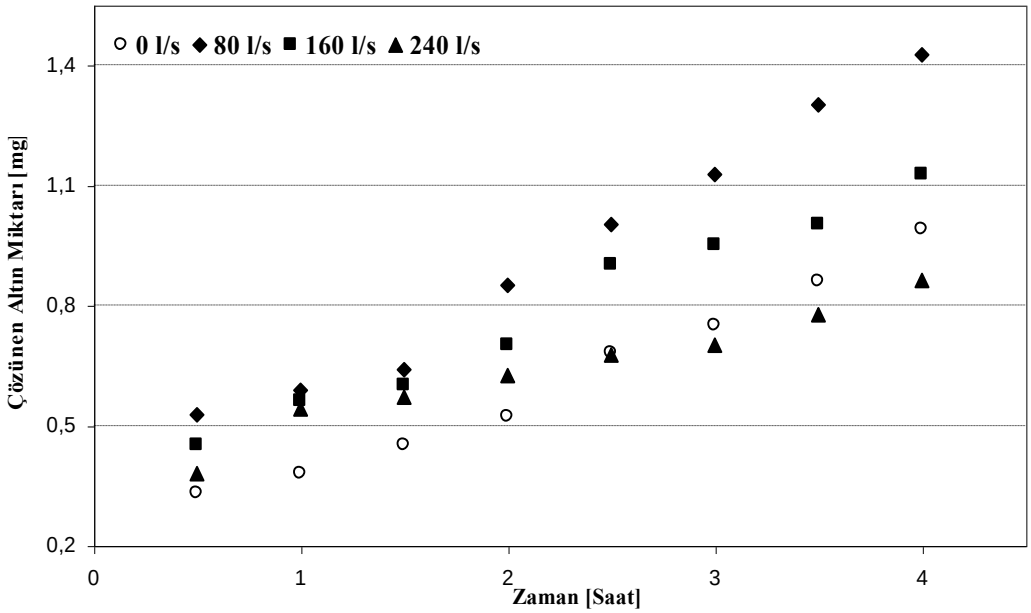
Şekil 5.17 de ise her saat aralığında elde edilen altın çözünme verimi değişimleri görülmektedir.



Şekil 5.18 HCl Konsantrasyonu -Çözünen Au Miktarı Grafiği [6 saat için, 7.5 g/l Tiyoüre, 1000 dev/dak, Hava debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

Şekil 5.17 den görüleceği gibi altının çözünme mekanizmasında zamana bağlı olarak herhangi bir değişiklik görülmemektedir. Tüm zaman aralıklarında çözünme paralellik göstermekte ve HCl konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak değişmektedir. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda hidrojen konsantrasyonundaki artışa bağlı olarak altın çözünürlüğünün artması nedeniyle sonraki deney serileri için optimal HCl konsantrasyonu 25 g/l olarak düşünülse de 20 g/l ile elde edilen sonuçların 25 g/l'deki sonuçlara çok yakın olmasında dolayı endüstriyel uygulamalar göz önünde bulundurularak optimal HCl konsantrasyonu 20 g/l olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar bu konu ile ilgili olarak çalışma yapmış olan Deschenes'in [24] ve Yüce'nin [13] elde ettikleri sonuçlarla paralellik göstermekte ancak J.Li'nin [22] yapmış olduğu çalışmada elde ettiği ifade edilen sonuçlarla paralellik göstermemektedir.

5.2.3. Hava Üflemenin Altın Çözünürlüğüne Etkisi



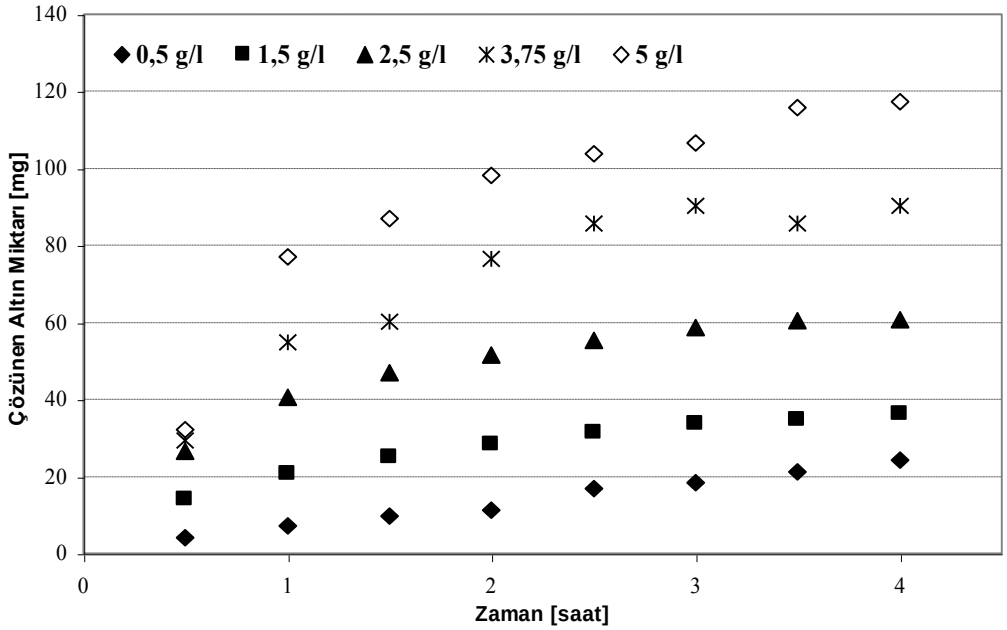
Şekil 5.19 Üflenen Farklı Debideki Havanın Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl, Oda Sıcaklığı, 1000 dev/dak, 7.5 g/l Tiyoüre]

Üflenen farklı debideki havanın tiyoüreli sistemlerde altın çözünürlüğüne etkisinin incelendiği bu deney sistemine 80 l/s, 160 l/s ve 240 l/s olmak üzere 3 farklı debide hava üflenmiştir. En yüksek çözünürlük 80 l/s'lik debiye sahip havanın üflendiği deneyde elde edilmiştir. Bu değerden daha yüksek debiye sahip hava üflemelerinde çözünürlük azalmıştır. Farklı debilere sahip havanın üflendiği sistemlerde liç işlemi gerçekleştiren G.Deschenes, E.Ghali'nin [24] çalışmalarında daha düşük (150l/s) debiye sahip havanın üflendiği sistemde altının çözünürlüğünün fazla olmasına rağmen bu

deney serisinde en yüksek altın çözünürlüğü 80 l/s lik debiye sahip havanın üflendiği deneyde elde edilmiş, artan debilerde altının çözünürlüğü azalmıştır. Bu azalmanın tiyoürenin oksidasyona uğramış olmasından olduğu zannedilmektedir.

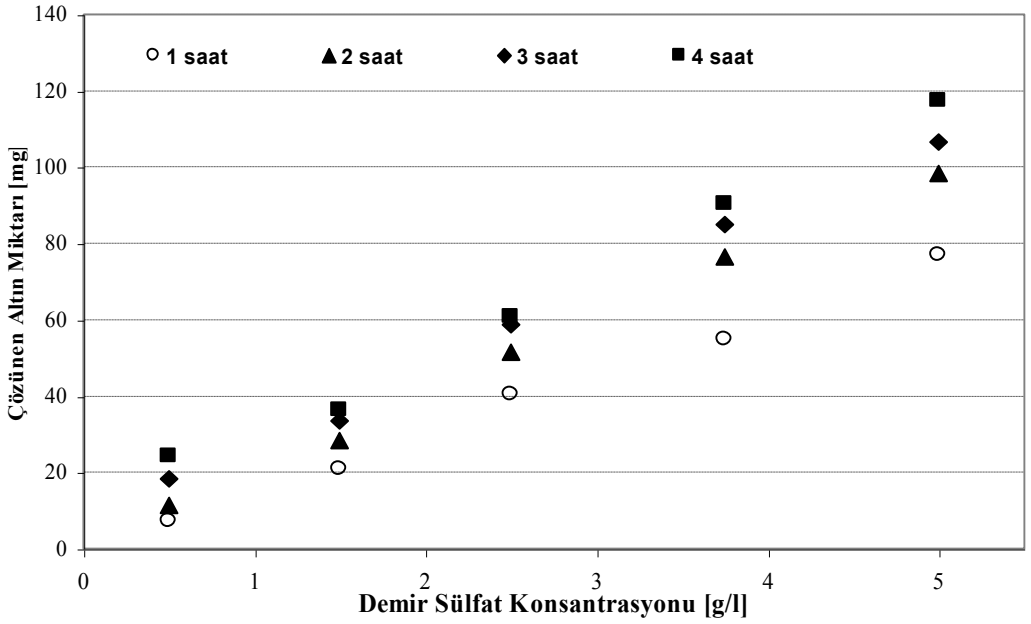
5.2.4. Demir Sülfat Konsantrasyonunun Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Tiyoüre liçinde kullanılan oksitleyiciler arasında orta değerli oksitleme yeteneğine sahip olmasından dolayı en etkili reaktif demir sülfattır. Bu öneminden dolayı çözümlendirme deneylerinde optimum oksitleyici miktarını bulmak için 5 farklı demir sülfat konsantrasyonunda yapılan deneyler sonucunda aşağıdaki grafikden de görüleceği üzere artan demir sülfat ilavesine bağlı olarak altın çözünürlüğü artmakta en yüksek çözünme 5 g/l'lik demir sülfat konsantrasyonunda en düşük çözünme ise 0,5 g/l'lik konsantrasyonunda elde edilmektedir.



Şekil 5.20 Demir Sülfat Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20g/l HCl; 1000 dev/dak; Oda Sıcaklığı, 7,5 g/l Tiyoüre]

Her saat aralığındaki elde edilen altın çözünürlüğünü gösteren şekil 5.20 de görüldüğü gibi her farklı saat diliminde de altının çözünme mekanizmasında herhangi bir değişim meydana gelmemekte ve çözünürlük oksitleyici konsantrasyonunun fonksiyonu olarak değişmektedir.Tüm oksitleyici konsantrasyonları kendi içinde bir doğrusallık göstermektedir.



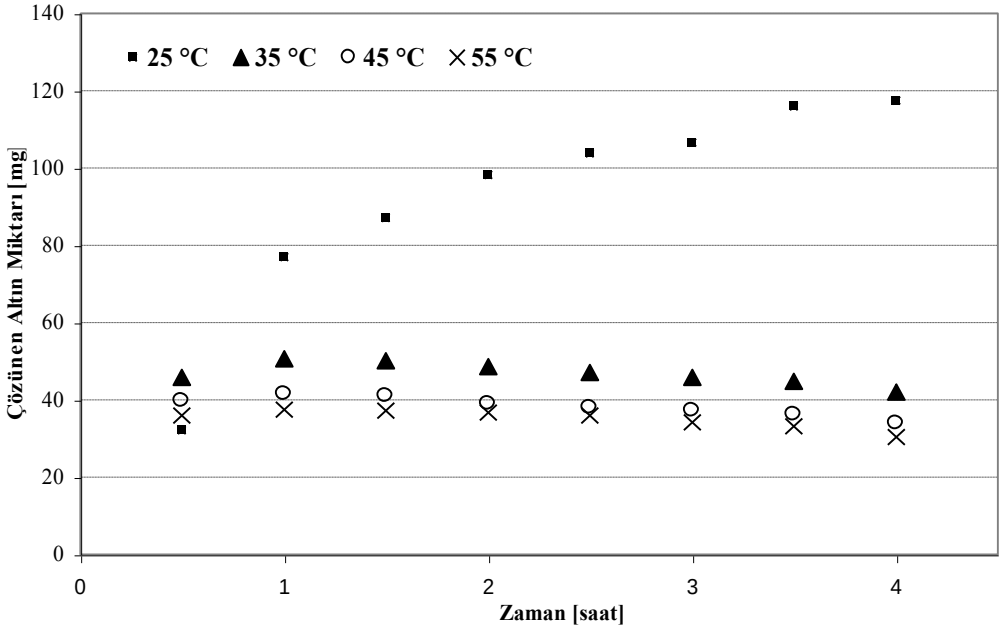
Şekil 5.21 Demir Sülfat konsantrasyonu -Çözünen Au Miktarı Grafiği
[4 Saat 20g/l HCl; 1000 dev/dak; Oda Sıcaklığı, 7,5 g/l Tiyoüre]

Bu konu ile ilgili olarak çalışma yapmış olan Yüce'nin [13] çalışma sonucu elde ettiği sonuçlar deneysel çalışma sonucunda elde edilen sonuçlarla benzerlik göstermektedir. Yüce'nin [13] çalışmasında 0,05 M'lık çözeltide (0,013 M Tiyoüre, pH değeri 1,08) %65,1 lik altın kazanımının gerçekleştirildiği ifade edilirken yapılan deneysel çalışmalarda da elde edilen en yüksek altın kazanımı 0,05 M Tiyoüre çözeltisinde (5 g/l'lik demir sülfat konsantrasyonuna sahip çözelti) %31,47 olmuştur. Çalışmada en ideal demir sülfat tiyoüre molar oranı ½ olarak bulunduğu ifade edilirken yapılan deneysel demir sülfat tiyoüre molar oranı 0,66 olarak bulunmuştur.

5.2.5. Sıcaklığın Tiyoüre Liçinde Altın Çözünürlüğüne Etkisi

Sıcaklık daha öncede değinildiği üzere altın ekstraksiyonunda belirli bir sıcaklık değerine kadar pozitif yönde etkise de bu değerden sonra belirli bir süreden itibaren sıcaklık altın çözünürlüğüne ters yönde etki eder. Bu etkiyi daha belirgin bir şekilde görmek ve söz konusu sıcaklık ve süreyi bulabilmek için 4 farklı değerde çalışma yapılmıştır.

Aşağıdaki grafikte görüleceği üzere 35 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda deneyin 90. dakikasından itibaren belirli bir değere kadar pozitif yönde olan sıcaklığın etkisi bu süreden sonra ters yönde olmaktadır.

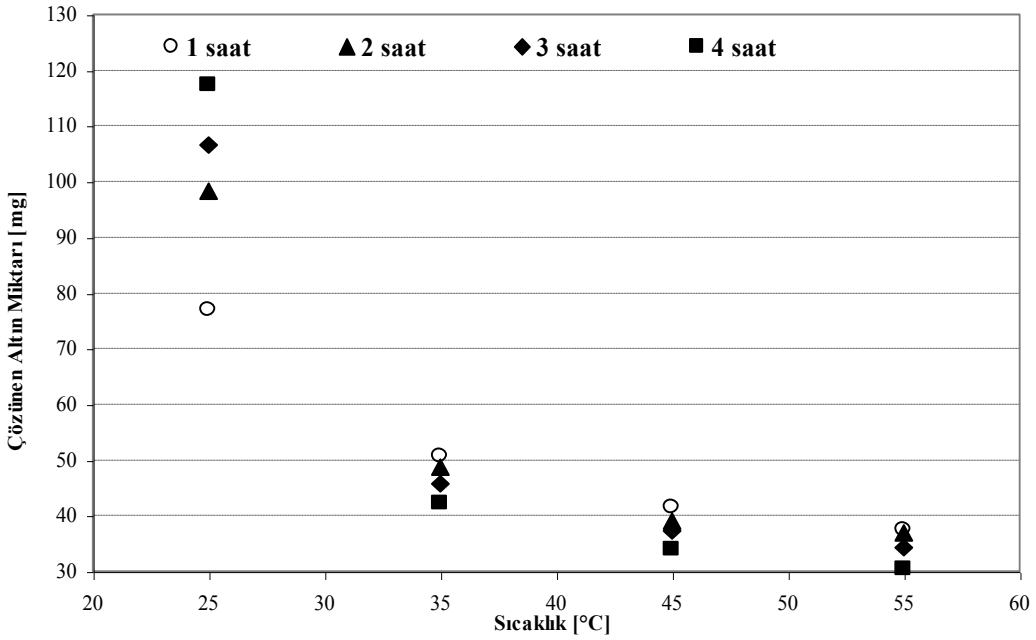


Şekil 5.22 Sıcaklığın Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl; 1000 dev/dak; 3,75 g/l Demir Sülfat, 7,5 g/l Tiyoüre]

Grafikdende görüleceği üzere en yüksek altın çözünürlüğü 25 °C'deki yapılan deneyde elde edilmiştir. Artan sıcaklıkla beraber grafikden de görüleceği gibi altın çözünürlüğü düşmektedir.

Aşağıdaki grafikde ise zamana bağlı olarak altın çözünürlüğünde meydana gelen değişim gözükmektedir. Grafiğe bağlı olarak rahatlıkla diyebiliriz ki altının çözünme mekanizmasında ilk 1.5 saatlik zaman diliminde herhangi bir değişim meydana gelmemektedir. Bu zaman aralığında çözünen altın miktarı paralellik göstermekte ve altın çözünürlüğü sıcaklığın bir fonksiyonu olarak gerçekleşmektedir. Ancak bu süreden sonra çözünme mekanizması meydana gelen tiyoaurat bileşiğinin bozulmasına bağlı olarak yavaşlamaktadır. Parçalanma sonucu ortaya çıkan bileşikler reaksiyonu yavaşlatmakta ve hatta reaksiyon ters yönde gerçekleşmektedir.

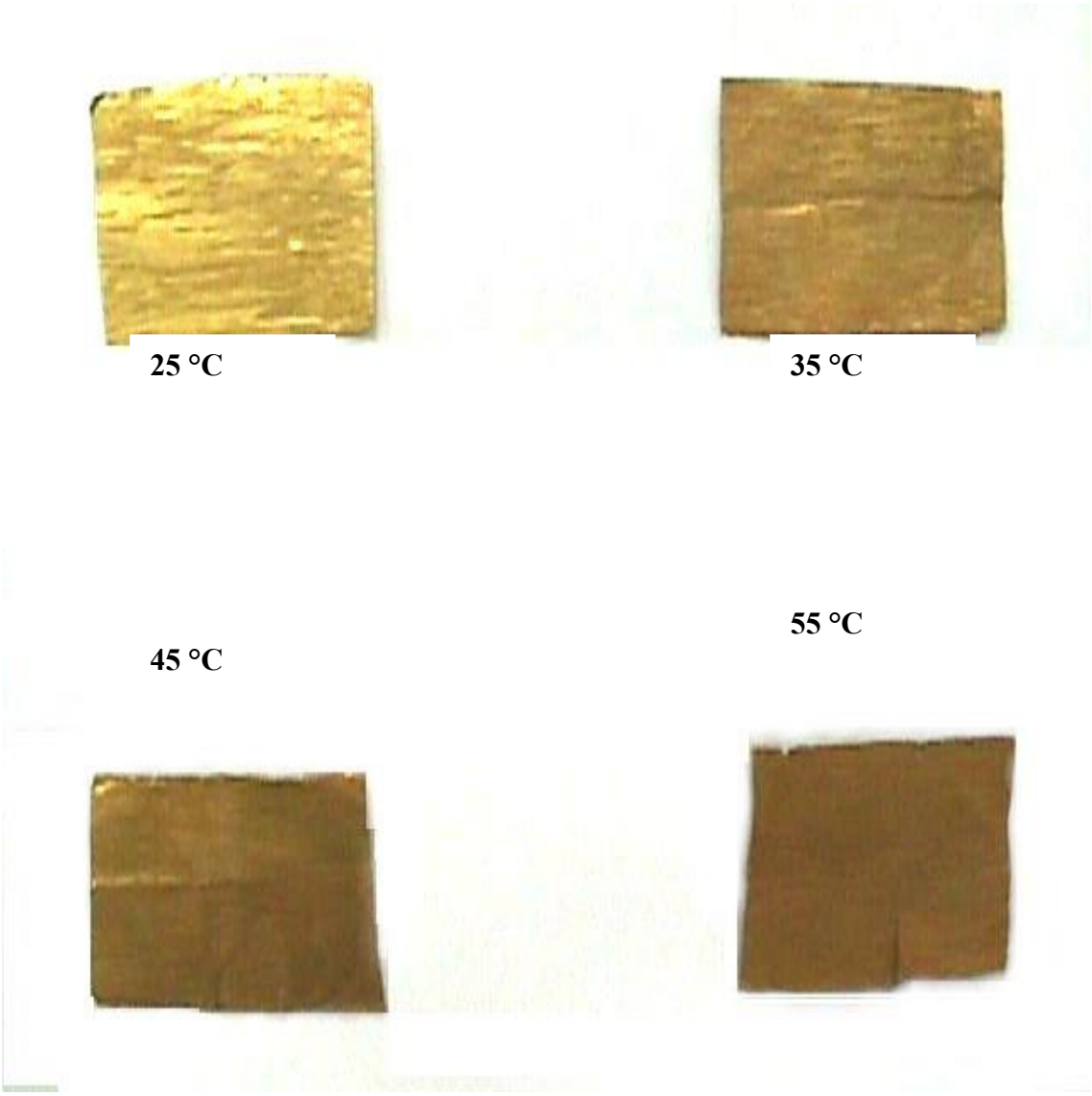
Aşağıdaki şekil 5.22'de zaman aralıklarındaki sıcaklığa bağlı olan altın çözünürlüğü grafiğinden bu oluşum açıkça görülebilmektedir.



Şekil 5.23 Demir Sülfat Konsantrasyonu -Çözünen Au Miktarı Grafiği [4 Saat, 20 g/l HCl; 1000 dev/dak; 3,75 g/l Demir Sülfat, 7,5 g/l Tiyoüre]

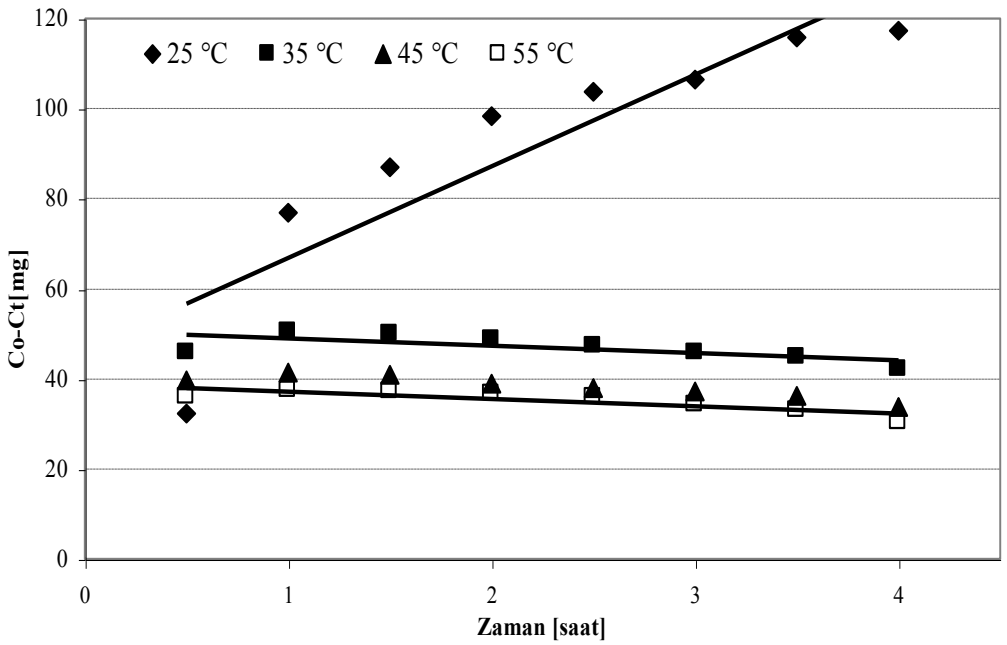
Aşağıda deneylerde kullanılan numunelerin resimleri şekil 5.24 de görülmektedir. Artan sıcaklıkla meydana kompleksin bozulması neticesi sonrasında açığa çıkan sülfürün numune yüzeylerine yapışması ve artan sıcaklıkla beraber yüzeydeki sülfürün yapışma miktarının ve numunenin pasifleşme oranının arttığı rahatlıkla fotoğrafda görülmektedir. En fazla pasifleşme artan sıcaklıkla orantılı olmasından dolayıda 55 °C'daki deney numunesinde meydana gelmiştir.

Yapılan deneysel çalışmalar sonucunde elde edilen bu sonuçlar bu konu ile ilgili olarak çalışma yapmış olan Deschenes [24] ve Ubaldini [21]'nin sonuçları ile paralellik göstermektedir. Deschenes'in [24] yapmış olduğu çalışmada (5 g/l ve %0,05 H_2O_2) artan sıcaklıkla beraber 40 °C'de oda sıcaklığına göre %7 daha fazla çözünme verimi elde edildiği ifade edilmiş, artan ve 40 °C' nin üzerindeki sıcaklıklarda çözünme veriminde düşüş meydana geldiği belirtilmiştir. Bunun nedenini de Deschenes [24] tiyoürenin 45 °C' nin üzerinde stabil olmamasına bağlamıştır. Ubaldini'nin [21] yapmış olduğu çalışmada ise (100 g/kg tiyoüre ve 0,5 $Fe(SO_4)_3$) artan sıcaklıkla altının çözünmesinin azaldığı ifade edilmiştir. Liç işleminin ilk saatlerinde altının çözünmesi artarken 2. saatden sonra çözünme azalmaya başlamış artan sıcaklıkla beraber çözünmedeki düşüş dahada artmıştır bu düşüş aynı zamanda prosesin ekonomikliğini artan tiyoüre tüketimine bağlı olarak negatif yönde etkilemiştir.



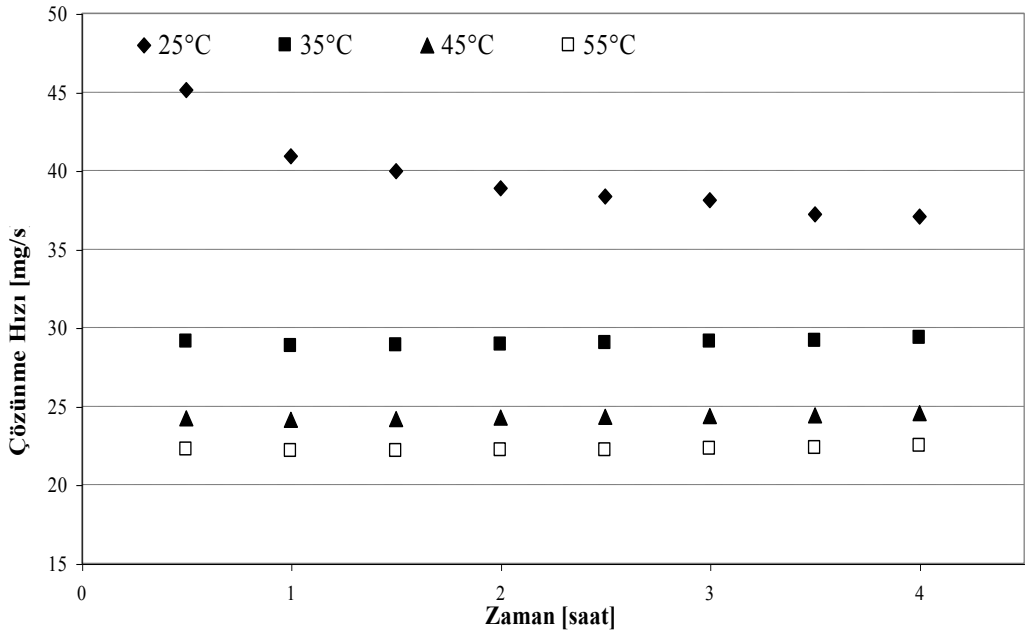
Şekil 5.24 Farklı Sıcaklıklarda Tiyoüre İle Altın Çözümlendirilmesinde Numune Yüzeylerinde Meydana Gelen Değişim [20 g/l HCl, 1000 dev/dak, 3,75 g/l Demir Sülfat, 7,5 g/l Tiyoüre]

2 nolu formüle bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonunda tiyoüreli çözeltilerde altın çözünürlüğüne sıcaklığın etkisi incelendiğinde farklı sıcaklıkdaki reaksiyonlar için k değerlerine ulaşılmaktadır. Tüm farklı karıştırma hızları için çizilen (Co-Ct)-t grafiği sonraki sayfadadır.



Şekil 5.25 Sıcaklığın Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl, 1000 dev/dak, 3,75 g/l Demir Sülfat, 7,5 g/l Tiyoüre]

Önceki bölümlerde tanımlanmış 3 hız formülü yardımı ile tüm farklı HCl konsantrasyonları için reaksiyon hızları bulunmuş ve aşağıdaki grafikte belirtilmiştir.

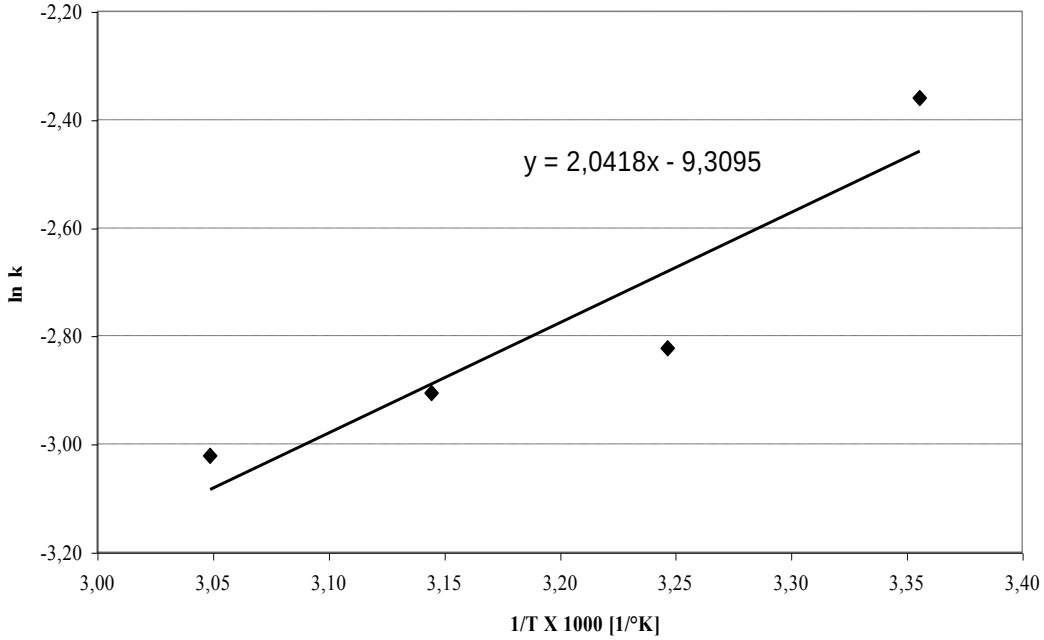


Şekil 5.26 Sıcaklığın Tiyoüreli Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl, 1000 dev/dak, 3,75 g/l Demir Sülfat, 7,5 g/l Tiyoüre]

Tablo 5.2.Aktivasyon Enerjisi Veri Tablosu

Sıcaklık [°C]	k Sabiti [1/saat]	T [°K]	1/T [°K]$^{-1}$	ln k
25	0,0944	298	0,00336	-2,360
35	0,0594	308	0,00325	-2,824
45	0,0547	318	0,00314	-2,906
55	0,0487	328	0,00305	-3,022

5.1.3. Nolu bölümde siyanürlü sistem için yapılan hesaplamaların aynısı tiyoüreli sistemler için yapılmıştır. Elde edilen veriler yukarıdaki tabloda (Tablo 5.2) görülmektedir. Bu veriler yardımıyla çizilen lnk-(1/T) grafiği şekil 5.27 de görülmektedir.



Şekil 5.27 Tiyoüreli Sistemlerde Sıcaklığa Bağlı Olarak Reaksiyon Sabitinin Değişimi [20 g/l HCl, 1000 dev/dak, 3,75 g/l $FeSO_4$, 7,5 g/l Tiyoüre]

Yukarıdaki tabloda hesaplanan (Tablo 5.22) veriler ışığında yukarıda çizilen grafiğin (Şekil 5.27) eğimi 2041,8 olarak bulunmuştur.

[3] numaralı formül uyarınca;

2,0418= -Ea / R değerine eşit olacaktır. Dolayısıyla aktivasyon enerjisi

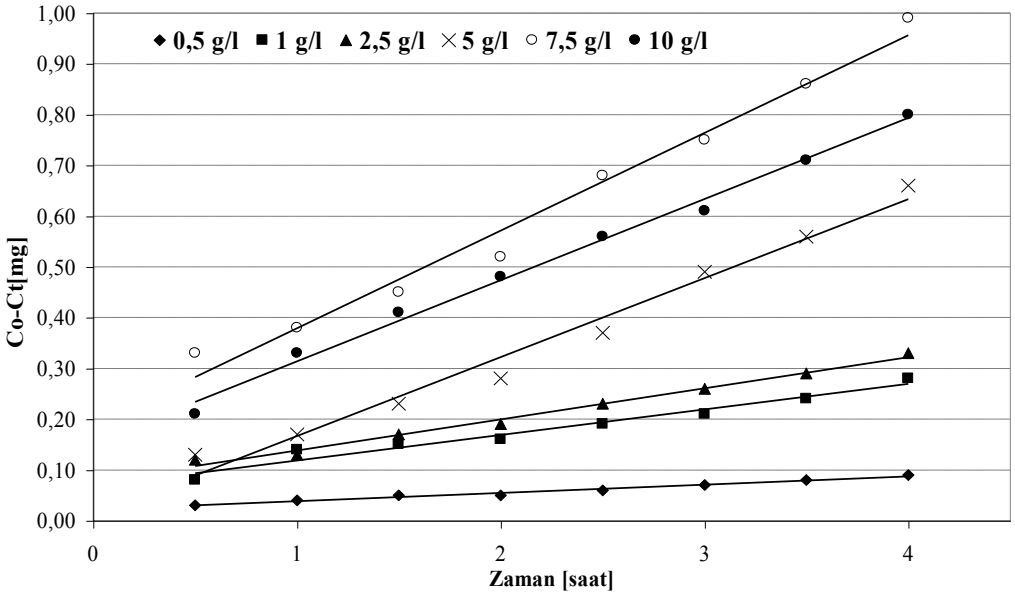
2,0418=-Ea / 4,575 olmak üzere Ea= -9,341235 kalori olarak bulunur.

Tiyoüreli sistemlerde farklı parametrelerin reaksiyonların kinetiğine olan etkisi incelenmiştir. Tiyoüre reaksiyonlarının farklı deney şartlarındaki kinetik incelemesinin

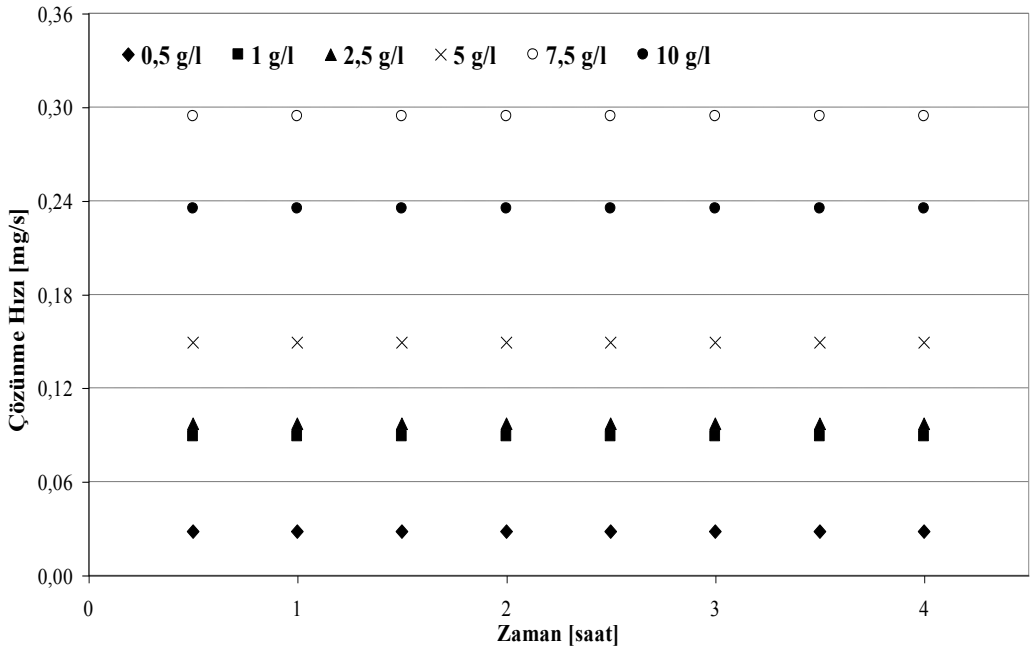
yapılabilmesi için öncelikle tıpkı siyanür reaksiyonlarında yapıldığı gibi reaksiyon derecesinin tespiti yapılmalıdır.

Bunun için öncelikle tiyoüre reaksiyonlarının reaksiyon derecesini tespit etmek için yapılan çalışmada reaksiyonun birinci dereceden bir reaksiyon olduğu bulunmuştur. Birinci dereceden bir reaksiyonun özellikleri olan tüm reaksiyon anları için aynı olan k değerinin ve doğrusal olan (Co-Ct)-t grafiklerini çizerek görelim. Aşağıda bunu gerçeklemek için farklı siyanür konsantrasyonlarında yapılan deneylerde elde edilen veriler ışığında söz konusu (Co-Ct)-t grafiklerini çizelim:

Değişen tiyoüre konsantrasyonunun tiyoüreli sistemlerde altın çözünürlüğüne olan etkisinin incelendiği deney serisinde çözünme reaksiyonuna ait reaksiyon sabiti k=0,00029 olarak bulunmuştur.

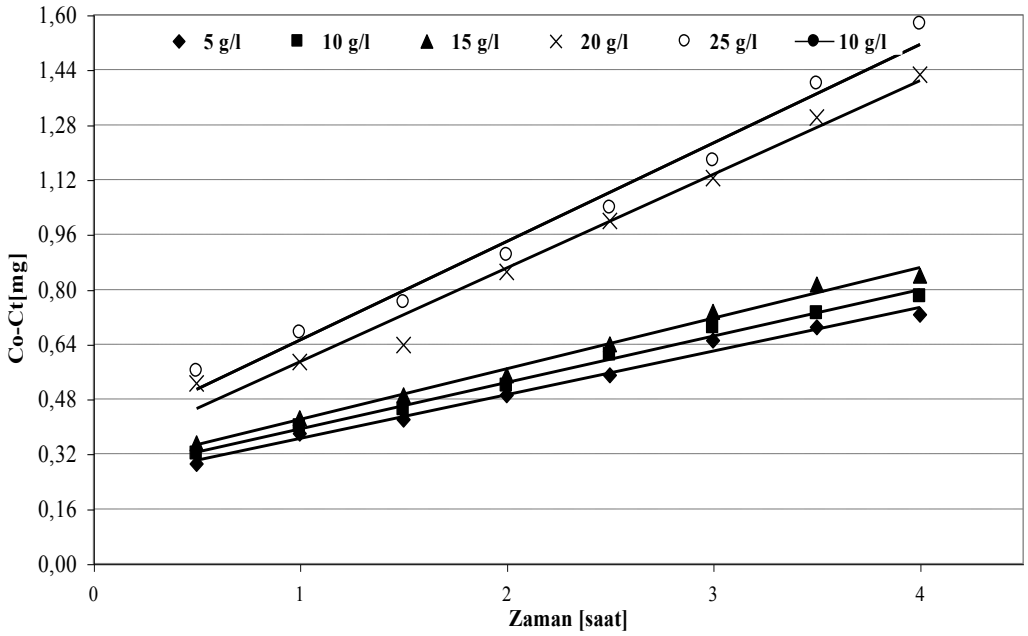


Şekil 5.28 Tiyoüre Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [10 g/l HCl, 1000 dev/dak, Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]



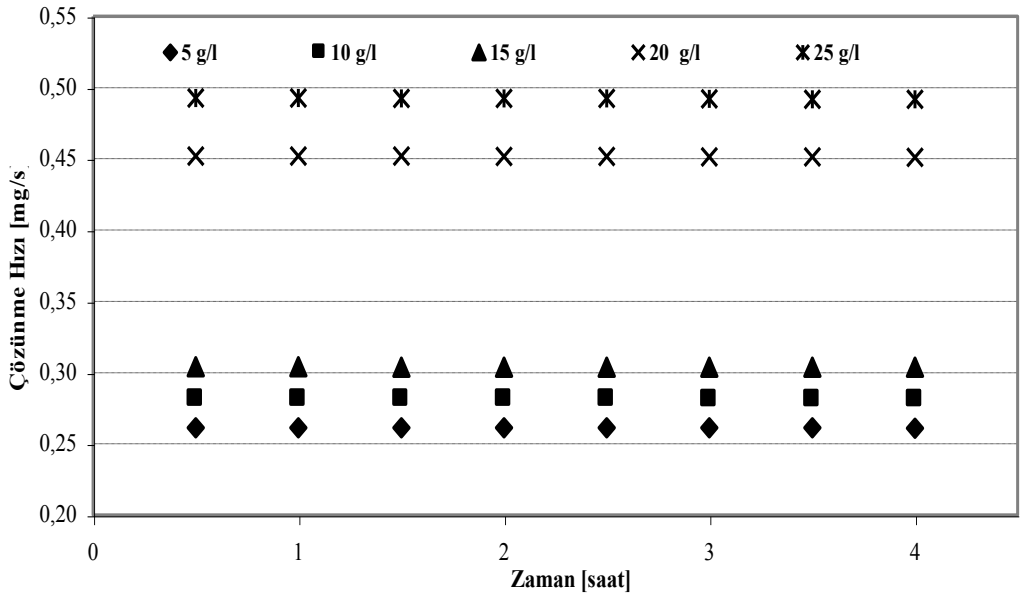
Şekil 5.29 Tiyoüre Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [10 g/l HCl, 1000 dev/dak, Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

2 numaralı formüle bağlı olarak yapılan hesaplamalar sonunda farklı HCl konsantrasyonlarının tiyoüreli sistemlerde altın çözünürlüğüne olan etkisinin incelendiği deney serisinde çözünme reaksiyonuna ait reaksiyon sabiti k=0,0007 bulunmuştur. Tüm farklı karıştırma hızları için çizilen (Co-Ct)-t grafiği aşağıdadır.



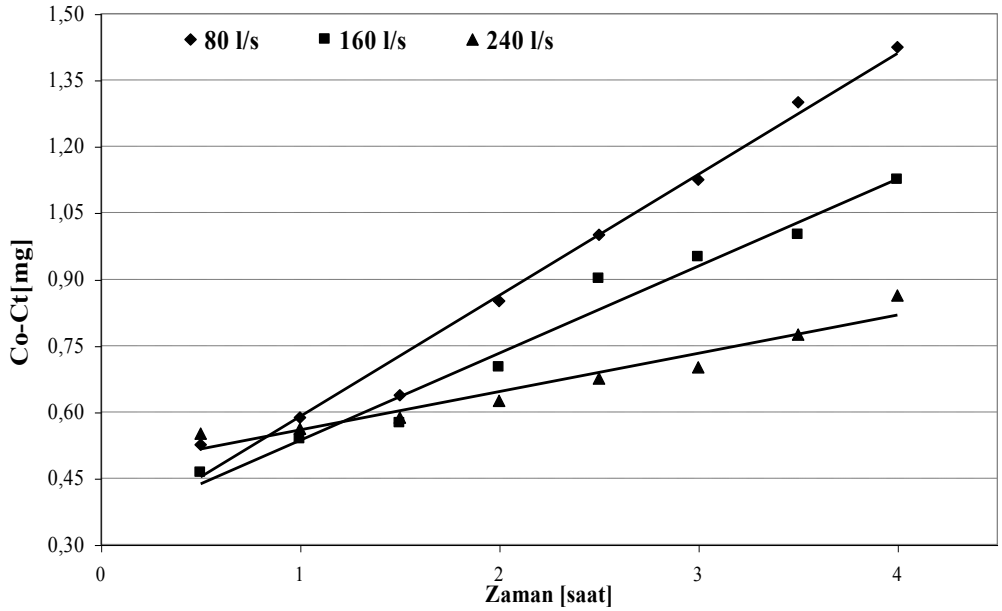
Şekil 5.30 HCl Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [7.5 g/l Tiyoüre, 1000 dev/dak, Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

3 numaralı formül yardımı ile tüm farklı HCl konsantrasyonları için reaksiyon hızları bulunmuş ve aşağıdaki grafikde belirtilmiştir.



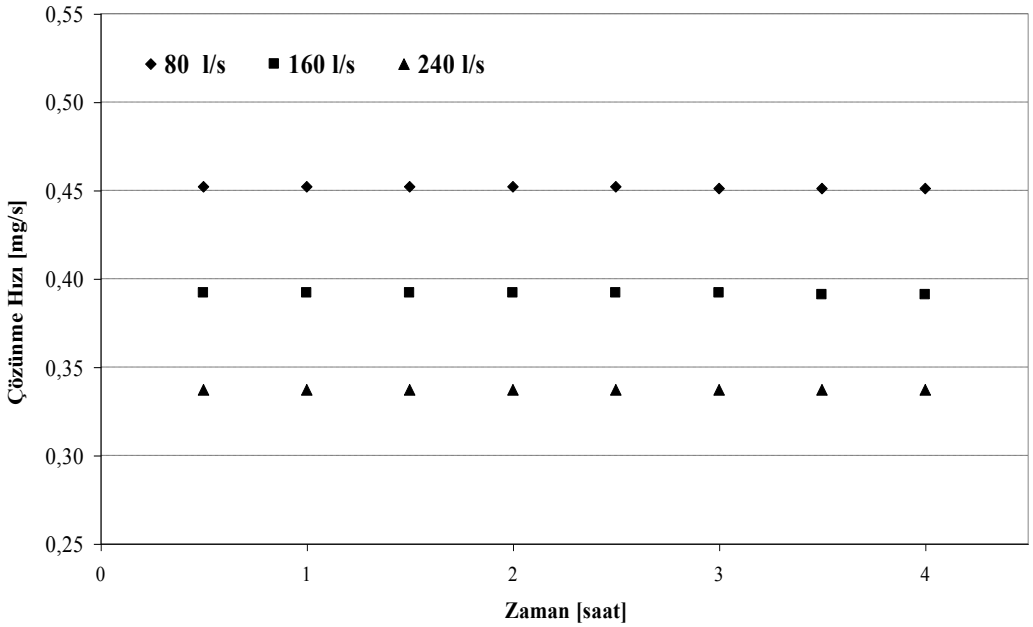
Şekil 5.31 HCl Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [7.5 g/l Tiyoüre, 1000 dev/dak, Üflenen Hava Debisi 80 l/s, Oda Sıcaklığı]

Formüle uyarınca k değeri farklı debideki hava üfleme reaksiyonları için k = 0,0008 bulunmuştur. Farklı karıştırma hızları için çizilen (Co-Ct)-t grafiği aşağıdadır



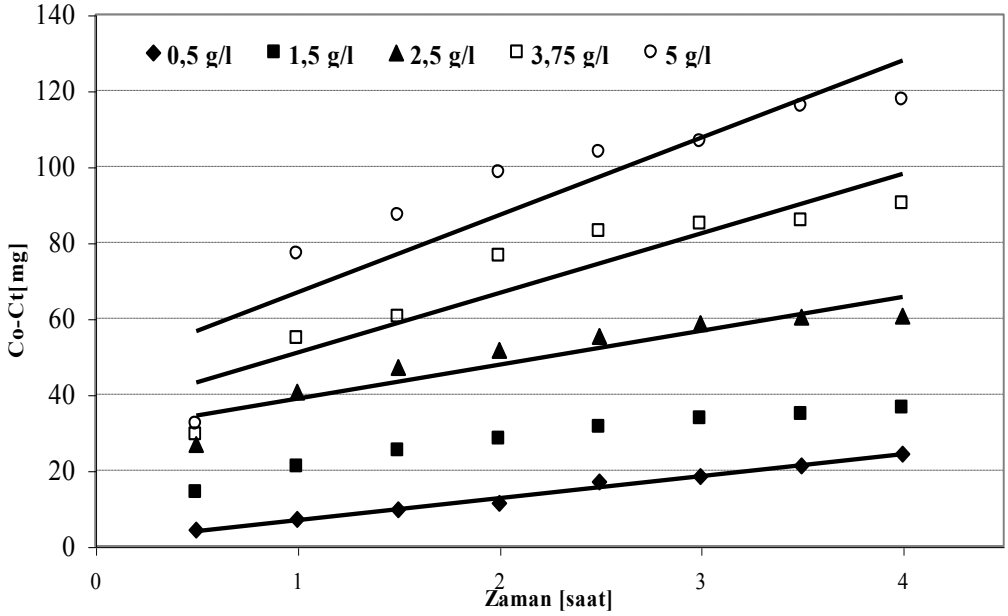
Şekil 5.32 Üflenen Hava Debisinin Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl, Oda Sıcaklığı, 1000 dev/dak, 7.5 g/l Tiyoüre]

3 numaralı hız formülü yardımı ile tüm farklı HCl konsantrasyonları için reaksiyon hızları bulunmuş ve aşağıdaki grafikde belirtilmiştir.



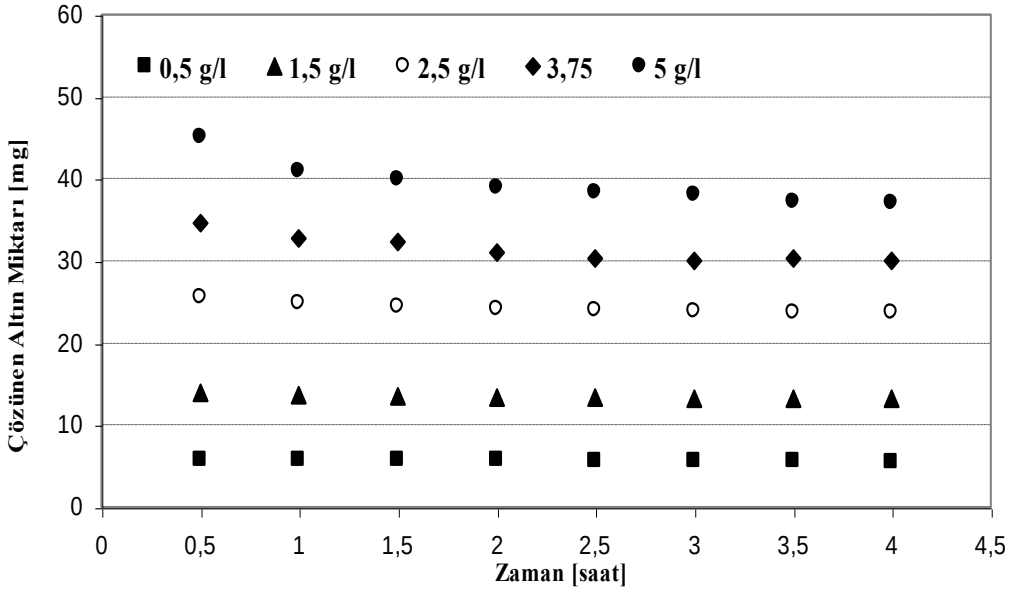
Şekil 5.33 Üflenen Hava Debisinin Tiyoüreli Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl; Oda Sıcaklığı; 1000 dev/dak, 7.5 g/l Tiyoüre]

2 numaralı formül uyarınca k değeri farklı miktarlardaki demir sülfat reaksiyonları için k = 0,053 bulunmuştur. Tüm karıştırma hızları için çizilen (Co-Ct)-t grafiği aşağıdadır.



Şekil 5.34 Demir Sülfat Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altın Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20g/l HCl, 1000 dev/dak, Oda Sıcaklığı, 7,5 g/l Tiyoüre]

Hız formülü tüm farklı demir sülfat konsantrasyonları için uygulanmış, reaksiyon hızları bulunmuş ve aşağıdaki grafikte belirtilmiştir.



Şekil 5.35 Farklı Demir Sülfat Konsantrasyonunun Tiyoüreli Sistemlerde Altının Çözünme Hızına Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20g/l HCl, 1000 dev/dak, Oda Sıcaklığı, 7,5 g/l Tiyoüre]

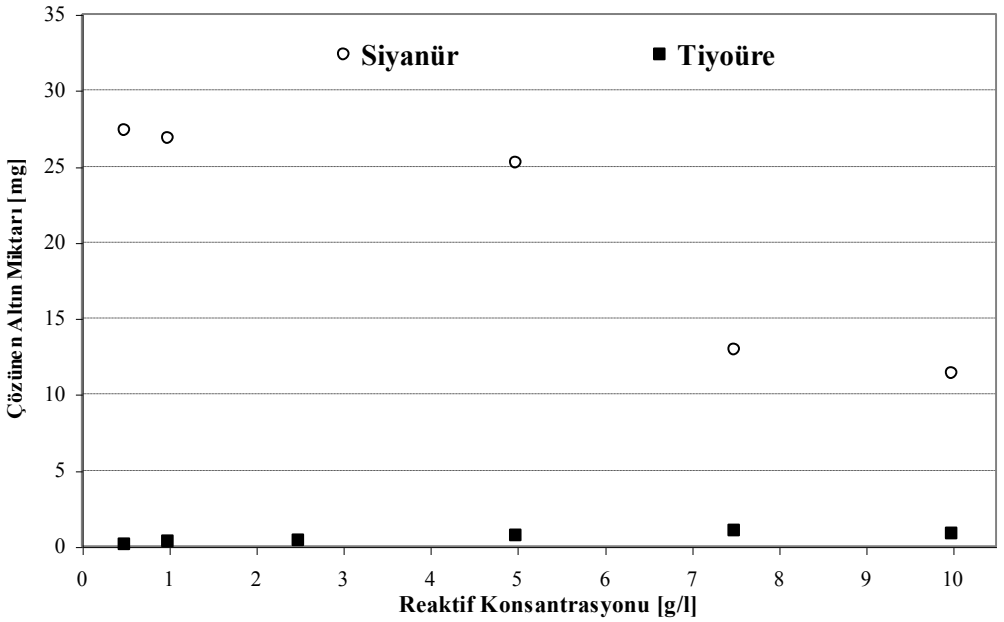
5.3 Siyanür ve Tiyoüre Deneylerinin Karşılaştırılması

Altın kazanımına yönelik uygulanan ilk yöntem olan ve bu tez çalışmasında da detaylı olarak incelenen siyanür ve tiyoüreli üretim yöntemleri birbirlerine göre çeşitli avantaj ve dezavantajlar içermektedir. Siyanür ile altın üretiminde alkali çözeltiler kullanılırken (pH değeri 10,5-11 arasındadır.) tiyoüre ile altın üretimi asidik çözeltilerde gerçekleştirilir (pH değeri 1-2 arasındadır) [17-19,21]. Siyanürle üretim esnasında çözeltide anyonik siyanokompleksler meydana gelirken tiyoüre çözeltilerinde katyonik çözeltiler meydana gelir [13,15,17,19,20]. Siyanür tiyoüreye göre çok fazla toksik özelliğe sahiptir. Sağlık ve çevresel etkileri göz önüne alındığında tiyoüre direkt temasda kanser riski taşımasına rağmen çok daha güvenlidir [13,15,17-21]. Tiyoüre siyanüre göre daha selektifdir ve daha hızlı çözünme kinetiğine sahiptir [13,15,21]. Tiyoürenin siyanüre göre en büyük dezavantajı ise yüksek maliyetli oluşudur [13,21].

Bütün bu bilgiler ışığında her deney serisi için elde edilmiş olan en ideal koşulları inceleyelim:

Öncelikle deneylerde kullanılan reaktif konsantrasyonunun etkisini inceleyelim. Siyanürlü altın çözündürme deneylerinde çalışılan siyanür konsantrasyonları 0,5-1-5-7,5-10 g/l'dir. Tiyoüre deneylerindeki çalışılan tiyoüre konsantrasyonları ise 0,5-1-2,5-5-7,5-10 g/l'dir. Bu konsantrasyonlarda yapılan deneylere ait şartlar ise siyanür deneyi için : 400 dev/dak karıştırma hızı, T= oda sıcaklığı, pH değeri 11'dir. Tiyoüre deneylerine ait şartlar : 10 g/l HCl, Üflenen Hava Debisi 80 l/s, T= Oda Sıcaklığıdır. Aşağıdaki grafikde her reaktifle yapılan deney serileri içerisinde en ideal reajen konsantrasyonuna ait çözünme miktarları verilmiştir.

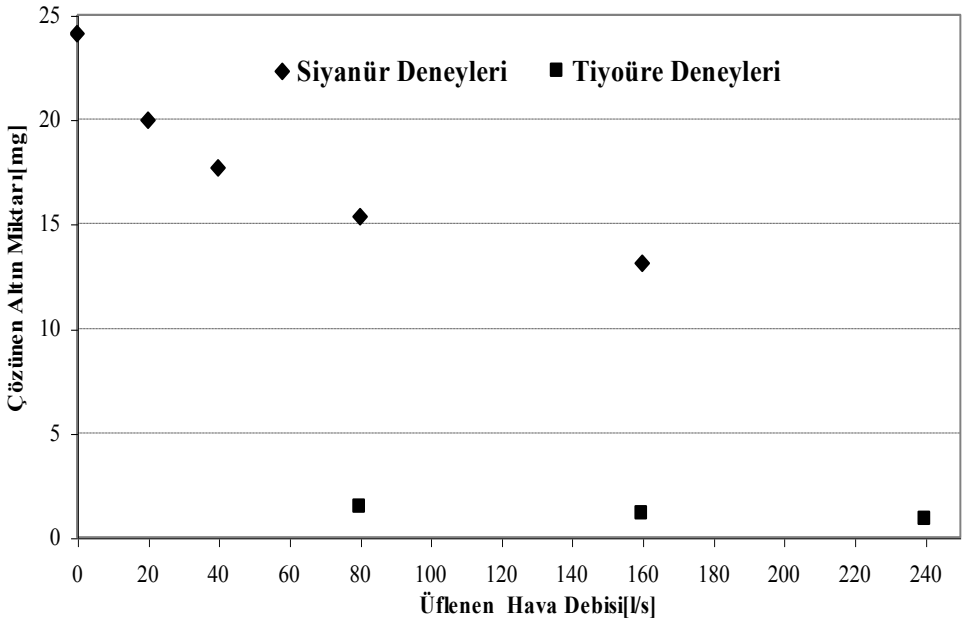
Grafikden de görüldüğü üzere az önce belirtilen deney şartlarında siyanür tiyoüreye göre çok daha fazla altın çözünmesi sağlamıştır. Siyanür deneylerinde optimum altın çözünümü 0,5 g/l'lik siyanür konsantrasyonunda gerçekleşmiştir. Tiyoüre içinse optimum çözünümü 7,5 g/l'lik tiyoüre konsantrasyonunda gerçekleşmiştir.



Şekil 5.36 Farklı Reaktif Türü Ve Konsantrasyonlarındaki Altın Çözünürlüğü

Ancak bu çözünüm oranları liç işlemi için kullanılan oksitleyici türü ve miktarına bağlı olarak göre büyük farklar göstermektedir. Örneğin oksitleyici olarak havanın kullanıldığı deneylerde görülmüştür ki her iki deney türündede artan hava üfleme debisi ile altın çözünürlüğü düşmektedir. 1 g/l'lık siyanür konsantrasyonu, 800 dev/dak'lik karıştırma hızı ve pH değeri 11 olan oda sıcaklığındaki siyanür çözeltisi ve 20 g/l HCl konsantrasyonu, 1000 dev/dak'lık karıştırma hızı, 7.5 g/l'lik tiyoüre

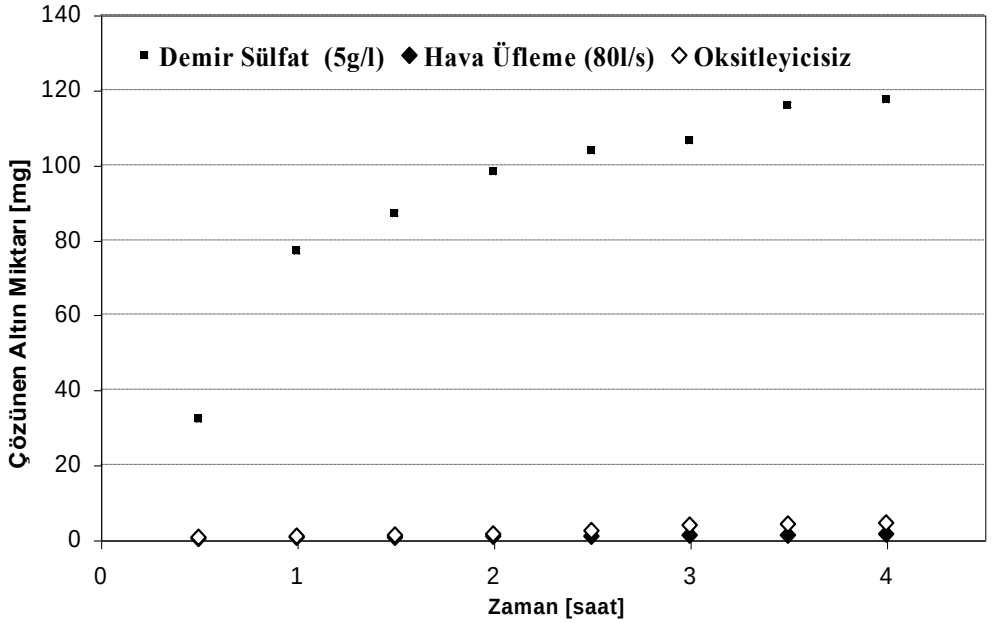
konsantrasyonuna sahip ve oda sıcaklığındaki tiyoüre çözeltilerinde artan hava üfleme debisi ile meydana gelen altın çözünürlüğü aşağıdaki grafikde görülmektedir.



Şekil 5.37 Farklı Hava Üfleme Debileri Karşısında Siyanür ve Tiyoüre Deneylerindeki Altın Çözünürlüğü

Siyanür liçine ilişkin yapılan deneylerde en yüksek verim sisteme herhangi bir ilave yapılmaksızın elde edilirken sisteme ilave edilen ve arttırılan miktarlardaki hava üfleme debisi altın çözünürlüğünü düşürmüştür. Tiyoüre liçinde en yüksek altın çözünürlüğü 80 l/s 'lik hava üfleme debisi ile elde edilmiştir.

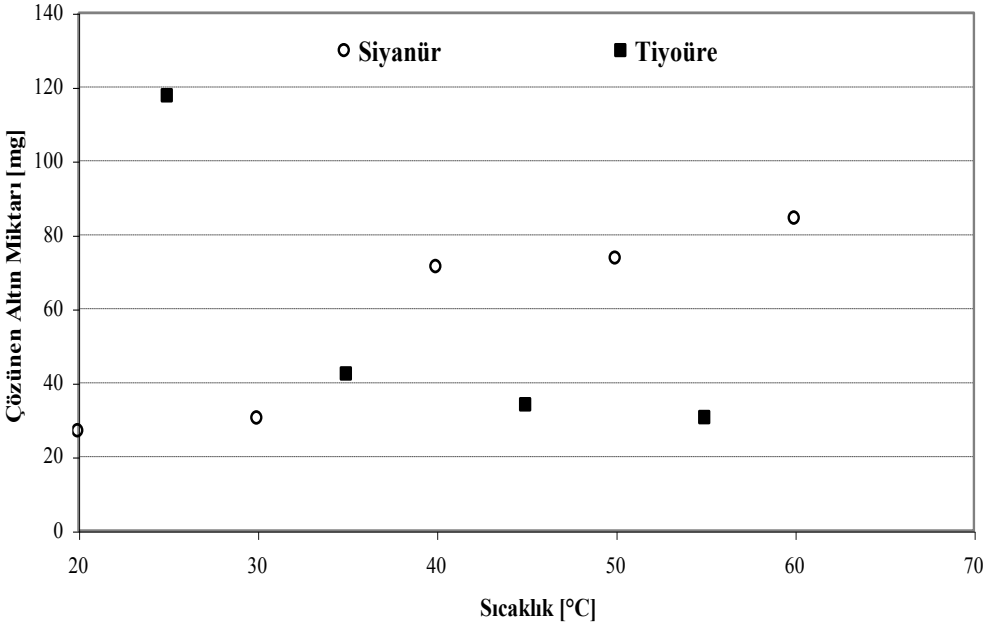
Tiyoüre deneylerinde ise oksitleyici olarak hava yerine artan konsantrasyonlarda kullanılan demir sülfat altın çözünürlüğünü çok büyük ölçüde arttırmıştır. Aşağıdaki grafikden de bu değişim görülmektedir.



Şekil 5.38 Farklı Oksitleyici Türlerinin Tiyoüreli Sistemlerde Altının Çözünürlüğüne Etkisinin Zamana Bağlı Değişimi [20 g/l HCl, Oda Sıcaklığı, 1000 dev/dak, 7.5 g/l Tiyoüre]

Değişen sıcaklıklardaki çözünmelere ilişkin bir değerlendirme yapacak olursak karşımıza bu sefer 2 farklı şekilde davranan deney sistemleri çıkmaktadır. Aşağıdaki grafikden daha da net görüleceği üzere tiyoüre çözeltisinin artan sıcaklıkla beraber altın çözünürlüğü düşmekte iken siyanür çözeltisinde artmaktadır. Bu deneyler esnasındaki deney şartları siyanür deneyleri için pH değeri 11, 400 dev/dak'lık karıştırma hızı ve 1 g/l'lik siyanür konsantrasyonu iken tiyoüre deneyleri için şartlar 20g/l'lik HCl konsantrasyonu, 1000 dev/dak'lık karıştırma hızı ve 3.75 g/l'lik $FeSO_4$ konsantrasyonudur.

Artan sıcaklıkla beraber siyanür çözeltisinde artan oksijen ve altın çözünürlüğünü arttırmakta iken artan sıcaklık tiyoürenin yapısını bozmakta ve meydana gelen tiyoraurat bileşiği parçalanmaktadır.



Şekil 5.39 Farklı Sıcaklıklarda Siyanür ve Tiyoüre Deneylerindeki Altın Çözünürlüğü

SONUÇLAR

Altının siyanürlü ortamdaki çözünme davranışının incelenmesinin gerçekleştirildiği ve bu ortam için optimum çözümlendirme koşullarının arandığı deney serisinde optimum karıştırma hızı 1000 dev/dak bulunmuş, bu deney serisine ait reaksiyon sabiti k=0,023 ve çözünme hızı yaklaşık 5,5 mg/s olarak tespit edilmiştir. Optimum siyanür konsantrasyonu 1 g/l olarak bulunmuş, bu deney serisine ait reaksiyon sabiti k=0,01 ve çözünme hızı yaklaşık 5 mg/s olarak tespit edilmiştir. Optimum sıcaklık 60 °C olarak bulunmuş, bu sıcaklık için reaksiyon sabiti k=0,0972 ve çözünme hızı 17,792 mg/s olarak tespit edilmiştir. Sistemin aktivasyon enerjisi Ea=16363,86 kalori olarak bulunmuştur.

Altının tiyoüreli ortamdaki çözünme davranışının incelenmesinin gerçekleştirildiği ve bu ortam için optimum çözümlendirme koşullarının arandığı deney serisinde optimum tiyoüre konsantrasyonu 7,5 g/l olarak bulunmuş bu deney serisine ait reaksiyon sabiti k=0,00029 ve çözünme hızı yaklaşık 0,30 mg/s olarak tespit edilmiştir. Optimum HCl konsantrasyonu 20 g/l olarak bulunmuş, bu deney serisine ait reaksiyon sabiti k=0,0007 ve çözünme hızı 0,5 mg/s olarak tespit edilmiştir. Optimum demir sülfat konsantrasyonunun arandığı deney serisinde optimum demir sülfat konsantrasyonu 5 g/l olarak bulunmuş, bu deney serisine ait reaksiyon sabiti k=0,053 ve çözünme hızı yaklaşık olarak 39 mg/s olarak tespit edilmiştir. Optimum sıcaklık 25 °C olarak bulunmuş, bu sıcaklık için reaksiyon sabiti k=0,0944 ve çözünme hızı yaklaşık olarak 39 mg/s olarak tespit edilmiştir. Sistemin aktivasyon enerjisi Ea=-9341,235 kalori olarak bulunmuştur.

KAYNAKLAR

[1] **Yannopoulos, J.C.,** 1991, The Extractive Metallurgy Of Gold, Van Nostrand Reinhold, New York

[2] **Özenbaş,M.** 1993 Çağlar boyunca altın, Metalurji Dergisi, **87**, 6-12

[3] **Arslan, F., Yüce, E.,** Türkiye'de Altın Ve Çevre, Metal Dünyası Dergisi, **24**, 27-31.

[4] **Saygıner, K.,** 1993, Altın ile İlgili Genel Bilgiler ve Altında Standardizasyon, Metalurji Dergisi, **87,** 13-19.

[5] **Emre, M.,** 2000. Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek LisansTezi , İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[6] **Arslan, F., Yüce, E.,** 1995, Türkiye'de Altın ve Çevre, Metalurji Dergisi, **24**, 27-32.

[7] **Kondos, P.D.,Wesley, F.Griffith,** 1996, The Use Of Oxygen In Gold Cyanidation, Canadian Metallurgy Quartely, **35,** 39-45.

[8] **Wang, X., Forssberg, K.S.E.,** 1990, The Chemistry Of Cyanide-Metal Complexes In Relation To Hydrometallurgical Processes Of Precious Metals, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, **6**, 81-125

[9] **Yeğin, M.,** 1997, Altının Ekstraktif Metalurjisi, Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi

[10] **Torma, A.E., Wadsworth, M., I.H.Gundiler** 1988, Precious Metal Industries And The Role Of Cyanide, Proceedings of a Symposium on Precious and Rare Metal Technologies, Albuquerque, U.S.A., April 6-8, 3-15

[11] **C.E.Elmore, R.J.Brison,C.W.Kenney,** 295-307, New Technology For More Efficient Cyanidation Of Gold Ores, *The Proceedings Of The International Symposium On Gold Metallurgy.*

[12] **A.E.Torma, I.H.Gundiler, S.Girardi, J.Anfruns, G.Fuentes,** 1988, Pressure Cyanidation Of Gold Ores, *Proceedings of a Symposium on Precious and Rare Metal Technologies, A*lbuquerque, U.S.A., April 6-8, 183-191

[13] **Yüce, E.,** 1995. Altın gümüş içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[14] **N.Gönen,** 2003, Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions, *Hydrometallurgy*, **69**,169-176

[15] **D.S.R.Murthy,Vinod Kumar, K.V.Rao,** 2002, Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold ore through phyisical benefication and thiourea leaching, Hydrometallurgy , **2106**, 1-6

[16] **Açma, E.,Arslan,F.,Wuth,W.,** 1993, Silver extraction from are refractory type ore by thiourea leaching, *Hydrometallurgy* **34,** 263-274

[17] **Arslan, F.,Arslan, C., Açma., E.,** 1993, Altın ve Gümüş Ekstraksiyonunda Siyanür Liçine Alternatif Porsesler, Metalurji Dergisi, **85**, 57-66

[18] **Raudsepp,R., Allgood, R., Dowson Bacon**, 1987, Thiourea Leaching of a continuous pilot plant, Proceedings of the International Symposium on Gold metallurgy, Jameston, California,A.B.D., 23-26 Ağustos

[19] **S.Orgül, Ü.Atalay,** 2002, Reaction Chemistry of gold leaching in thiourea solution for a Turkish gold ore, Hydrometallurgy, **67**, 71-77

[20] **Tun, Z., Ling,Z.,** 1988, Some Properties of Acidic Thiourea Proceedings of the first international conference on hydrometallurgy 1988 (ıchm88)

[21] **S.Ubaldini, P.Fornari, R.Massidda, C.Abbruzzese,** 1998, An innovative

thiourea gold leaching process, Hydrometallurgy, **48**, 113-124

[22] **J.Li, J.D.Miller,** 2002, Reaction Chemistry for gold dissolution in acidic thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant, Hydrometallurgy, **63,** 215-223

[23] **C.R.Zegerra, J.C.Huyhua and I.H.Gundiler,** Thiourea Leaching of Manganiferous Gold,Silver Ores,

[24] **G.Deschenes,E.Ghali,** 1998, Leaching of gold from a chalcopyrite concentrate by thiourea, Hydrometallurgy, **20,** 179-202

[25] **Küçükgirgin, E.,** 2000, Altın ekstraksiyonu ve alaşımları, Lisans Tezi, İ.T.Ü.Kimya-Metalurji Fakültesi

[26] **O.Jara J, A.Buster A.,** 1992, Effect Of Oxygen On Gold Cyanidation, Laboratory Results, Hydrometallurgy, **30**, 195-210

[27] **Arslan F., Özdamar D., Dinçer H., Gürkan V**., 1999, Artvin,Cerattepe Yöresi Altın Ve Gümüş İçeren Cevherlerin Siyanür ile Çözümlendirilmesi, Metalurji Dergisi, **122**. Sayı

[28] **Law H.H.;** 1982; A New Process for Making Gold Cyanide From Gold Particles; Precious Metals 1982; 169-182

[29] **Guzman L.; Segerra M.; Chimenos J.M.; Fernandez M.A.; Espiell F.;** Gold Cyanidation using hydrogen peroxide; Hydrometallurgy; **52**; 21-35

[30] **Aydın S**, 1999, Metalurji Kinetiği Ders Notları, Kimya Metalurji Fakültesi,

EK A

Siyanürlü Deney Serilerinde Kullanılan Numunelerdeki Deney Esnasındaki Ağırlık Değişimi				
Karıştırma Hızı Deneyleri				
Zaman [Saat]	**400 dev/dak Co=315 [mg]**	**600 dev/dak Co=237 [mg]**	**800 dev/dak Co=273 [mg]**	**1000 dev/dak Co=258 [mg]**
0,5	311,26	233,78	268,99	255,26
1	309,81	231,49	267,08	252,43
1,5	307,53	229,46	264,36	249,34
2	304,59	225,89	261,28	245,90
3	298,20	220,65	254,70	240,28
4	297,20	215,85	249,55	234,80
5	294,06	211,66	244,91	229,16
6	288,23	207,63	241,26	223,53

Siyanür Konsantrasyonu Deneyleri					
Zaman [Saat]	**0,5 g/l Co=462 [mg]**	**1 g/l Co=315 [mg]**	**5 g/l Co=435 [mg]**	**7,5 g/l Co=373 [mg]**	**10 g/l Co=299 [mg]**
0,5	457,51	311,97	431,83	371,70	297,80
1	453,04	309,81	429,65	370,42	296,63
1,5	452,26	307,53	427,05	369,16	295,22
2	449,92	304,59	426,11	368,15	294,29
3	446,59	298,20	422,16	366,39	293,01
4	439,65	297,20	417,98	364,10	290,60
5	437,90	294,06	409,45	361,84	288,39
6	434,67	288,23	405,10	360,09	287,05

Hava Üfleme Deneyleri					
Zaman [Saat]	**0 l/s Co=258 [mg]**	**20 l/s Co=229 [mg]**	**40 l/s Co=210 [mg]**	**80 l/s Co=297 [mg]**	**160 l/s Co=275 [mg]**
0,5	311,97	225,70	208,21	295,53	268,15
1	309,81	223,99	205,99	294,14	266,19
1,5	307,53	221,21	204,49	292,85	264,14
2	304,59	217,99	202,00	291,20	262,99
3	298,20	213,99	199,29	288,82	261,45
4	297,20	210,51	196,69	286,89	258,79

Sıcaklık Deneyleri					
Zaman [Saat]	**20 °C Co=258 [mg]**	**30 °C Co=326 [mg]**	**40 °C Co=412 [mg]**	**50 °C Co=384 [mg]**	**60 °C Co=249 [mg]**
0,5	255,26	320,99	406,31	376,88	243,69
1	252,43	315,56	401,46	372,22	239,02
1,5	249,34	312,01	398,59	366,77	234,12
2	245,90	309,01	392,73	360,89	228,58
3	240,28	295,49	383,17	348,30	215,42
4	234,80	287,91	374,35	335,28	154,06
5	229,16	276,56	362,42	315,00	84,57
6	223,53	260,48	344,49	276,12	64,33

EK B

Tiyoüreli Deney Serilerinde Kullanılan Numunelerdeki Deney Esnasındaki Ağırlık Değişimi					
HCl Konsantrasyonu Deneyleri					
Zaman [Saat]	**5 g/l Co=504 [mg]**	**10 g/l Co=504 [mg]**	**15 g/l Co=515 [mg]**	**20 g/l Co=486 [mg]**	**25 g/l Co=531 [mg]**
0,5	503,75	503,75	530,55	485,67	530,44
1	503,62	503,60	530,39	485,52	530,32
1,5	503,58	503,55	514,51	485,36	530,24
2	503,51	503,48	514,45	485,15	530,10
2,5	503,45	503,39	514,36	485,00	529,96
3	503,35	503,31	514,26	484,87	529,82
3,5	503,31	503,27	514,19	484,70	529,60
4	503,27	503,22	514,16	484,57	529,42

Tiyoüre Konsantrasyonu Deneyleri						
Zaman [Saat]	**0,5 g/l Co=556 [mg]**	**1 g/l Co=556 [mg]**	**2,5 g/l Co=490 [mg]**	**5 g/l Co=524 [mg]**	**7,5 g/l Co=504 [mg]**	**10 g/l Co=507 [mg]**
0,5	555,97	555,91	489,90	523,87	503,67	506,79
1	555,96	555,86	489,88	523,83	503,62	506,67
1,5	555,95	555,85	489,83	523,77	503,55	506,59
2	555,95	555,84	489,81	523,72	503,48	506,52
3	555,94	555,81	489,77	523,63	503,32	506,44
4	555,93	555,79	489,74	523,51	503,25	506,39
5	555,92	555,76	489,71	523,44	503,14	506,29
6	555,91	555,71	489,69	523,34	503,01	506,20

Hava Üfleme Deneyleri				
Zaman [Saat]	**0 l/s Co=504 [mg]**	**80 l/s Co=486 [mg]**	**160 l/s Co=470 [mg]**	**240 l/s Co=483 [mg]**
0,5	503,67	485,68	469,80	482,65
1	503,62	485,52	469,60	482,52
1,5	503,55	485,36	469,40	482,43
2	503,48	485,15	469,30	482,37
2,5	503,32	485,00	469,10	482,32
3	503,25	484,87	469,05	482,30
3,5	503,14	484,70	469,00	482,22
4	503,01	484,57	468,87	482,14

Demir Sülfat Konsantrasyonu Deneyleri					
Zaman [Saat]	**0,5 g/l Co=486 [mg]**	**1,5 g/l Co=466 [mg]**	**2,5 g/l Co=489 [mg]**	**3,75 g/l Co=479 [mg]**	**5 g/l Co=510 [mg]**
0,5	481,91	452,04	468,81	449,70	477,79
1	478,92	445,27	448,57	424,21	433,00
1,5	476,32	441,05	441,99	418,79	423,00
2	474,71	437,77	437,41	402,62	411,75
2,5	469,09	434,60	433,70	393,37	406,25
3	466,01	432,46	430,44	388,75	403,50
3,5	464,11	431,24	428,69	393,37	394,12
4	461,09	429,69	428,31	388,75	392,62

Sıcaklık Deneyleri				
Zaman [Saat]	**25 °C Co=510 [mg]**	**35 °C Co=536 [mg]**	**45 °C Co=483 [mg]**	**55 °C Co=492 [mg]**
0,5	477,79	490,16	443,27	456,10
1	433,00	485,41	441,60	454,61
1,5	423,00	485,99	442,10	454,79
2	411,75	487,30	444,02	455,20
2,5	406,25	488,80	444,95	456,06
3	403,50	490,26	445,77	457,71
3,5	394,12	491,07	446,80	458,94
4	392,62	493,89	449,17	461,69

ÖZGEÇMİŞ

Murat Altıntepe 1976 yılında İstnabul'da doğdu.İlköğrenimi Beşiktaş İlköğretim Okulunda tamamladı. 1983 yılında orta ve lise öğrenimin göreceği Özel Yıldız Koleji' nde eğitimine başladı .Eğitimine 1994 yılında İ.T.Ü. Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji Mühendisliği Bölümünde devam etti, Şubat 1999 yılında buradan mezun olan ve Metalurji Mühendisi ünvanı alan Murat Altıntepe aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi Programında Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.