

T. C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ANOT ÇAMURUNDAN DEĞERLİ ELEMENTLERİN KAZANILMASI

PİŞLENDİ

DOKTORA TEZİ

DİCLE ÜNİVERSİTESİ	
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ	
0037350	
546/YAV	
1991	

ÖMER YAVUZ

DIYARBAKIR - 1991

ANOT ÇAMURUNDAN DEĞERLİ ELEMENTLERİN KAZANILMASI

S U N U Ő

Bu alıŐma Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü denetiminde Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Analitik Kimya Anabilim Dalında Doç. Dr. Recep Ziyadanoğulları'nın danışmanlığında AraŐtırma Görevlisi Ömer Yavuz tarafından yapılmış ve Doktora Tezi olarak sunulmuŐtur.

Mayıs 1991

T E Ő E K K Ü R

Doktora çalışmalarım sırasında her konuda yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç. Dr. Recep Ziyadanoğulları'na teőekkür ve Őükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım için gerekli koşulları sağlayan ve yardımlarını esirgemeyen tüm arkadaşlarıma da teőekkür ederim.

Araştırma Görevlisi Ömer Yavuz

ÖNSÖZ

Ülkemizde çeşitli fabrikalarda (Rabak, Sarkuysan, Kırıkkale Piriç Fabrikası ve Hacılar Elektronik Sanayi), üretilen anot çamuru küçümsemeyecek düzeydedir. Bu nedenle anot çamurunun ülkemizde değerlendirilmesi ülke ekonomisine katkıda bulunacaktır. Özellikle modern endüstrinin önemli ham maddesini oluşturan selenyum ve tellürün, bunların yanında da kıymetli elementlerden altın ve gümüşün kazanılması anot çamurunun önemini bir kat daha artırmaktadır. Ayrıca anot çamurunda üretilen blister bakırın bileşimine bağlı olarak Ni, Pb, Sn, Bi, As, Sb ve platin grubu elementleri de içermektedir.

Ülkemizde üretilen blister bakırların içinde platin grubu elementler bulunmamaktadır. Ancak Sn, Bi, Pb, As ve Sb gibi elementler de bulunmaktadır. Bundan dolayı anot çamurunun değerlendirilmesinde yan ürün olarak bu elementlerin kazanılması da düşünülebilir.

Bu çalışmada anot çamurundan bakır, selenyum, tellür, gümüş ve altın kazanılması amaçlanmıştır. Araştırmanın birinci basamağında daha önce koşulları belirlenmiş otoklav ortamında bakır çözeltiye alınmış ve bu esnada elementel hale dönüşerek artıktaki kalan selenyum ve tellür Na_2SO_3 ve Na_2S çözeltileri ile özütlenerek çözeltiye alınmışlardır. Ancak selenyum ve tellür çözeltiye alınmadan önce altın ve gümüşün tiyoüre çözeltisi ile özütlenmesinde uygun koşullar saptanamadığından bu elementlerin kazanılması için selenyum ve tellür özütlemesi sonucu geriye kalan artık üzerinde çalışmalar sürdürülmüş tür. Gümüşün yüksek verimle çözeltiye alınması ve uygun otoklav koşullarında, altının da en son artıktan tiyoüre özütlemesi ile kazanıldığı saptanmıştır.

İ Ç İ N D E K İ L E R

	Sayfa No
BÖLÜM 1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Altın ve Gümüşün Tarihçesi	1
1.2. Altın ve Gümüşün Bulunuşu	3
1.3. Türkiye'deki Altın Yatakları.....	5
1.3.1. Birincil Oluşumlu Altın Cevherleşmeleri.....	5
1.3.2. İkincil Oluşumlu Altın Cevherleşmeleri.....	6
1.4. Altın ve Gümüşün Elde Edilme Yöntemleri	9
1.4.1. Yoğunluk Konsantrasyonu.....	9
1.4.2. Amalgamasyon.....	10
1.4.3. Flotasyon.....	10
1.4.4. Pirometalürjik Yöntemler	10
1.4.5. Hidrometalürjik Yöntemler	11
1.4.5.1. Siyanür Özütlemesi	11
1.4.5.2. Ajitasyon Özütlemesi	12
1.4.5.3. Yığın Özütlemesi	13
1.4.5.3. Tiyöüre Özütlemesi	14
1.4.6. Kombine Yöntemler	23
BÖLÜM 2. ANOT ÇAMURLARININ İŞLENMESİ	24
2.1. Sülfatlayıcı Kavurma	25
2.2. Yükseltgeyici Kavurma	29
2.3. Soda Kavurması	30
2.4. Oksijen Varlığında H ₂ SO ₄ Özütleme	35
2.5. Bazik Ortamda Yapılan Özütleme	35
BÖLÜM 3. DENEL KISIM	38
3.1. Materyal ve Yöntem	38
3.2. Deneyleler	44

SONUÇ VE TARTIŞMA	86
KAYNAKLAR	88

BÖLÜM 1

GENEL BİLGİLER

1.1. Altın ve Gümüşün Tarihçesi

Metallerin keşfi ve ilk kullanımı yüksek Mısır, Babil, Pers, Hint ve Çin kültürlerinde ilk kentlerin kurulması zamanına rastlar. İnsanlar tarafından kullanılan ilk metaller muhtemelen altın, bakır ve gümüşdür. Altının ilk olmasının nedeni parlak sarı renkte, çekici, doğada elementel halde bulunması ve dövülebilir olmasından dolayıdır. Bakırın oldukça geniş bir dağılımı olduğundan altından sonra kullanılmaya başlanılmıştır. Gümüş ise bakır ve altına göre daha az dağılım gösterdiğinden ve özellikle de sülfür halinde bulunduğu için en son olarak kullanılmaya başlanılmıştır.

Altın hakkında bilinen en eski bilgiler, M.Ö. 3400 yıllarında Mısır'ın Hanedanlar döneminden önce çakmaktaşıdan yapılmış altın kabzalı bıçaklar ve kapakları altından yapılmış taş küplerin bulunmasıyla ortaya çıkmıştır. Bu bilgiler, Mısır Piramitleri'nden eskidir ve altının, altın ihtiva eden alüvyonlu maddelerin dövülmesiyle elde edildiğini belirtmektedir. O zamanlar altının eritilmesi bilinmiyordu. Eritme olayı, eski Mısır mücevherlerinde beyaz platin beneklerinin bulunmasıyla başlamış ve M.Ö. 3000 yıllarına doğru başarılmış ve yaklaşık M.Ö. 2400 yıllarında altın damarlarının işlenmesi Mısır'lılar tarafından gerçekleştirilmiştir(1). Altın arıtımı için altın cevheri değirmenlerde öğütülüp suyla yıkanıyor ve orta saflıkta toz altın elde ediliyordu. Daha sonra içine belirli oranlarda kurşun, tuz, kalay ve arpa kepeği konuyor ve karışım kil potalarda 5 gün ısıtılıyordu. Bu yöntem, altın arıtımının bilinen en eski yöntemi idi(2).

Mısır'da az miktarda alüvyonlu altın bulunuyordu. Mısır'lılar tarafından kullanılan altının çoğu M.Ö. 3000 yıllarından sonra eskiden Nubia olarak bilinen Kuzey Sudan'dan da getiriliyordu(1).

M.Ö. 1200 yıllarında, Fenikeliler Akdeniz'i kontrolleri altına almışlar ve bir çok ticaret merkezi kurarak altın ticareti yapmışlardır. M.Ö. 600 yıllarında, Persler'in Fenikeliler'in başkenti olan Tyre şehrini almalarına kadar başarılı bir şekilde altın ticaretine devam etmişlerdir. Altın Nubia'dan başka Thrace'den, Thrace'ye yakın bir ada olan Thasos'dan, Frigya'dan ve Kral Solomon'un hazinelerinden sağlanmıştır. Bu bulunan altının çoğu alüvyonlu altındı ve alüvyonlu maddelerin yıkanması sonucu düşük yoğunluklu maddelerin uzaklaştırılmasıyla elde ediliyordu(1).

1849 yılında, California'da altın bulunması sonucu insanlar Batı'ya hucum ettiler. Bir kaç yıl sonra Avusturalya ve Yukon(Alaska)'da ve daha sonra 1886 yılında Güney Afrika'da altın yatakları bulunmuştur. Güney Afrika'daki bu cevherlerler, dünya altın ihtiyacının üçte ikisini karşılamaktadır(3).

Arkeolojik kazılar, Kapadokya'da Hititler'den önce M.Ö. 4000 yıllarında gümüş üretimi üzerine mevcut çalışmalar yapıldığını ve Avrupa ve Asya'da kullanılan gümüşün hem süs eşyası hem de değişim aracı olarak kullanıldığını göstermektedir(4). M.Ö. 2000 yıllarında, Hitit'li tüccarlar Asya'ya gümüş ihracatı yapıyorlardı(4). M.Ö. 1000 yıllarında gelişen Yunan uygarlığında Atina kentinin ticaretini gümüş finanse ediyordu. M.Ö. 500 yıllarında Atina'nın 60 km güneyinde açılmış olan Laurium madeninin, Persler ve Atinalılar arasında savaşın en büyük nedeni olduğu söylenmektedir(4,5).

M.S. 1. yüzyıla kadar geniş bir şekilde gümüş aranmış ve köleler tarafından üretilmiştir. İspanya'daki gümüş-kurşun cevheri Kartacalılar tarafından ve Kartaca(Punic) savaşlarından sonra Romalılar tarafından işletilmiştir(4).

Hindistan ile yapılan baharat ticaretinde, baharatın değeri kısmen İspanyol cevherinden elde edilen gümüş ile karşılanıyordu. Fakat bu ticaret, M.S. 8. yüzyılda Faslı istilacılar tarafından durdurulmuştur. M.S. 15. yüzyıla kadar Bohemia ve Transilvania'da madencilikte bazı gelişmeler olmuştur.

Fakat tüm zamanların en büyük gümüş buluşları, İspanyolların Güney Amerika'yı (özellikle Mexico, Bolivia ve Peru) keşifleri sırasında bulunmuştur. 16. yüzyılın ortalarından itibaren 300 yıl kadar üstü açık yöntemler geniş bir şekilde kullanılmıştır(4).

19. yüzyılın ilk yarısında Meksika'da meydana gelen savaşlar, gümüş üretimini etkilemiş, kısa bir süre sonra da Sierra Nevada'daki The Mother Gümüş Cevheri işletilmeye açılmıştır. Bundan başka gümüş, gümüş ihtiva eden cevherlerden üretilmiş fakat zengin gümüş yatakları tükendiğinden daha çok bakır ve kurşun madenciliğinin bir yan ürünü olmuştur(4).

1.2. Altın ve Gümüşün Bulunuşu

Altın doğal olarak damarlı(birincil) veya birikinti(ikincil) yataklar şeklinde bulunur. Damarlı yataklarda altın, volkanik yada başkalaşmış kayaların içindeki kuvarsla birlikte bulunur. Birikinti yataklardaki altın tozu veya külçeleri, bir zamanla kaya olan ve zamanla aşınarak akarsulara taşınmış akarsularda bulunur.

Altın yeryüzüne geniş bir şekilde dağılmıştır. Yeryüzünde ortalama olarak 250 ppb, volkanik taşlarda 5 ppb ve deniz suyunda $4 \cdot 10^{-3}$ ppb oranında bulunur (6). Tablo 1'de altın minerallerinin isimleri ve formülleri şematik olarak verilmiştir(1).

Doğal gümüş, çoğunlukla uzantılı kümeler halinde yada kütleler oluşturan küp biçimli billurlar halinde bulunur. Gümüş cevherleri her zaman bakır, altın, cıva ve kurşun cevherleri ile birlikte bulunurlar. Başlıca gümüş cevherleri tablo 2'de verilmiştir(7).

Tablo 1. Altın Minerallerinin İsimleri ve Formülleri

Mineralin İsmi	Mineralin Formülü
Calaverite	$AuTe_2$
Sylvanite	$(Ag,Au)Te_2$
Petzite	$(Ag,Au)_2Te$
Krennerite	$(Ag,Au)_xTe_y$
Nagyagite	$(Pb,Au)_{16}Sb_3(S,Te)_{24}$

Tablo 2. Gümüş Minerallerinin İsimleri ve Formülleri

Mineralin İsmi	Mineralin Formülü
Argentite	Ag_2S
Cerargyrite	$AgCl$
Stephanite	$5Ag_2S \cdot Sb_2S_5$
Polybasit	$9(CuS,Ag_2S) \cdot (Sb_2S_3,As_2S_3)$
Proustite	$3Ag_2S \cdot As_2S_3$
Pyrargyrite	$3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$
Hessite	Ag_2Te
Embolite	$Ag(Cl,Br)$
Bromargyrite	$Ag(Cl,Br,I)$
Iodargyrite	AgI
Tetrahedrit	$4CuFeAg_2(HgZn)S \cdot (Sb,As)_3$
Dyscarsite	Ag_3Sb

1.3. Türkiye'deki Altın Yatakları

Altın, 6000 yıldan beri bilinmekte ve kullanılmaktadır. Ülkemizde de altın yatakları eskiden beri bilinmekte ve bir çoğu işlenmiş haldedir. Hatta Lidya Kralı Krezüs'ün zenginliğinin kaynağı, Salihli-Sart'taki altına bağlanmaktadır(8).

Türkiye'de pek çok altın cevheri bilinmekle beraber doğrudan altın cevherine dayalı madencilik işletmeleri ve dolayısıyla da doğrudan altın üretimi-
miz yoktur. Ülkemizde altın elektrolitik bakır üretimi yanında yan ürün olarak elde edilen anot çamurunun izabe ettirilmesi sonucu elde edilmektedir.

Ülkemizde bilinen altın cevherleşmeleri, birincil ve ikincil oluşlarına göre iki grupta toplanabilir.

1.3.1. Birincil Oluşumlu Altın Cevherleşmeleri

a) Altınlı Kuvars-Arsenopirit Cevherleşmeleri

Çoğunlukla Menderes bölgesinde görülen bu tip cevherleşmeler, genellikle mika ve şistler içinde kalınlığı ve devamlılığı olmayan damarlar, damarcıklar ve ufak merccekler şeklindedir. Ancak, altınlı kuvars damarları yer yer birkaç yüz metre uzunluğa kadar devam ederler. Bayındır, Kula, Alaşehir, Çine ve Koçarlı taraflarında yaygındırlar. Damarlardaki altın tenörü 100 g/ton ' a kadar çıkabilmektedir. Bu tip cevherleşmelere iyi bir örnek olarak Ödemiş-Küre sahasında altınla birlikte arsenopirit, pirit ve eser miktarlarda kalkopirit, man-yetit ile antimonit bulunmaktadır(9-11).

b) Tersiyer Yaşlı Dasitik Volkanizmayla Silisleşmiş Ezilme Zonlarına ve Kuvars Sülfür Damarlarına Bağlı Cevherleşmeler

Bu tipe örnek olarak İzmir-Arap Dağı, Çanakkale-Kartaldağı ve Madendağı ile Elazığ-Baskil-Nazaruşağı verilebilir.

Arap dağındaki cevherleşme, volkanik küllerdeki çatlak ve kırıklara yerleşen altınlı kuvars damarları şeklindedir. Altın ile birlikte pirit, galenit, sfalerit ve antimonit bulunmaktadır(12).

Çanakkale-Kartaldağdaki altın cevherleşmesi, dasitler içindeki silisli zonlar içindedir. Altın ile birlikte pirit de bulunmaktadır(12,13).

Madendağındaki cevherleşme paleozoik yaşlı şistlerdeki silisleşmiş zonlardadır. Altın ile birlikte gümüş ve pirit de bulunmaktadır(12).

Baskil-Nuruşığı cevherleşmesi de graniti kesen kuvars damarlarında görülmektedir. Altın ile birlikte kalkopirit ve gümüş bulunmaktadır(14).

c) Baz Metallerle veya Sülfürlü Minerallerle Beraber Bulunan Altın Cevherleşmeleri

Altının yan ürün olarak bulunduğu bu cevherleşmelere örnek olarak, Kastamonu-Küre, Elazığ-Maden-Anayatak ve Murgul-Anayatak sülfür cevherleri; Pb-Zn yataklarından da Bolcardağ ve Altınoluk verilebilir. Altın tenörü sülfür yataklarında 0,1-2,3 ppm, Pb-Zn yataklarında 3-5 ppm kadardır(8).

1.3.2. İkincil Oluşumlu Altın Cevherleşmeleri

a) Karstik Mağaralardaki Altın Cevherleşmeleri

Bu tipe örnek olarak Bolcardağı ve Sögüt-Korudanlık verilebilir. Bolcardağdaki mağaralarda görülen cevherleşme, sminsont ve serüzit ile beraber bulunmaktadır. Ayrıca Madenderesi alüvyonlarında da plaser şeklinde altın görülmüştür(15). Sögütteki cevherleşme, kalkerdeki çatlak ve karstik boşluklarda kil ve kumlarla beraber bulunmaktadır. Bunun yanında, ince kuvars damarlarında da altına rastlanmıştır(16).

b) Plaserler

Ülkemizde bulunan başlıca plaserler; Salihli-Sart, Kağızman-Darphane, İğneada-Mertgölü ve Hatay-Akıllı çaydır.

Salihli-Sart'taki cevherleşme, özellikle üst boz konglomera olarak adlandırılan ve kalınlığı 150 metreye ulaşan Pliyo-Kuvaterner içindedir. Bunun yanında alüvyonlarında da altın bulunmaktadır. Altının tanecik boyutu 10_{µm}-3 mm arasında değişmektedir. Altının yanında ağır minerallerde titan, zirkon ve

kassiterit bulunmaktadır(17).

Kağızman-Darphanedeki cevherleşme, Aras ırmağının bir kolu olan Ortakale akarsuyunun alüvyonlarında ve teraslarındadır. Altın, burada ince taneli olarak görülmüştür(18).

Kırklareli-İğneada-Mertgölündeki cevherleşme sahil kumları içinde altın yoğunlaşması şeklindedir. Altınla birlikte manyetit de bulunmaktadır(19).

Hatay-Akıllıçaydaki cevherleşme, daha çok teraslarda yoğunluk kazanmıştır. Alüvyonlarda da önemsiz miktarda altın taneciklerine rastlanmıştır(20).

Bilinen altın rezervlerinin tümü MTA tarafından belirlenmiş olup, tablo 3'te verilmiştir(8).

MTA, altının ana ürün olduğu cevherleşmelerde prospeksiyon, jeokimya ve detay bilgisi çalışmaları yapmış, Ödemiş-Küre'de 501 m sondaj, 5500 m³ yarma, 130 m galeri; Arapdağında 2989 m sondaj, galeri çalışması; Madendağında 900 m galeri, 400 m kuyu ve 8 adet sondaj; Kartaldağda 903 m sondaj, 160 m galeri ve Balihli-Sart'ta da 120 m galeri-başyukarı ile çalışmaları gerçekleştirerek sahaların potansiyellerini belirlemiştir. Altının yan ürün olarak elde edildiği sülfür yatakları ve Pb-Zn yatakları da MTA'nın genişçaplı aramaları bilinmektedir(8).

MTA tarafından yapılan tüm çalışmalar sonucunda, altının ana ürün olarak bulunduğu ekonomik bir cevher bulunamamıştır. Ancak yükselen altın fiyatları nedeniyle Menderes bölgesindeki altınlı arsenopirit damarlarının bölgesel olarak potansiyellerinin saptanması, plaserlerin diğer ağır metallerin de elde edilebime yönüyle tekrar ele alınması, mikro altın çalışmalarının yapılması, listvenit zonlarının ve genç asidik volkaniklerin araştırılması yönünden önemli görülmektedir(8):

Tablo 3. Türkiye'deki Altın Rezervleri

Altın Rezervlerinin Buldukları Yerler	Tenörleri					Rezervleri		
	Au	Ag	% Cu	% Zn	% Pb	Görelî	Muhtemel	Mümkün
a) Kuvars-Altın Damar İzmir-Karşıyaka-Arapdağı Çanakkale-Kirazlı-Kartaldağ Çanakkale-Kirazlı-Kartaldağ Elazığ-Baskil-Nazaruşağı İzmir-Ödemiş-Küre	3 g/t eser 5,2 g/t 5,8 g/t 2,4 g/t 1,1-8 g/t	48 g/t 4,2 g/t 1-3 g/t	 2,0					125000 t 50000 t 15000 t
b) Plaser Yataklar Manisa-Salihli-Sart Kars-Kağızman-Darphane Kırklareli-İğneada-Mertgözü Hatay-Akıllıçay	96 mg/m ³ 0,1 g/m ³ 500 mg/m ³ 0,5 g/m ³							20.10 ⁶ m ³ 9.10 ⁶ m ³ 1.10 ⁵ m ³ 5.10 ⁴ m ³ 4.10 ⁶ t 4.10 ⁶ t
c) Bakır-Pirit Yatakları Artvin-Borkça-Akarşen Artvin-Murgul-Anayatak Kastamonu-Küre-Aşıköy Elazığ-Maden-Anayatak	2,3 g/t 0,1 g/t 1,2 g/t 1,0 g/t	35 g/t 2,6 g/t 20 g/t	2,8 1,1 1,2 1,77			23.10 ⁶ t 12.10 ⁶ t 13.10 ⁶ t		
d) Kurşun-Çinko Yatakları Niğde-Ulukışla-Bolkardağ Niğde-Ulukışla-Bolkardağ Balıkesir-Edremit-Altınoluk	3,1 g/t 10,4 g/t 5,0 g/t	140 g/t 335 g/t 25 g/t		1,0 4,7 6,7	2,3 5,4 8,2	15.10 ⁴ t 24.10 ⁴ t		2,4.10 ⁵ t

1.4. Altın ve Gümüşün Elde edilme Yöntemleri

Doğada elementel halde yada tablo 1 ve tablo 2'de verilen şekillerde bulunan altın ve gümüş basit yoğunluk konsantrasyonundan çok karmaşık biyokimyasal yöntemlerle kazanılmaktadır. Değerli metal cevherlerinin veya konsantrasyonlarının işlenmesinde kullanılan başlıca yöntemler şunlardır;

1. Yoğunluk Konsantrasyonu
2. Amalgamasyon
3. Flotasyon
4. Pirometalürjik yöntemler
5. Hidrometalürjik yöntemler
6. Kombine Yöntemler

1.4.1. Yoğunluk Konsantrasyonu

Bu yöntem, cevherlerde bulunan serbest altın veya altın ihtiva eden sülfürlerin 43_m (325 mesh)'e kadar öğütülen parçacıkların içindeki altının zenginleştirilmesi için kullanılmaktadır. Bu amaçla jigler, sarsıntılı masalar, spiraller, Reichert konisi ve hareketli bant ayırıcı v.s aletler kullanılır. Örneğin Güney Afrika'daki fabrikaların % 50'den fazlası bu yöntemi kullanırlar ve numunedeki altının % 50 sini kazanırlar(21).

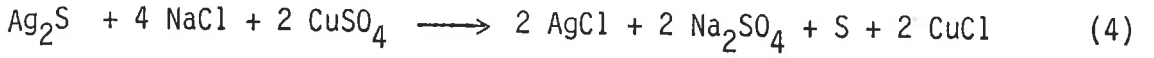
1.4.2. Amalgamasyon

Eskiden çok kullanılmış fakat günümüzde önemini yitirmiş olan bu yöntem AgCl ün cıva tarafından metalik gümüşe indirgenmesi, metalik gümüş ve altının amalgam oluşturma esasına dayanır(22).



İnce bir filim halinde bile olsa, yağlar, demir oksit veya sülfürler amalgam oluşmasına engel olurlar(22).

sülfürlü cevherler, kükürt, arsenik ve antimonun yakılması için klorürleştirici kavurmaya tabi tutulurlar.



Meydana gelen AgCl amalgamasyon işlemine tabi tutulur.

Damar ve kayalardaki altının elde edilmesi için önce kayalar kırıcılardan geçirildikten sonra su ile değirmenlerde öğütülür ve elde edilen çamur levhalar halindeki bakır amalgaması üzerinden geçirilerek altının önemli bir kısmı levhalar üzerinde tutulur. Daha sonra altın bu levhalardan kazınarak alınır. Fazla cıvadan kurtulmak için amalgam torbalar içerisinde sıkıştırılır. Cıvanın fazlası uzaklaştırıldıktan sonra amalgam destillenerek cıva uzaklaştırılır ve geriye altın kalır. Benzer işlemler metalik gümüş ve AgCl için de uygulanır(22).

Bu işlemlerde tutulamayan altın ve gümüşü kazanmak için siyanürleştirme işlemi uygulanır.

1.4.3. Flotasyon

Doğal halde ve sülfür mineralleri içinde bulunan altın ve gümüşün flotasyonu 10-300 m μ parçacık boyutunda etkilidir. Kollektör olarak ksantatlar ve ditiyofosfatlar, köpürtücü olarak çamyacı, karbon sayısı 5-8 (C₅-C₈) olan alkol ve bastırıcı olarak NaCN kullanılır. İşlemler bazik ortamda (pH : 8-11) gerçekleştirilir(23).

1.4.4. Pirometalürjik Yöntemler

Bu yöntemin prensibi, altın ve gümüşü kurşun alaşımı şeklinde oksitleştirici bir eritmeye tabi tutmak suretiyle kurşunla birlikte yükseltgenen diğer yabancı metalleri, serbest halde kalan gümüş ve altından ayırmaktır. Değişik nedenlerden dolayı siyanürleştirme elverişli olmayan cevherler, kazanılacak metalin yeterli miktarını içeriyorsa eritilebilir. Bu nispeten pahalı bir işlemdir ve sadece yüksek tenörlü cevherler için uygundur. Düşük tenörlü cevherler zenginleştirildikten sonra eritilebilirler.

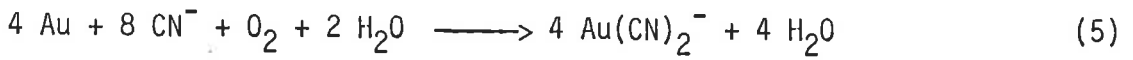
1.4.5. Hidrometalürjik Yöntemler

Altın ve gümüşün kazanılması için uygulanan hidrometalürjik yöntemler başlıca şunlardır;

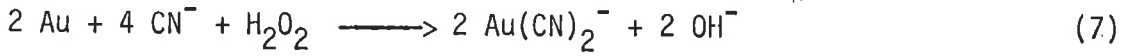
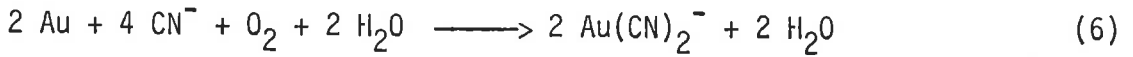
1. Direkt siyanürleştirme(Siyanür Özütlemesi)
2. Ajitasyon özütlemesi
3. Yığın Özütlemesi
4. Tiyoüre özütlemesi

1.4.5.1. Direkt Siyanürleştirme(Siyanür Özütlemesi)

Siyanürleştirme yönteminde ince öğütülmüş cevher ve amalgam artıkları seyreltik alkali siyanür çözeltisi ile muamele edilir. Seyreltik siyanür çözeltilerinde altının çözülmesi klasik Elsner denklemi ile gösterilir(21).

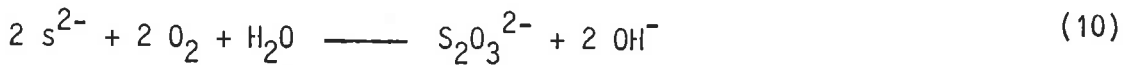
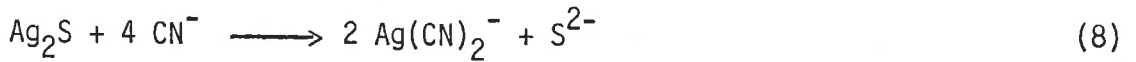


Bu reaksiyonun H_2O_2 ara ürünü üzerinden yürüdüğü önerilmiştir.

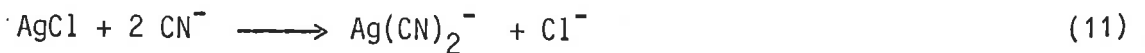


Kudrgk ve Kellog tarafından belirtildiği gibi, 5-7 nolu reaksiyonlar özütleme mekanizmasının elektrokimyasal olduğunu göstermektedir(24).

Benzer şekilde, metalik gümüş de oksijen varlığında siyanür çözeltilerinde çözünür. Gümüş, cevherlerinin çoğunda Ag_2S halindedir. Siyanürleştirme ve sülfürün yükseltgenme reaksiyonları aşağıda verilmiştir.



AgCl aşağıda gösterildiği gibi siyanürleştirme işleminde oksijene gerek duymaz.



Optimum siyür koşullarında(yaklaşık % 0,05 lik NaCN) altın parçacıkları $3,25 \text{ mg/cm}^3$.saat hızla çözünür. Gümüşün çözünme hızı altının yarısı kadardır. Bu değerler $44 \text{ m } \mu$ (325 mesh) lik altın parçacıkları için 13 saat, $149 \text{ m } \mu$ (100 mesh) lik için de 44 saatte çözüneceğini göstermektedir. Diğer taraftan aynı boyuttaki metalik gümüş, altından iki kez daha uzun sürede çözünür(21).

Damar tipi oluşan kütlelerde bulunan 100 mesh'in üstündeki altın parçacıkları, siyanürleştirme işleminden önce yoğunluk konsantrasyon yöntemleri ile ayırma işlemine tabi tutulurlar(21).

1.4.5.2. Ajitasyon Özütlemesi

Siyanürleştirme işlemi için genellikle % 0,3 ten daha seyreltik NaCN çözeltisi ile yapılır. Fabrikalarda, cevherde bulunan herhangi bir bileşeni nötrelize etmek ve hidrolizi önlemek için ortama kireç ilave edilir. Kireç ilave edilmesinin nedeni killi sudaki bikarbonatların bozunmasını ve gümüş tellürür halinde bulunan bazı tip cevherlerin özütlemesinde düzeltme sağlamaktır. PH genellikle 10-11 arasında tutulmalıdır. Kireç yerine NaOH veya Na_2CO_3 kullanılabilir(21).

(5) nolu reaksiyondan da görüldüğü gibi, çözelti ortamındaki oksijenin siyanür özütlemesinde oldukça önemli bir rolü vardır. Geçmişte H_2O_2 , KMnO_4 , Br_2 ve Cl_2 gibi yükseltgenler kullanılmış fakat bu maddelerin fiyatlarının yüksek oluşundan dolayı kullanılmalarından vazgeçilmiştir. Çözeltinin oksijen miktarı ile aktivitesi arasında optimum bir uygunluk ancak yaklaşık 85°C de sağlanır. Fakat özütleme pülpünün ısıtılması, maliyetin artmasına neden olduğundan ve artan CN^- sarfiyatı ile birlikte bozulması ve cevher ve konsantrelerde bulunan ve siyanistler adı verilen siyanür harcayıcılar özütleme çözeltisindeki CN^- iyonlarının kaybına neden olurlar. Bu siyanür harcayıcılar; nötral asitler (karbonik ve humik asit); sülfatlar ve arsenatlar gibi siyanür çözücü tuzlar; demir(III) tuzları ve bakır, çinko, arsenik ve antimonun yük-

selten bileşikleri ve tiyosiyosiyanat oluşturan bazı kükürt bileşikleridir(21).

1.4.5.3. Yığın Özütlemesi

Düşük tenörlü (1-3 g Au/t) oksit cevherlerinin yığın özütlemesinde önemli gelişmeler kaydedilmiştir. Günümüzde A.B.D.'nin batısında ve güney-batısında günlük kapasitesi 100-18000 ton olan seksenden fazla küçük işletme vardır(21).

Pratikte, kırılmış veya kırılmamış cevher düzgün bir yüzey üzerine yerleştirilir. Cevher boyutuna, yüksekliğine ve cevherin yapısına bağlı olarak 30-150 gün süreyle perkolasyon yöntemi ile özütleme işlemi yapılır. Yığın özütleme yöntemi ile altın genellikle % 60-80 oranında kazanılır(21).

Düşük konsantrasyonlarda (1-10 ppm) altın ihtiva eden çözeltilerden altını kazanmak için çözelti aktif karbon ile muamele edilir. Eğer çözelti yeterince zenginse (1000-2000 ppm) Merrill-Crowe yöntemi kullanılarak altın direkt olarak çinko tozu ile çöktürülür. 4500-7500 g Au/t C altın yüklenmiş karbon genellikle 1000-2000 ppm altın çözeltisi elde etmek için basınç ve sıcaklık altında alkollü veya alkolsüz sıcak siyanür çözeltisiyle yıkanır. Bu konsantre çözelti, Merrill-Crowe veya çelik katotlar kullanılarak elektroliz edilir. Merrill-Crowe yöntemiyle elde edilen çökelek veya elektroliz yoluyla elde edilen değerli metal, uygun bir yöntemle eritilir(21).

Yığın özütleme yöntemi ve bu yöntemin aglomerasyon ve siyanür tuzlaması gibi değiştirilmiş şekilleri, düşük sermaye ve çalışma fiyatına karşın, cevherin özütlenmesi ile altın kazanılması(% 60-80) karıştırma(ajitasyon) özütlemesinden(% 85-90) daha düşüktür. Fakat yığın özütleme yöntemi çok uygundur. Bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasından görülmüştür ki, bu yöntemin hem pratik ve ekonomik hem de düşük ve yüksek tenörlü cevherleri işlemek için artan bir şekilde kullanılmasından dolayı maden endüstri uygulamalarında bu yöntem üzerinde durulur(21).

1.4.5.4. Tiyoüre Özütlemesi

Cevherlerden ve konsantrelerden altın ve gümüşün siyanür özütlemesi ile kazanılması, dünyanın her tarafında bu metallerin özütlemesinde kullanılan ilk yöntemdir. Son yirmi yılda yığın özütleme teknolojilerinin gelişmesi ile siyanürleştirilmenin altın ihtiva eden çoğu materyaller için çok etkili ve ekonomik olduğunu göstermiştir. Fakat siyanürleştirme yönteminin bu özelliğine rağmen aşağıda belirtilen dezavantajları nedeniyle alternatif bir yöntemin geliştirilmesi gerekmektedir.

- Siyanürleştirme yönteminin en büyük dezavantajı siyanürün zehirli olmasıdır.

Siyanürün diğer bir olumsuz yönü de gümüşü çözme hızının yavaş olması ve altının çözünme hızının bazı metallerin varlığında oldukça yavaşlamasıdır. Örneğin bakır ve çinko ile anyonik kompleksler oluşturur. Böylece altının çözünmesi için gerekli siyanür miktarı azalır. Arsenik ve antimon altın için gerekli mevcut oksijeni azaltarak aynı şekilde altının çözünmesini azaltır. Pirit ve pirrohit her iki yolla altının çözünmesini inhibe eder(25).

Diğer taraftan, sert cevherler direkt siyanürleştirme işlemine uygun değildir ve siyanürleştirme için bir ön işlem gerektirir. Sert "refractory" terimi geleneksel siyanürleştirme yöntemine zayıf cevap veren cevher ve konsantreler için kullanılır(25). Bu cevher ve konsantrelerdeki sertlik hem gang minarellerinin değişiminde ve cevherde bulunan altın ve gümüşün yapısının karmaşık olmasındandır. Pratikte aşağıdaki cevher ve konsantreler sert olarak bilinir(21).

- Pirit, pirrohit ve arsenopiritin sülfür matriksinde iyi bir şekilde dağılmış altın

- Tellürürle birleşmiş altın

- Temel(Baz) metal (Pb,Cu ve Zn) sülfürlerinde bulunan altın ve gümüş

- Karbonlu metallerde bulunan altın

- Çoğunlukla kuvarsın gang matriksinde çok iyi bir şekilde dağılmış veya mangan oksitleri ile karmaşık şekilde bulunan gümüş.

Sert cevher ve konsantreler, direkt siyanürleştirme işlemine tabi tutulamadıklarından dolayı bu cevher ve konsantrelerin bir ön işlemden geçmesi gereklidir(25). Örneğin, karbonlu materyaller Cl_2 veya OCl^- özütlemesi ile yükseltgenir(25), piritik cevher ve konsantreler genellikle kavrulur(26,27). Ayrıca asidik çözeltilerde piritik cevherlerin bakteriyel özütlemesi(28) ve konsantrelerin basınç altında özütlenmesi(29) kullanılmıştır(25).

Siyanürleştirme yöntemine alternatif olarak düşünülen tiyoüre özütlemesi, ilk kez 1960 yılında Plaskin ve Kozhukhova tarafından(30) önerilmiştir(25). Bu tarihten itibaren bazı araştırmacılar metalik altın disklerinin kinetik çözünmesini(31- 33), cevher ve konsantreleler üzerinde çalışmalar yapmışlardır(33-39).

Tiyoüre özütlemesinin siyanür özütlenmesinden birçok avantajı vardır. Bunlar;

- Tekstil, kağıt sanayi ve fotoğrafçılıkta kullanılan tiyoürenin insanlar için zararlı olmamasıdır(25).

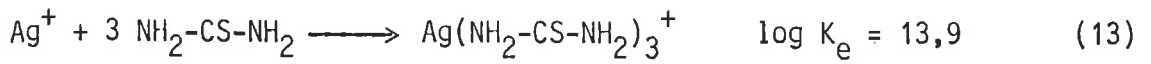
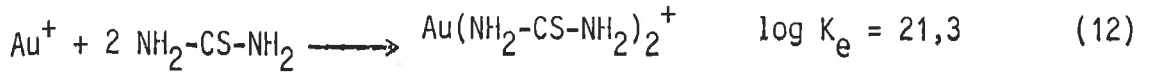
- Tiyoüre çözeltilerinde altının çözünme hızı, siyanür çözeltilerinden daha hızlıdır. Ayrıca tiyoüre safsızlık halinde bulunan metal iyonlarına siyanürden daha az hassastır. Tiyoürenin bu özelliği bazı tip cevher ve konsantreler, ayrıca asidik basınç özütlemesinin artıkları için tiyoüreyi cazip kılar(25). Genellikle direkt siyanürleştirmeye uygun olmayan Mn-Fe-Ag cevherlerinin tiyoüre özütlemesi ayrıca teknolojik ve ekonomik olanaklar sağlar(25).

- Tiyoürenin en büyük dezavantajı çok asidik çözeltiler için gerekli gerekli sarfiyatın fazla olmasından dolayı pahalı olmasındandır. Tiyoüre sarfiyatı kısmen diğer metal iyonları ile kompleksleşmesi fakat çoğunlukla yükseltgenme sonucu bozulması nedeniyle sarfiyat yüksektir. Ayrıca $45^{\circ}C$ nin üzerin-

deki sıcaklıklarda ve pH:5'in üzerinde bozulma işlemi hızlanır(25).

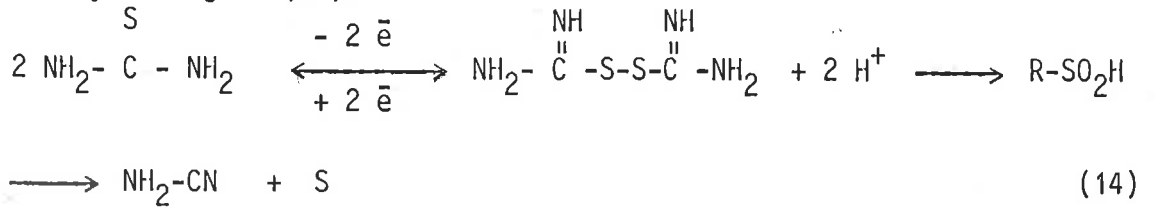
1.4.5.4.1. Tiyöre Özütlenmesinin Kimyası

Asidik çözeltilerde, tiyöre Au, Ag, Cu, Cd, Co, Ni, Fe, Mn, Pb ve Zn ile kararlı kompleksler oluşturur. Au(I) iyonunun bilinen tiyöre kompleksi bis-(tiyöre)Au(I) dir. Ag(I) iyonunun tiyöre kompleksi tris(tiyöre)-Ag(I) dir. Bu iyonlar için kompleksleşme sabitleri aşağıda verilmiştir(25).

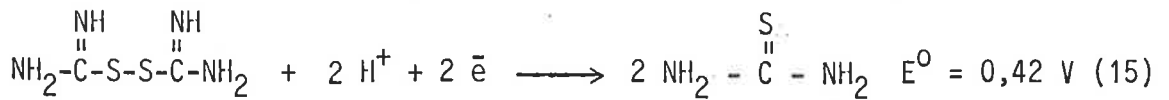


Metalik altın ve gümüş için çözünme/kompleksleşme reaksiyonlarını kolaylaştırmak için bir yükseltgen gereklidir. Bu amaçla daha önceki çalışmalarda Fe^{3+} , H_2O_2 , O_2 ve O_3 gibi yükseltgenler kullanılmıştır(25,34).

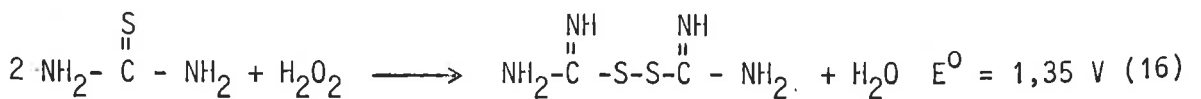
Tiyöre bir yükseltgen eşliğinde birbirini izleyen basamaklarda çeşitli şekillerde yükseltgenir(39).



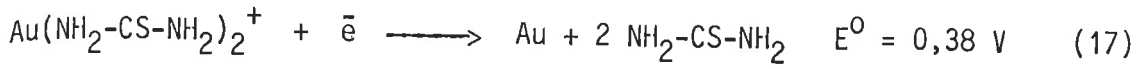
İlk aşamada formamidin disülfür ($\text{NH}_2\text{-}\overset{\text{NH}}{\parallel}\text{C}\text{-S-S-}\overset{\text{NH}}{\parallel}\text{C}\text{-NH}_2$) oluşur. Bu tersinir reaksiyonun indirgenme elektrod potansiyeli



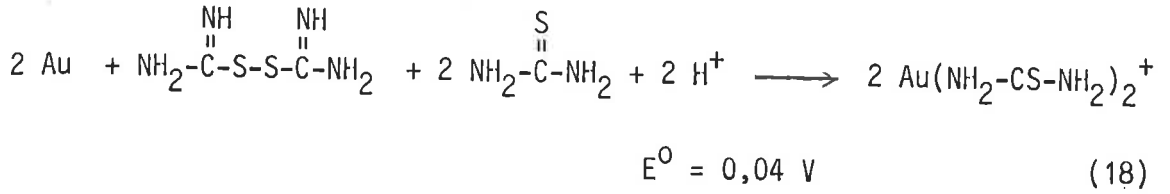
denklemleri ile verilir(34), Ayrıca formamidin disülfürün altın ve gümüş için aktif bir yükseltgeyici olduğunu göstermiştir. Formamidin disülfür H_2O_2 gibi yükseltgenlerin varlığında oluşur(34).



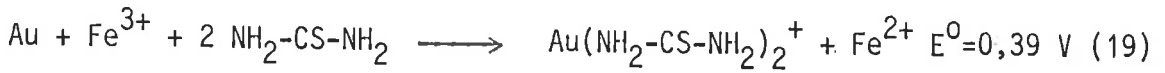
$Au(NH_2-CS-NH_2)_2^+$ kompleksinin altına indirgenme elektrod potansiyeli,



olarak verilir(40). Altın için toplam çözünme/kompleksleşme reaksiyonları, (17) nolu reaksiyonun (15) nolu reaksiyondan çıkarılarak toplam reaksiyon şeklinde yazılabilir(25).



Asidik çözeltilerde yükseltgen olarak Fe(III) iyonu kullanıldığı zaman $FeSO_4(CS(NH_2)_2)^+$ kompleks iyonunun oluşması nedeniyle tiyoürenin yükseltgenmesi çok yavaşlar(25). Altın için çözünme/kompleksleşme reaksiyonu basitçe aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Formamidin disülfürün aşırı yükseltgenmesi sonucu siyanamid(NH_2-CN), H_2S ve S meydana gelir. Bu reaksiyon tersinmezdir(39). Böylece yüksek yükseltgenme potansiyeline sahip yükseltgenler tiyoürenin bozunmasını hızlandırırlar.

Fe^{3+} iyonu asidik çözeltilerde en hızlı özütlenme kinetiği meydana getirir ve Fe^{3+} konsantrasyonunun artması ile hız artar. Yüksek konsantrasyonlarda altını şiddetli bir şekilde pasifleştirerek altının özütlenmesi hızlı bir şekilde azalır(25). Bu ise Fe^{3+} ün tiyoüre ile kompleks oluşturması nedeniyle tiyoüre konsantrasyonundaki azalma ile açıklanabilir. Ayrıca bunun nedeni çözeltili potansiyelinin artmasından dolayı tiyoürenin bozunması ile açıklanabilir.

Tiyoürenin bozunmasını önlemek için çözeltinin potansiyelini formamidin disülfür/tiyoüre redoks potansiyelinin altında tutmak gerekir. Bunu başarmak için Shulze Fe^{3+} iyonu ile birlikte indirgeyici bir gaz olan SO_2 in kullanıl-

masını önermiştir(39). Ayrıca optimum özütleme koşullarını belirlemek için yükseltgen maddenin kararlı ve kompleksleştirici olmaması gerekir(25).

1.4.5.4.2. Tiyöüre Özütlemesinin Kinetiği

Kinetik kurallarına göre, altının çözünme hızı kompleksleştirici ve yükseltgen maddenin bir fonksiyonudur. Yükseltgeyici madde Fe^{3+} ve formamin disülfürdür. Formamidin disülfürün daha etkin olduğu bulunmuştur(39).

$$\frac{dC_{Au}}{dt} = k \cdot C_{TU} \cdot C_{YÜK} \quad (19)$$

$$k_1 \cdot C_{TU} \cdot C_{FD} = k_1' \cdot C_{TU} \cdot C_{Fe^{3+}} \quad (20)$$

$$\frac{dC_{Au}}{dt} = k \cdot C_{TU} \cdot C_{FD} = k \cdot C_{o(TU)}(1-x) \frac{x}{2} \quad (21)$$

$$\frac{dC_{Au} / dt}{dx} = 0 \quad C_{TU} = 1/2 C_{o(TU)} \quad (22)$$

Burada C_{TU} : Dengedeki tiyöüre konsantrasyonu

$C_{YÜK}$: Yükseltgenin konsantrasyonu

$C_{o(TU)}$: Tiyöürenin başlangıç konsantrasyonu

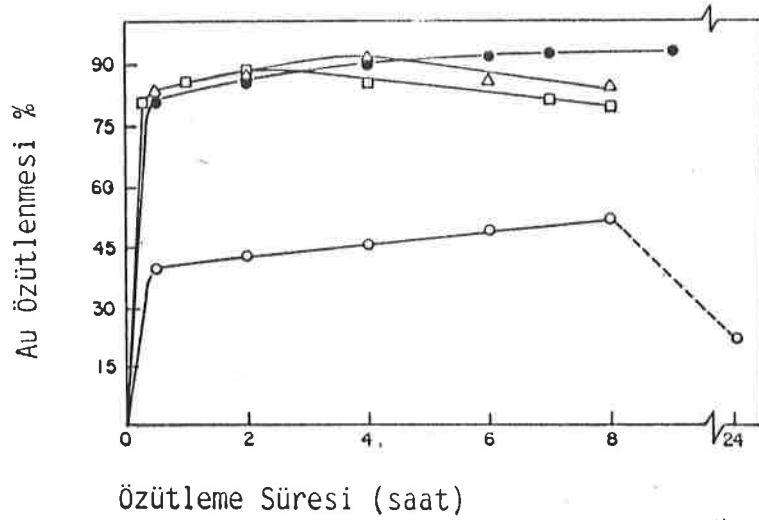
k ve k_1 birer hız sabitleri ve x bir dönüşüm faktörüdür.

(19-22) nolu denklemlerden görüldüğü gibi basitleştirilmiş kinetik denklem, sadece tiyöürenin başlangıç konsantrasyonu($C_{o(TU)}$) ve tiyöürenin formamidin disülfüre yükseltgenmiş kısmını gösteren(x) dönüşüm faktörünün $x = 1/2$ olacak şekilde SO_2 ilave edilmesiyle maksimum hız denklemi türetilir. Bu basit ilişki, yüksek özütleme hızına ve düşük reaktif harcanmasına neden olacaktır(39). Pratik uygulamalarda dönüşüm faktörünü $1/2$ 'ye yakın tutmak için SO_2 kullanılabilir.

Altının tiyoüre ile özütlenmesine tiyoüre konsantrasyonu, yükseltgeyici maddeler, pH, sıcaklık, redoks potansiyeli ve SO_2 ilavesi gibi parametrelerin etkisini inceliyelim.

1.4.5.4.3. Altın Özütlenmesine Tiyoüre Derişiminin Etkisi

Tiyoüre derişiminin altın özütlenmesine etkisi şekil 1'de verilmiştir(35).



Şekil 1. Tiyoüre Derişiminin Altın Özütlenmesine Etkisi

Fe^{3+} : 5 g/L, pH:1,0 , K/S : % 10 Kalkopirit Konsantrasyonu

o = 5 , ● = 10 , Δ = 20 ve □ = 30 g tiyoüre/L, t : 30 °C

Maksimum altın özütlenmesi, 10 g tiyoüre/L derişiminde elde edilmiştir(35). Daha yüksek derişimlerde tiyoüre kararsızdır ve bozunur. Tiyoüresinin sozunması sonucu meydana gelen kükürt, altın üzerinde kararlı bir film tabakası meydana getirerek altının özütlenmesinde azalmaya neden olur(35).

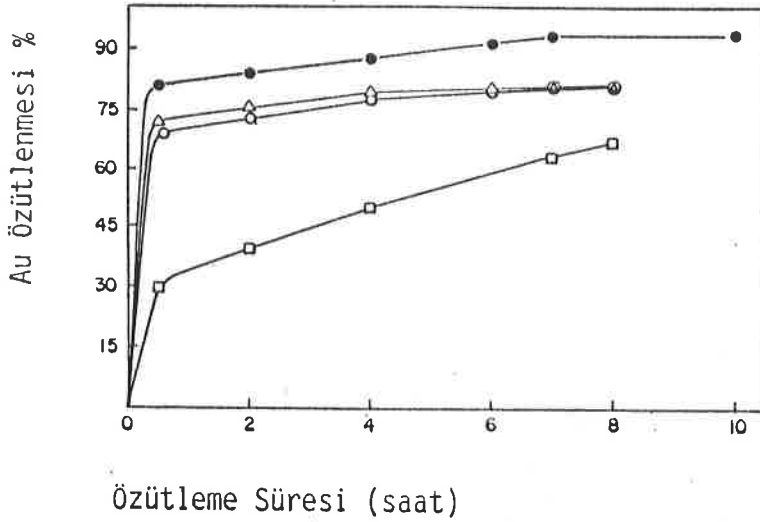
1.4.5.4.4. Altın Özütlenmesine Yükseltgen Maddenin Etkisi

Yükseltgen madde olarak Fe^{3+} , H_2O_2 , O_2 , KMnO_4 ve KHSO_5 gibi yükseltgeyici maddeler kullanılmıştır(25, 34-39).

Fe^{3+} iyonunun etkisi şekil 2'de verilmiştir(35).

Şekil 2'de görüldüğü gibi herhangi bir yükseltgen ilave etmeksizin tiyoüre çözeltisi ile 8 saat içinde % 80 Au özütlenmesi sağlanmıştır(35).

Ayrıca belli bir miktar Fe^{3+} ilavesine karşın altın özütlenmesi artmakta, belli bir miktardan sonra ise azalmaktadır. Bunun nedeni tiyoüenin yükseltgenmesi sonucu, altını özütlemek için gerekli tiyoüre miktarının azalmasından kaynaklandığı belirtilmektedir(35).



Şekil 2. Tiyoüre ile Altın Özütlemesine Fe^{3+} Derişiminin Etkisi

Tiyoüre : 10 g/L , pH:1,0 , K/S : % 10 Kalkopirit Konsantresi
 t : 25 °C , ○ = 0 , Δ = 2 , ● = 5 ve □ = 8 g Fe^{3+} /L

1.4.5.4.5. Redoks Potansiyelinin Tiyoüre Özütlemesine Etkisi

Farklı sistemlerdeki özütleme sistemlerinin redoks potansiyelleri, Tablo 4'de verilmiştir(35).

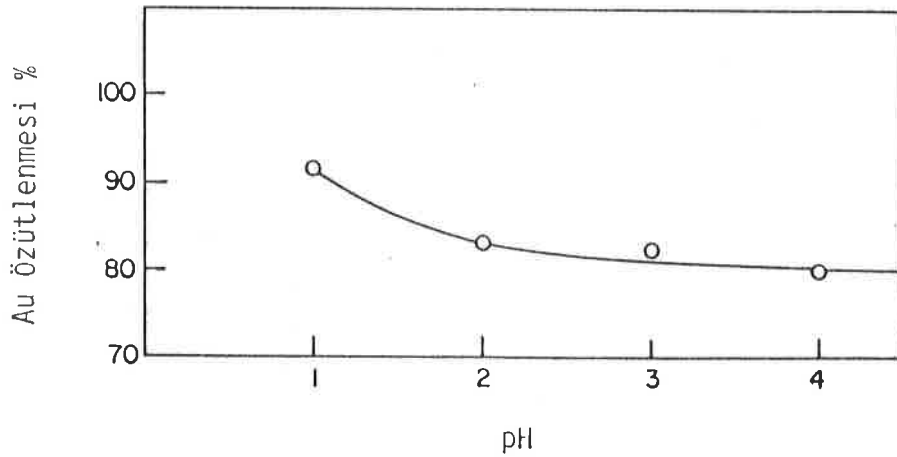
Herhangi bir ilave yapılmaksızın potansiyel belli bir değere kadar artar. Bu potansiyel değerinde tiyoüenin formamidin disülfüre yükseltgenmesi gerçekleşir. Groenawald'a göre 160 mV'da(SKE) bu yükseltgenme olayı gerçekleşir(35). - 44 mV olan referans elektrotla(Ag,AgCl/KCl(4 M)) bu yükseltgenme olayı 204 mV'da gerçekleşir(35).

1.4.5.4.5. PH'ın Tiyoüre Özütlemesine Etkisi

PH'ın tiyoüre özütlemesine etkisi şekil 3'de verilmiştir(35).

Tablo 4. Tiyöüre Özütlemesi Esnasında Çözeltinin Potansiyel Değişimi
Süre : 8 saat, K/S:%10 Kalkopirit Konsantresi, t:25 °C

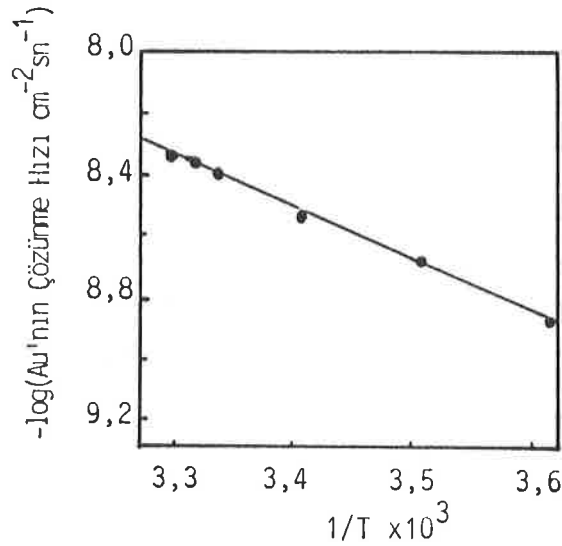
Tiyöüre g/L	Yükseltgeyici Madde	Redoks Potansiyel Aralığı mV, Ag,AgCl/KCl(4 M)	Au Özütlenmesi %
10,0	-	120 - 205	80,5
10,0	2,0 g/L Fe ³⁺	230 - 245	81,1
10,0	5,0 g/L Fe ³⁺	240 - 280	93,4
10,0	8,0 g/L Fe ³⁺	345 - 365	63,7
10,0	1,5 L/dk Hava	107 - 241	81,8
10,0	2,5 L/dk Hava	119 - 252	83,5
10,0	%0,50 H ₂ O ₂	380 - 350	80,5
10,0	%0,25 H ₂ O ₂	270 - 240	80,7
10,0	%0,10 H ₂ O ₂	225 - 250	81,8
10,0	%0,05 H ₂ O ₂	218 - 244	89,0
5,0	%0,10 H ₂ O ₂	254 - 306	81,6
5,0	%0,05 H ₂ O ₂	247 - 302	83,2
5,0	%0,025 H ₂ O ₂	245 - 272	85,9



Şekil 3. Tiyöüre ile Altın Özütlemesine PH'ın Etisi
Tiyöüre:10 g/L, Fe³⁺:5 g/L, t:25 °C, K/S:%10 Kalkopirit Konsantresi

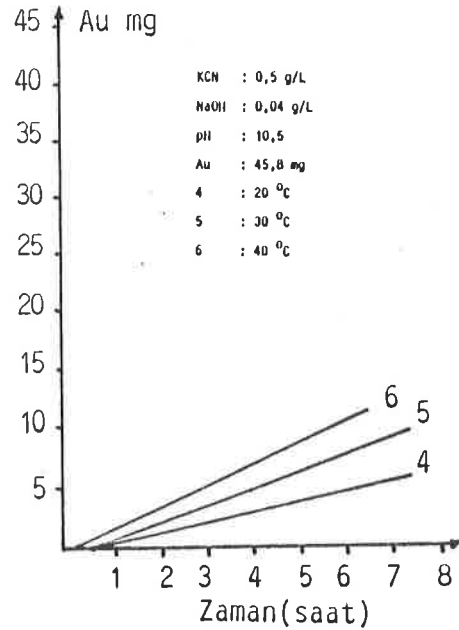
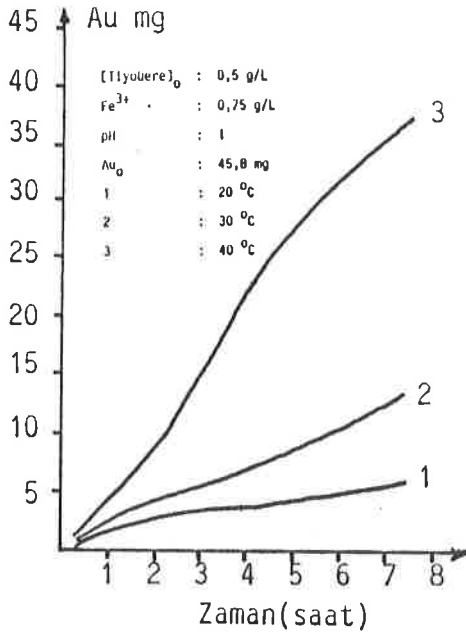
1.4.5.4.6. Sıcaklığın Tiyoüre Özütlemesine Etkisi

Sıcaklığın tiyoüre özütlemesine etkisi şekil 4 ve 5 de verilmiştir(34,39). Bir kimyasal reaksiyondan beklenildiği gibi her 10 °C sıcaklık artışında hız iki katına çıkar. Siyanür çözeltilerinde sıcaklığın artmasıyla önemli bir artış gözlenmez. Bu da sıcaklığın artması durumunda oksijenin çözünürlüğünün azalması ile açıklanır.



Şekil 4. Altının Çözünme Hızına Sıcaklığın Etkisi

Tiyoüre : 0,1 M , H₂SO₄ : 0,1 M



Şekil 5. Sıcaklığın Tiyoüre ve Siyanür Özütlemesine Etkisi

BÖLÜM 2

2. ANOT ÇAMURLARININ İŞLENMESİ

Dünyanın en çok bakır üretimi, bakır sülfür konsantrelerinin eritilmesi veya bakır parçacıklarının pirometalürjik olarak işlenmesinden elde edilir. Her iki şekilde elde edilen blister bakıra safsızlıkların geçtiği bilinmektedir. Tablo 6'da bakır anotlarının (blister bakırların) evrensel bileşim aralığı verilmiştir(41).

Tablo 6. Bakır Anotları için Verilen Evrensel Bileşim Aralığı

Element	Bileşim Aralığı
Cu	% 98,5 - 99,8
O ₂	130 - 4000 ppm
Au	8 - 73 ppm
Ag	90 - 7000 ppm
Pb	7 - 4300 ppm
Se	8 - 2200 ppm
As	5 - 2700 ppm
Sb	1 - 2200 ppm
Bi	3 - 300 ppm
Te	1 - 300 ppm
Ni	90 - 6700 ppm

Bakırı tel haline getirmek ve iletkenlik özelliklerini arttırmak için bakır anotlarında bulunan safsızlıkların uzaklaştırılması gerekir. Saf olmayan anotlardan gereken saflıkta bakır üretmek için elektroliz işlemine başvurulur. Elektroliz işleminde genellikle CuSO₄ - H₂SO₄ elektroliti kullanılır. Elektroliz işlemi esnasında bazı safsızlıkların çözünmesine rağmen bazıları da

çözünmez ve elektroliz hücrelerinde anot çamuru olarak toplanır. Bu çamurlar önemli miktarda Au ve Ag çoğu zaman da Ni, Pb, As, Sb, Bi, Se ve Te gibi elementleri içerirler(41).

Farklı fabrikalarda elde edilen anot çamurlarının bileşimi tablo 7'de verilmiştir(42).

Elde edilen anot çamurları Ag, Au, Se ve Te kazanılması için genellikle işlenir. Tablo 8'de çeşitle fabrikalarda anot çamurlarının işlenmesiyle ilgili bilgiler verilmiştir(42).

Ayrıca anot çamurlarının işlenmesiyle ilgili yöntemler, bu yöntemlerin endüstriyel önemi ve uygulaması temeline göre seçilmiştir. Anot çamurlarının işlenmesi için literatürlerde belirlenen yöntemler başlıca şunlardır;

1. Sülfatlayıcı kavurma
2. Yükseltgeyici kavurma
3. Soda Kavrması
4. O_2 Varlığında H_2SO_4 ile özütleme
5. Bazik ortamda yapılan özütleme
6. Diğer yöntemler

2.1. Sülfatlayıcı Kavurma

Sülfatlayıcı kavurmada yükseltgen olarak hava varlığında H_2SO_4 kullanılır, temel metaller sülfatlanırken selenyum ve telluryum SeO_2 ve TeO_2 'e yükseltgenir. Selenyum SeO_2 halinde uçurulur ve SeO_2 'i H_2SeO_3 'e dönüştüren tuzaklardan geçirilir. Bu işlemin bir avantajı kavurma esnasında meydana gelen SO_2 in tuzak çözeltisindeki selenöz asidi elementel selenyuma indirgemesi ve kavurma esnasında harcanan H_2SO_4 in tekrar rejenere edilmesidir(42).

Autokumpu(43), selenyumun etkin bir şekilde uzaklaştırılmasını ve kazanılmasını mümkün kılan değişik bir sülfatlayıcı kavurma yöntemi geliştirmiştir. Bu yöntemde yaş pasta haline getirilmiş bakırsız anot çamuru, $600^\circ C$ de

Tablo 7. Farklı Fabrikalarda Üretilen Anot Çamurlarının Bileşimi (%).

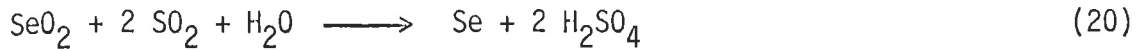
Fabrika	Cu	Ag	Au	Pt	Pd	Se	Te	As	Bi	Sb	Sn	Pb	Fe	Ni
CCR (Noranda)	18,7	19,5	0,18	-	-	10,0	1,2	1,14	0,77	1,68	-	8,0	-	0,67
Chuquicamata	27	12,0	0,07	-	-	4	-	5	-	4	-	-	-	-
Cu Refineries Pty	27	9,0	0,07	-	-	0,7	0,03	5,8	0,25	0,45	-	7,5	0,15	0,40
ER&S,Australia	13	9,0	0,10	-	0,09	5,8	0,2	1,2	0,3	0,3	5,0	31,0	-	2,0
El Salvador,Chile	5	24,0	1,4	-	-	21	-	0,7	-	3	-	-	-	-
Hibi Kyodo Co Ltd.														
Tamano Smelter	21,5	9,6	0,50	-	-	-	-	-	-	-	-	22,7	-	-
IMI Refiners, U.K.	14	5,5	0,07	0,004	0,008	2	0,6	3,5	0,5	3,5	5	22	-	9,0
Inco	21,0	6,37	0,12	-	-	8,4	1,8	0,5	0,14	0,09	-	1,7	-	17,0
Kidd Creek	26,0	12,7	0,15	-	-	19,5	0,05	0,45	0,28	0,09	-	22,0	-	0,03
Metallurgie Hoboken														
Overpelt	17,4	17,2	-	-	-	5,1	0,95	6,8	0,74	6,8	0,35	23,2	-	-
Mhangura Copper,														
Zimbabwe *	2	62	1,0	0,05	0,1	10	1,0	0,16	0,13	0,07	0,15	1,8	0,1	0,3
Minero Peru	41,0	20,0	0,04	-	-	11	1,1	-	-	-	-	-	-	-
Autokumpu *	8,5	16,8	0,3	-	-	46	-	-	-	-	-	8,0	-	5,7
Palabora	53,4	7,8	0,33	0,05	0,07	3,6	2,2	0,15	0,01	-	-	-	-	4,5
Phelps Dodge,El Paso	27,1	12,2	0,12	0,0007	0,006	8,8	3,1	1,7	-	0,66	-	4,65	0,08	0,64
Rabak,Turkey	24,7	4,8	0,11	0,0005	0,002	7,9	3,0	2,3	0,5	-	-	-	-	0,05
Sarkuysan,Turkey	26,7	4,73	0,10	-	-	7,6	2,5	3,6	-	1,3	-	1,7	-	0,82
Southwire,Greogia	10,0	4,1	0,02	0,08	0,35	0,6	-	1,4	0,5	9,4	5,3	13,1	-	8,4

* Bakırı alınmış anod çamurlarının bileşimidir.

Tablo 8. Bakır Fabrikalarında Anot Çamurlarının İşlenmesi

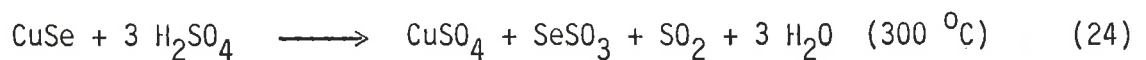
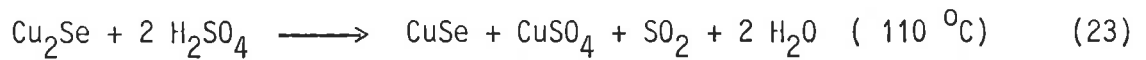
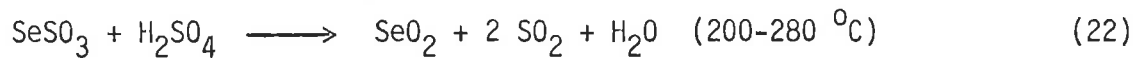
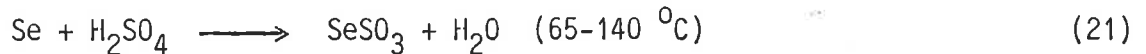
Fabrika	İşlem
ASARCO, Amarillo	Özütlenmiş çamurlar dönen bir fırında işlenir, bunu matın yükseltgenmesi izler ve daha sonra Doré fırınına gönderilir.
CCR(Noranda)	Bakırı alınmış anot çamuru TBRC(Top-Blown Rotary Converter) de eritilir.
Chuquicamata	H ₂ SO ₄ özütlemesi, bakırı alınmış anot çamuru Doré fırınında işlenir.
Cu Refineries Pty.	Bakırı alınmış anot çamuru değerli metalleri işleyen fabrikalarda işlenir.
ER&S, Australia	Anot çamuru Doré fırınında eritilir. Se uçucu gazlardan ve NaNO ₃ cürufundan kazanılır.
El Salvador, Chile	Chuquicamata ile aynı
Hibi Kyodo Co. Ltd.	Bakırı alınmış anot çamurunu işlemek üzere Takehara Fabrikası'na gönderir.
IMI Refiners, U.K.	Çamurları işlemek üzere İngiltere ve Avrupa'da bulunan fabrikalara gönderir.
Inco	Sülfatlayıcı özütlemeden elde edilen çamurlar Doré fırınına gönderilir.
Kidd Creek	Bakırı alınmış anot çamuru işlemek üzere fabrikalara gönderilir.
Metallurgie H-0	Havalandırma ile özütlenmiş çamurlar, kupelasyon fırınlarında işlenir.
Mhangura Copper	Bakırı alınmış anot çamuru İngiltere'de işlenir.
Minero Peru	H ₂ SO ₄ özütlemesi, sülfatlayıcı kavurma ve Doré fırınında işleme.
Mitsubishi	Haoshima ve Onahama'dan sağlanan çamurlar Osaka Fabrika'sına gönderilir.
Autokumpu	Bakırı alınmış çamur, 600 °C de gaz sirkülasyonu olan bir fırında eritilir.
Palabora	Çamur yan ürün olarak satılır.
Phelps Dodge, El Paso	O ₂ basıncı altında H ₂ SO ₄ özütlemesi, sülfatlayıcı kavurma ve Doré fırınında eritme işlemi.
Rabak, Turkey	Çamurlar Avrupa'da işlenir.
Sarkuysan, Turkey	Çamurlar Avrupa'da işlenir.
Southwire, Georgia	Çamurlar işlenmez fakat satılır.

sirkülasyonu sağlayan gaz atmosferinde kavrulur. SO_2 ile birlikte O_2 gazı kavurucuya gönderilir ve kavurma sonucu oluşan gazlar sirkülasyon çözeltisine gönderilir(43). Burada aşağıdaki reaksiyon sonucu, SeO_2 elementel selenyuma dönüşür.

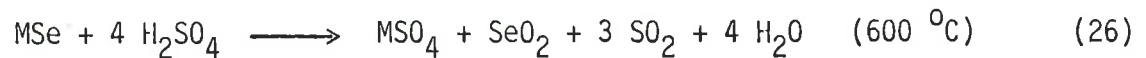


SO_2 miktarı sirkülasyon çözeltisinde indirgenen selenyum miktarına bağlıdır. Bu yöntem, düşük miktarda selenyum ihtiva eden çamurlar için uygun değildir. Autokumpu Fabrikası'nda yüksek miktarda selenyum içeren çamurlar işlenir(42,43).

Anot çamurlarının sülfatlayıcı kavurması Ishihara(44) tarafından çalışılmıştır. Ishihara çamurları derişik H_2SO_4 ile muameleye tabi tutmuş ve daha sonra hava veya azot atmosferi altında $110\text{-}300^\circ\text{C}$ arasında ısıtmıştır. İşlem sonucu oluşan reaksiyonlar aşağıda gösterilmiştir.



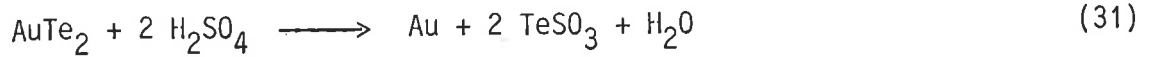
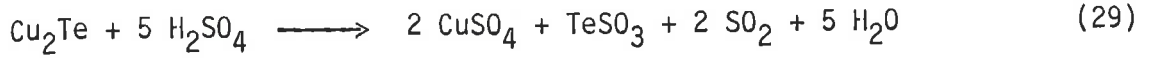
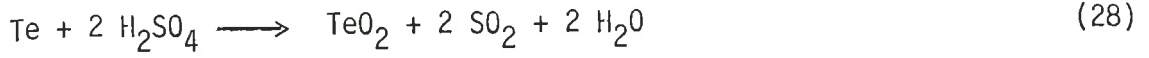
Ayrıca sülfatlayıcı kavurmada, aşağıdaki genel reaksiyona göre selenürlerin sülfatlara dönüştüğü belirtilmiştir(42,43).



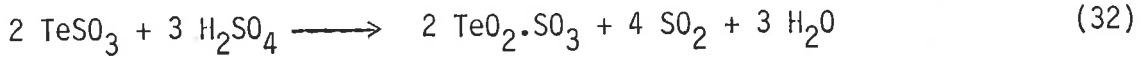
M : Metal

Tellüryum ve tellürürlerin sülfatlaştırma işlemi sıcaklığa bağlı olarak aşağıdaki aşamalardan birisi meydana gelir(45). Elementel tellüryum yaklaşık olarak 30°C de, Cu_2Te , Ag_2Te ve AuTe_2 ise $150\text{-}200^\circ\text{C}$ arasında aşağıdaki denk-

lemelere göre sülfatlanır.



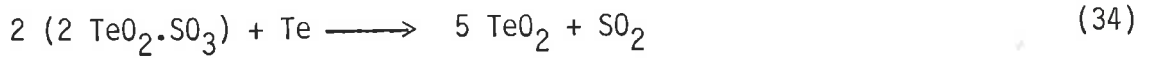
Sülfatlaştırma 200 °C nin altında yavaştır ve tellüryum sülfat(TeSO₃) bazik tellüryum sülfata dönüşür.



400 °C ye kadar ısıtma, bazik tellüryum sülfat üzerine çok etki etmez. 430 °C nin üzerindeki sıcaklıklarıda bazik tellüryum sülfat bozunur.



Elementel tellür, tellüryum sülfat ile reaksiyona girdiği zaman



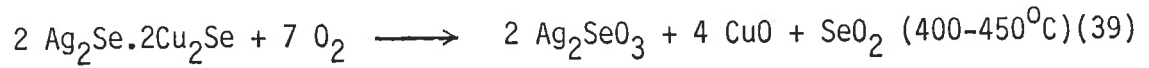
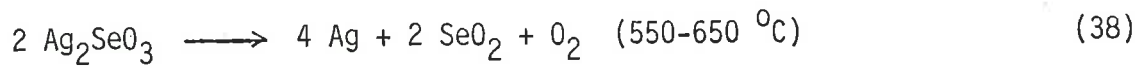
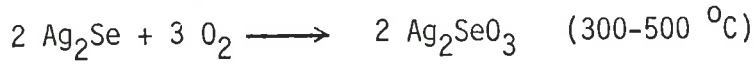
reaksiyonu gerçekleşir. Bazik tellüryum sülfatın bozunması ve Cu₂Te'ün sülfatlaştırılması esnasında CuTeO₃ meydana gelir. CuTeO₃ suda çözünmez.

2.2. Yükseltgeyici Kavurma

Yükseltgeyici kavurmada, anot çamurunda bulunan Cu, Ni ve Te asitte çözünebilen bileşiklerine dönüştürülür. Ayrıca yükseltgeyici kavurma, anot çamurlarının H₂SO₄ özütlenmesinden elde edilen bakırı alınmış anot çamurundaki selenyumu uzaklaştırmak için kullanılır(42).

Ag₂Se, Cu₂Se ve Ag₂Se.Cu₂Se değişik sıcaklıklarda yükseltgeyici kavurmaya tabi tutulmuştur(46). Yükseltgenme esnasında hem SeO₂ hem de meydana geldiği ve 555 °C nin üzerinde selenitlerin bozunarak SeO₂ halinde ortamdan uzaklaşarak geriye CuO ve Ag kaldığı belirtilmiştir(46).

Aşağıda belirtildiği gibi, Ishihara(46) tarafından gözlenen reaksiyonlar sıcaklığa bağlıdır.



Hernekadar Ishira'nın belirttiği gibi Ag_2SeO_3 oluşumu istenmeyen bir durum ise de bundan ancak $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ nin üzerinde kavurma yapmakla sakınılır. Bu sıcaklık kritik bir sıcaklık olarak görülür, çünkü $550 \text{ } ^\circ\text{C}$ nin üzerindeki sıcaklıklarda çamurlar eriyerek bir yumru ve kabuk meydana getirebilir bu da selenyumun SeO_2 olarak uçması için gerekli gözenekli yapının kaybolmasına neden olur(42).

Loeschau(47), $400 \text{ } ^\circ\text{C}$ de Ag_2Se 'ün hemen hemen yarısının Ag katalizör kullanılarak Ag_2SeO_3 'e dönüştüğünü, selenat ve uçucu SeO_2 'in meydana gelmediğini bulmuştur. Ayrıca bakır ve bakır oksitleri de Ag_2Se 'ün Ag_2SeO_3 'e dönüşümünü katalizler. Ag ilave edilmesi halinde katalitik etki daha da büyür.

Akışkan bir yataktaki yükseltgeyici kavurma, işlemin sürekliliğini ve sıcaklık kontrolünün daha kolay olmasını sağlar fakat kıymetli metallerin tozunun kaybına neden olur. En iyi sonuçlar birikeme veya pellet haline getirilmiş çamurlarla sağlanır(42). $700-800 \text{ } ^\circ\text{C}$ aralığındaki döner bir fırında granüler çamurların kavrulması sonucu selenyumun % 95 ten fazlası SeO_2 halinde uzaklaştırılmıştır(48). Selenyumu kazanmak için SeO_2 buharı NaOH veya Na_2CO_3 çözeltisinde tutulur.

Mitsubishi's Osaka Fabrikası $600-800 \text{ } ^\circ\text{C}$ 'de kısa ve döner bir fırında

çamurların yükseltgen kavurulmasından iyi sonuçlar elde etmişlerdir. Maksimum selenyum uçuculuğunun 700 °C de gerçekleştiği belirtilmiştir(49).

Anot çamurları için kullanılan H₂SO₄ özütlemesi ve yükseltgeyici kavurmayı içeren akım şeması şekil 6'da verilmiştir(42).

2.3. Soda Kavurması

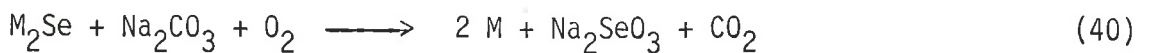
Na₂CO₃ ile kavurma, başlangıçta H₂SO₄ ile özütlenerek bakır ve tellür-yumu uzaklaştırılmış anot çamurlarındaki selenyumu uzaklaştırmak için kullanılır(50,51).

Inco soda yöntemi, kavurmadan önce çamuru pelletleştirmeyi öngörür. Sülfatlaştırma reaktöründen elde edilen çamur Na₂CO₃ ve NaHCO₃ ile nötralleştirilir ve yatak sıcaklığı 80-120 °C olan bir pelletleştiriciye gönderilir. Pelletleşme esnasında % 10-25 nem içeren bir ürün meydana gelir. Bu elde edilen yüksek gözeneğe sahip pelletler soda ile karıştırılarak 350-500 °C de kavrulur. Selenyum tamamen selenata yükseltgenir. Bu esnada SeO₂ uçuculuğu yoktur(42).

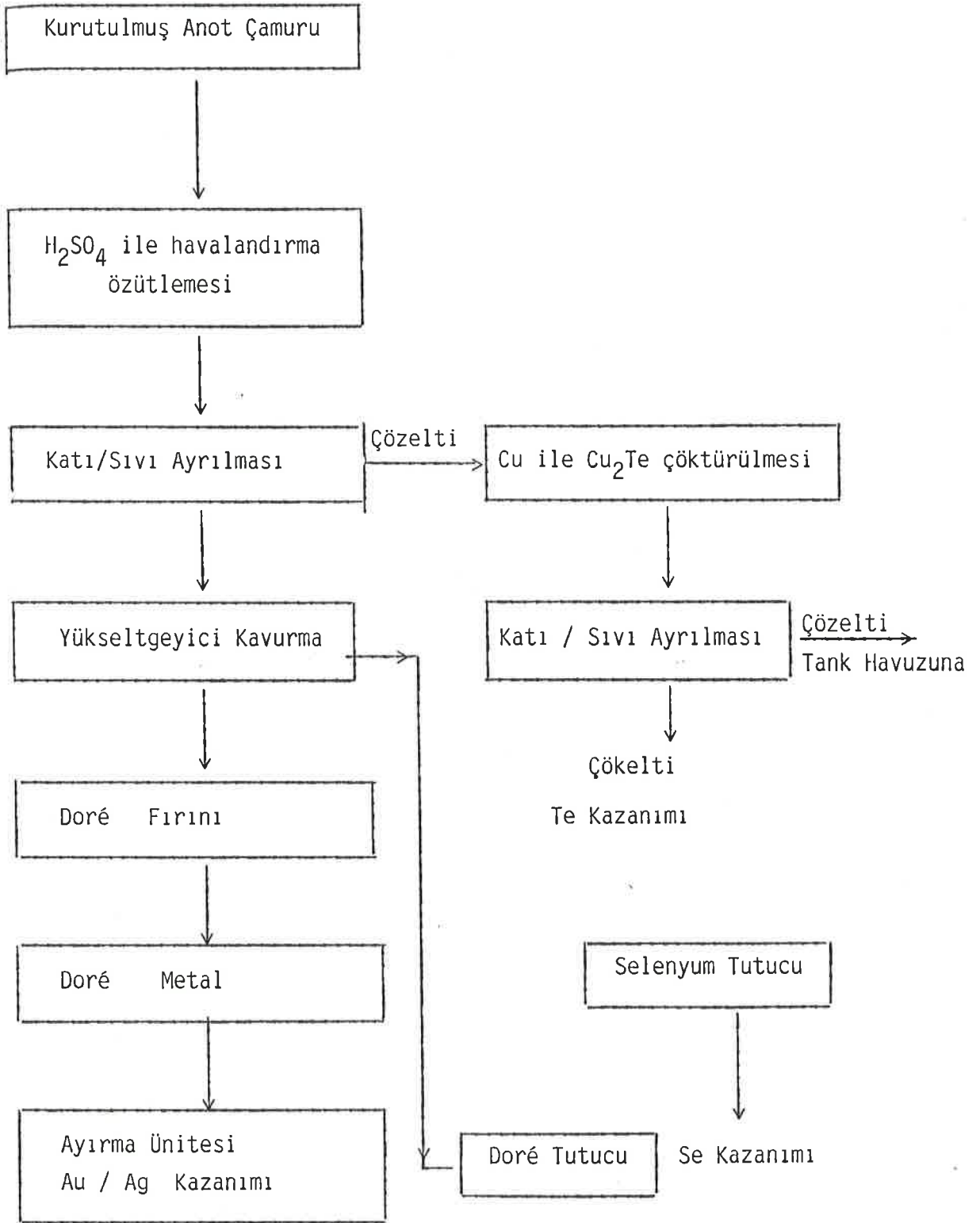
Anot çamurlarınının soda ile kavrulması sonucu selenyum suda çözünebilen Na₂SeO₃ ve Na₂SeO₄'dönüşür. Her ne kadar bu yöntem gaz tutucularını gerektirmez ise de selenyumu kazanmak için selenatı indirgemek gibi bir dezavantaja sahiptir. Na₂SeO₃ ve Na₂SeO₄ oluşumu ile sonuçlanan soda kavurmasına özgü koşullar Tishchenko ve Smirnov tarafından çalışılmıştır(52,53).

Ag₂Se'ün 650 °C de Na₂CO₃ ile sinterleşmesi sonucu selenyumun % 73 ü selenit, % 3 ü selenat ve % 2,4 ü SeO₂ meydana geldiği belirtilmiştir. Bu sıcaklıkta Ag₂SeO₃ ve Ag₂SeO₄ oluşmaz.

Aşağıdaki reaksiyona göre, Na₂CO₃ miktarı % 150-175 i geçmemelidir.



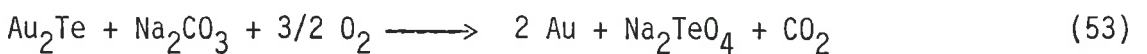
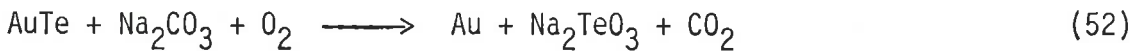
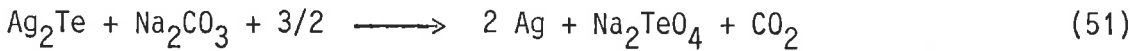
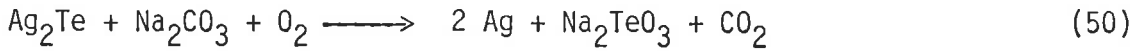
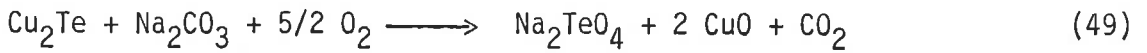
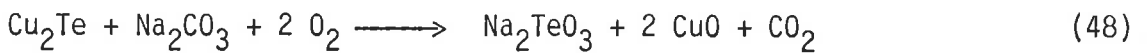
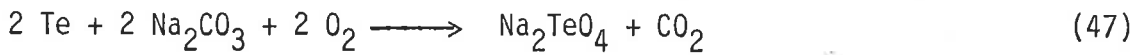
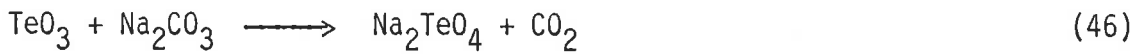
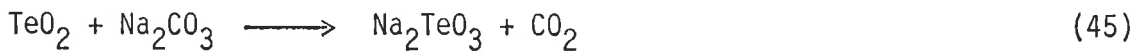
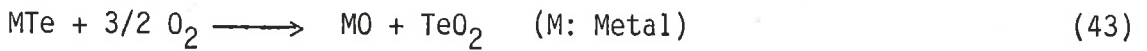
Daha fazla Na₂CO₃ alınırsa, metal selenit (MSeO₃) ve selenat (MSeO₄) oluşmaz fakat Na₂SeO₃ Na₂SeO₄'a yükseltgenir. Bundan dolayı soda kavurmasında selenürlerin davranışı sıcaklığa ve Na₂CO₃ miktarına bağlıdır. Thischenko



Şekil 6. Anot Çamurları için kullanılan H₂SO₄ ile Özütleme ve Yükseltgeyici Kavurmayı İçeren Akım Şeması

ve Smirnov'a göre gümüşve bakır selenürlerin soda kavurması için en uygun sıcaklık 650-700 °C dir(53).

Soda kavurması yöntemi, tellüryum ve metal tellürürlerin atmosferik oksijen varlığında ısıtılması sonucu şartlara bağlı olarak Na_2TeO_3 ve Na_2TeO_4 oluşumuna dayanır. Bu yöntemde karşılaşılan reaksiyonlar şunlardır;



TeO_3 , Na_2TeO_4 ve CuTeO_4 suda çözünmez fakat Na_2TeO_3 suda kolaylıkla çözünür. TeO_3 kararsızdır ve 350 °C de bozunmaya başlar(45).

Altın ve gümüş tellürürleri 400-450 °C de soda ile sinterleştirildiği

zaman tellüryumun tümü Na_2TeO_3 'e yükseltgenir. Sıcaklığın daha fazla artması Na_2TeO_3 ile birlikte Na_2TeO_4 'ün meydana gelmesine neden olur. Çamurlarda genellikle bakır bulunduğundan dolayı basit tellüritler yanında kompleks sodyum ve bakır tellüritler de oluşabilir(45).

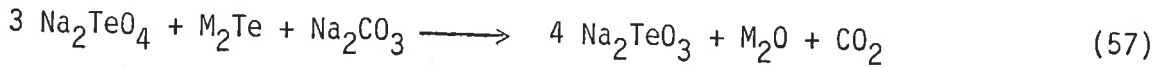
Bu yöntem, H_2SO_4 üreten fabrikalardan elde edilen çamurların işlenmesi için daha uygundur. Çünkü bu çamurlar bakır ihtiva etmezler ve tellüryum elementel halde bulunur. Kavurma, Na_2TeO_3 'ün Na_2TeO_4 'a yükseltgenmesini önlemek için nispeten daha düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir(45).

Tellüryumun soda sinterleşmesinden çözeltiye geçme derecesi soda kavurması esnasında oluşan Te(IV) ve Te(VI) oranına bağlıdır. Serbest oksijen varlığında tellüryumun hemen hemen tümü Te(VI)'ya dönüşür. CO_2 ve N_2 atmosferinde 750°C de tellüryumun yaklaşık % 85'i Te(IV) halindedir. İnert atmosferdeki kavurma sonucu tellüryumun Te(IV)'e dönüşmesi aşağıdaki denklemin

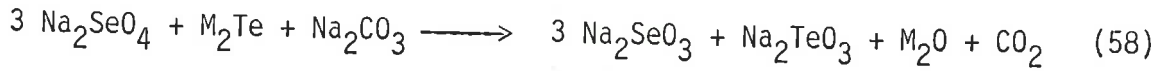


sağa kayması ile açıklanabilir(45).

Na_2CO_3 varlığında Na_2TeO_4 metal tellürürlerle reaksiyona girerek Na_2TeO_3 oluşturur.



Benzer şekilde Na_2SeO_4 da Na_2CO_3 'lü ortamda metal tellürürlerle reaksiyona girer.



Aynı şekilde, Na_2TeO_4 'da Na_2CO_3 'lü ortamda metal selenürler tarafından indirgenir.



Bu reaksiyonlar tellüryum ihtiva eden çamurların kavrulmasında önemlidir(45).

2.4. Oksijen Varlığında H_2SO_4 Özütleme

Oksijen varlığında H_2SO_4 özütlemesi, anot çamurlarından bakır uzaklaştırmak için sıcak seyreltik H_2SO_4 ile süspansiyon haline getirilmiş çamurlara hava veya oksijen gönderilmesinden ibarettir(54,55). De Decker ve arkadaşları, seyreltik H_2SO_4 ile havalandırmanın yüksek miktarlarda selenyum ve nikel ihtiva eden çamurlar hariç, çoğu çamurlardan bakır uzaklaştırmak için yararlı bir yöntem olduğunu belirtmişlerdir(42). Başlangıç aşamasında çamurların derişik H_2SO_4 ile direkt olarak özütlenmesi sert bakır ve nikel bileşiklerinin çözünmesine neden olur.

Morrison (56), oksijen basıncı altında H_2SO_4 özütlemesi ile tellüryumun % 85'ten fazlasının çözeltiye alındığını ve çözeltiye geçen tellüryumun bakır plakalar kullanarak Cu_2Te halinde çöktürülebileceğini belirtmiştir.

Yüksek miktarlarda nikel ihtiva eden çamurları işlemek için Inço, çamurların derişik H_2SO_4 ile temasını sağlayan bir sülfatlayıcı reaktör tasarlamıştır. Bakır ve nikel sırayla % 98 ve % 95 oranında, selenyum ve tellüryumun az bir miktarının çözüldüğünü bulmuşlardır. Artığın su ile özütlenmesinden sonra selenyum ve tellüryum çözeltiden bakır ile çöktürülerek ayrılır. Arta kalan selenyum daha sonra kavurma veya Doré fırını işleminden geçirilir(42).

2.5. Bazik Ortamda Yapılan Özütleme

2.5.1. Basınç Altında NaOH ile Özütleme

Çamurların ilk aşamada basınç altında NaOH ile özütlenmesi selenyumun çözünmesini sağlar. Bakır ve tellüryum ikinci bir özütleme aşamasında uzaklaştırılır. Basınç altında NaOH özütlemesi, Canadian Copper Refineries (CCR) tarafından selenyum ve tellüryumca zengin çamurlar için pilot tesisler gerçekleştirilmiştir(42). Ayrıca basınç altında NaOH özütlemesi başka araştırmacılar tarafın çalışılmıştır(56-58).

Bu yöntemin dezavantajı, işlem esnasında selenyumun bir kısmının Na_2SeO_4 a yükseltgenmesidir. Bu da ikinci bir selenyum indirgenmesine ihtiyaç gösterir. Selenyumun basınç altında NaOH özütlemesi ile kazanılmasının en büyük dezavantajı, bu yöntemin endüstriyel ölçüde kullanılamamasıdır.

2.5.2. NH_3 ile Özütleme

Hidrometalürjik olarak, anot çamurunda bulunan değerli metalleri safsızlıklardan ayırmak için NH_3 özütlemesi kullanılabilir. Yüksek miktarlarda kurşun içeren anot çamurları için Tan ve Bedard basınç altında NH_3 özütlemesini geliştirmişlerdir(42).

% 14 Ag , % 20 Cu , % 22 Pb ve % 27 Se ihtiva eden çamurun NH_3 'lı $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ çözeltisi ile 3,5 atm. oksijen basıncı altında 75°C de özütlenmesi sonucu, bakırın % 99,5 , selenyumun % 65 ve gümüşün % 1 oranında çözüldüğü belirtilmiştir. Gümüşün daha yüksek oranlarda özütlenmesi, ancak daha yüksek sıcaklık, basınç ve daha uzun sürelerde özütlenmesiyle gerçekleştirilebilir. Özütlenen selenyum, Ag_2Se ve PbSeO_3 olarak bulunur.

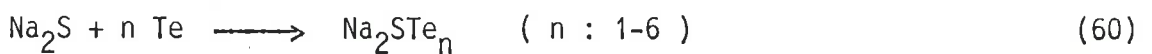
2.6. Diğer Yöntemler

2.6.1. Sülfür Yöntemi

Sülfür yöntemi, elementel tellüryum, TeO_2 ve $\text{Te}(\text{OH})_4$ halinde bulunan materyallerin işlenmesinde kullanılır.

Elementel tellüryum ihtiva eden materyaller Na_2S çözeltisi ile muamele edilir. Tellüryum, sodyum tellürosülfür (Na_2STe_n) şeklinde özütlenir. Eğer ortamda elementel kükürt varsa sodyum polisülfür (Na_2S_x) oluşabilir.

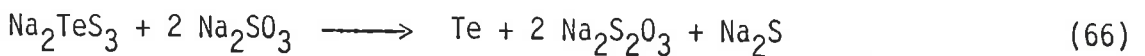
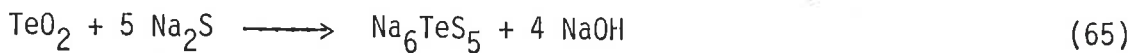
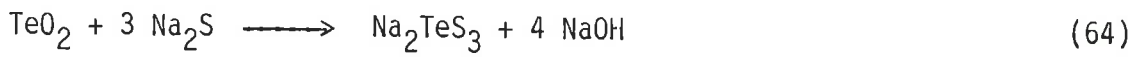
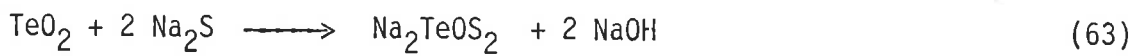
Tellüryum ve selenyumun Na_2S çözeltisi ile reaksiyon mekanizması,



denklemleri ile ifade edilebilir.

Tellüryum ve selenyumun Na_2S de çözülmesinden sonra çözeltinin saflaştırılması, çözeltiliye hava püskürtülmesiyle yapılır. Selenyum ve kükürtün bir kısmı çöker bu esnada tellüryum çözeltilide kalır. Çözeltilide bulunan tellüryumun reaksiyon mekanizması belirgin değildir. Te(IV) , $\text{Na}_2\text{TeO}_2\text{S}$, Na_2TeOS_2 ve Na_2TeS_3 tipinde bileşikler oluşturarak yükseltgenir(45).

Sülfür yöntemi, TeO_2 ihtiva eden materyallerin işlenmesinde bile kullanılabilir. Na_2S yükseltgenmiş tellüryum bileşikleri (Te(IV)) için iyi bir çözücüdür ve Na_2SO_3 ilave edilmesi ile tellüryum, elementel halde çöktürülerek çözeltiliden ayırılabilir. Bu esnada selenyum çözeltilide kalır.



Tellüryum ihtiva eden materyalin 175-310 g/L Na_2S çözeltisi ile özütlenmesi sonucu tellüryumun % 93'ü çözeltiliye alınabilir. Na_2S sarfiyatı 5-6 kg Na_2S / kg tellüryumdur. Daha yüksek Na_2S konsantrasyonlarında polisülfürlerin oluşması nedeniyle bir sonraki işlemde tellüryumun çökmesinde güçlükler neden olur(45).

Tellüryumun sülfür-sülfid özütlenme yöntemi ve saflaştırılması tellüryum ihtiva eden çamurlara uygulanabilir.

2.6.2. Kombine Yöntemler

Bu yöntemde, daha önce belirtilen yöntemlerden bir veya birkaçı bir arada uygulanır.

BÖLÜM 3

DENEL KISIM

3.1. Materyal ve Yöntem

Bu çalışmada kullanılan anot çamuru ve 400 °C de kavrulmuş anot çamuru Kırıkale Pirinç Fabrikası'ndan temin edilmiştir. Ham anot 0,18 M H₂SO₄ çözeltisi ile yıkanarak, çözünen bakır bileşikleri çözeltiye alınmış, çözeltiye bakır geçmeyinceye kadar işleme devam edilmiş ve daha sonra su ile yıkanarak 110 °C de kurutulmuştur.

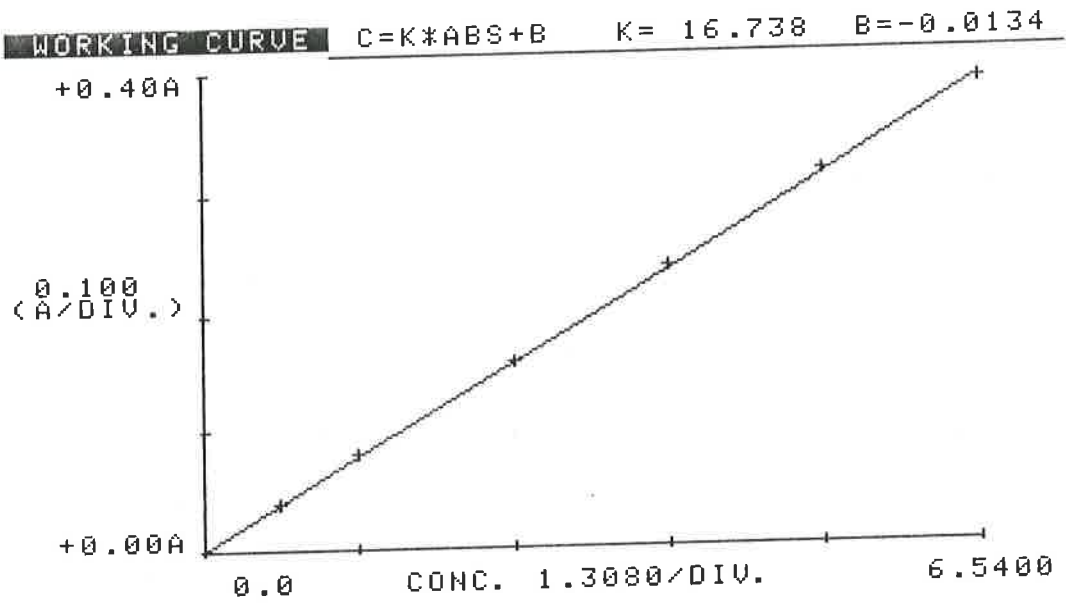
Bakır analizleri iyodometrik(59-61) ve atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile, selenyum ve tellüryum analizleri gravimetrik(62), gümüş ve altın analizleri ise atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılmıştır. Bu amaçla Varian Techtron 1200 model Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi kullanılmıştır.

Atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile yapılan analizler tablo 6'da gösterilen koşullarda gerçekleştirilmiştir.

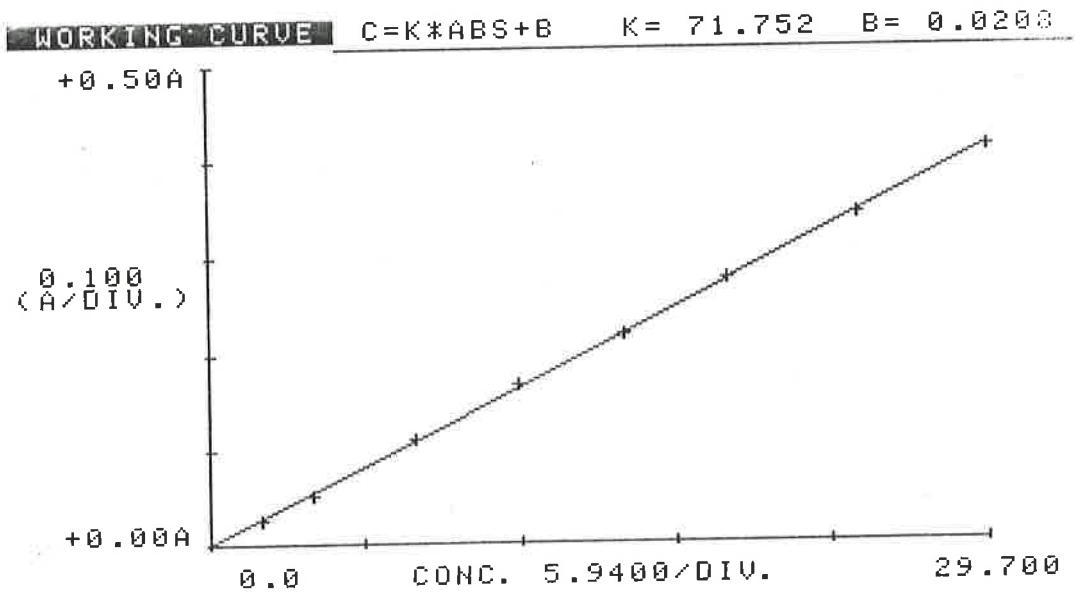
Tablo 6. Atomik Absorpsiyon ile Yapılan Analizlerin Gerçekleştirildiği Koşullar

Element	Dalga Boyu nm	Slit Aralığı nm	Akım Şiddeti mA	Alev
Cu	327,4	0,2	3	Hava-Asetilen
Ag	328,1	0,2	3	Hava-Asetilen
Au	242,8	0,2	4	Hava-Asetilen

Kalibrasyon eğrileri şekil 7 ve 8'de verilmiştir.



Şekil 7. Gümüş Çözeltileri İçin Verilen Kalibrasyon Eğrisi



Şekil 8. Altın Çözeltileri İçin Verilen Kalibrasyon Eğrisi

Böylece elde edilen ham anot çamuru ve 400 °C de kavrulmuş anot çamurunun analiz sonuçları tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 7. Anot Çamurlarının Analiz Sonuçları

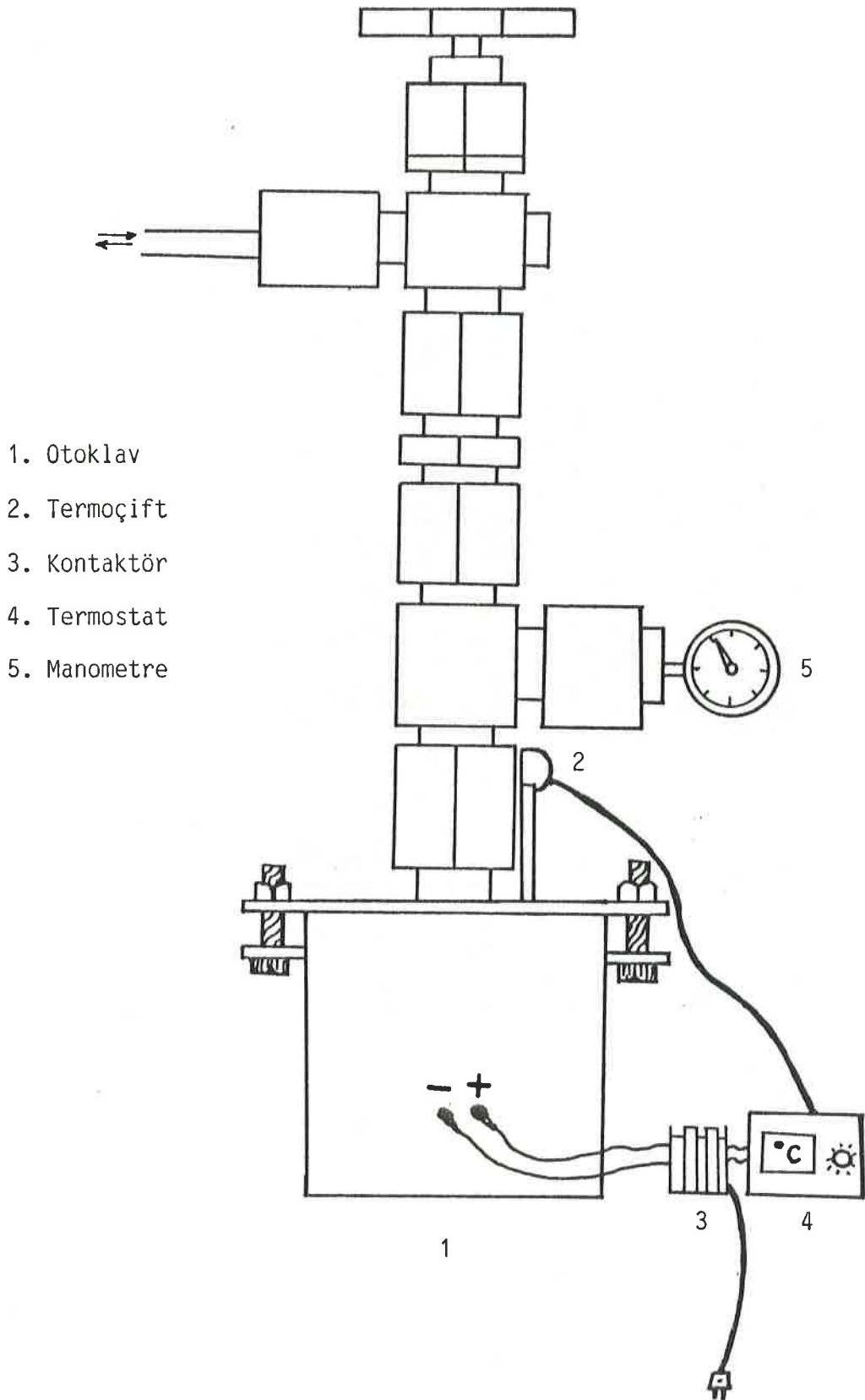
Numune	% Cu	% Se	% Te	% Ag	% Au
Ham Anot Çamuru	28,0	15,5	2,1	7,9	0,37
400 °C de Kavrulmuş					
Anot Çamuru	47,0	13,5	0,8	3,5	0,24

Tiyoüre analizleri difenilkarbazit eşliğinde 0,05 M $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ile titre edilerek yapılmıştır(25,34).

Basınç altında yapılan deneyler, 1,8 L iç hacimli otoklavda gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık kontrolü Ni-Cr-Ni termoçifti ve NEL-TS 1351 marka termostatla gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği şekil 9'da verilmiştir.

Özütleme deneyleri 250 ml iç hacimli dört boyunlu jaketli bir reaktörde gerçekleştirilmiş olup, pH ölçümleri NEL - 890 marka pH metre ile yapılmıştır. Sabit sıcaklık sağlamak için Frigomix 1495 markalı termostat kullanılmıştır. Deney düzeneği şekil 10'da verilmiştir.

Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler tablo 7'de verilmiştir.



Şekil 9. Basınç Altında Yapılan Deneylerin Gerçekleştirildiği Otoklav



Şekil 10. Özütleme işlemlerinin Yapıldığı Deney Düzeneği

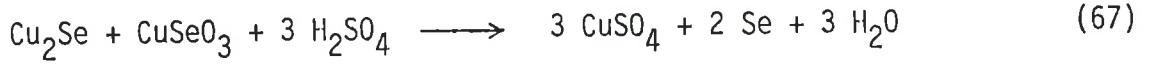
Tablo 8. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kimyasal Madde	Firma	Katalog No
$\text{NaAuCl}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	B D H	30125
AgNO_3	Merck	1512
SeO_2	Merck	800653
TeO_2	Merck	12356
Tiyöüre	Merck	804136
Difenil Karbazit	Merck	3091
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	Merck	3883
Aktif Kömür	Merck	2183
H_2SO_4	Merck	713
H_2SO_4	Fluka	84721
HNO_3	Merck	456
HNO_3	Fluka	84382
Na_2SO_3	Merck	6657
Na_2S	Merck	6638
NH_3	Merck	5432
HCl	Merck	317

3.2. Deneyler

3.2.1. Anot Çamurundan Bakırın Kazanılması

Daha önceki çalışmalarda(63) aşağıdaki reaksiyon denklemine göre



çamurların ihtiva ettiği selenyuma eşdeğer miktarda ham anot çamuru, 400 °C de kavrulmuş anot çamuru alınarak üzerine eşdeğer miktarın beş katı H₂SO₄ ilave edildi. 350 °C de 6 atm N₂ basıncı altında 1 saat tutulmasıyla (67) nolu reaksiyon gerçekleştirilmiştir. Deney sonucunda otoklavdan çıkarılan numune saf su ile yıkanarak bakır CuSO₄ halinde çözeltiye alınmıştır. Çözeltiye geçen bakır miktarı çamurlarda bulunan toplam bakırın % 99,5'ine karşılık geldiği, SeO₃²⁻ ve Ag⁺ iyonlarının geçmediği kalitatif olarak saptanmıştır. Bu şekilde elde edilen bakır alınmış anot çamuru, 110 °C'de kurutulmuştur.

3.2.1. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyoüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Deney 3.2.1. den elde edilen bakır alınmış anot çamuru tiyoüre özütlenmesine tabi tutulmuştur.

Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru :	20,0000 g
Tiyoüre çözeltisinin hacmi :	200 ml
Tiyoüre çözeltisinin derişimi :	10,0 g/L
pH :	1,0
Sıcaklık :	30 °C

Deney sonuçları tablo 9'da verilmiştir.

Tablo 9. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyoüre Çözeltisi ile Özütlenmesi Sonucu Çözeltiye Geçen Au ve Ag Miktarları

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	-	-
1,5	-	-
2,5	-	-
3,5	-	-
5,0	-	-

3.2.2. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyoüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru : 20,0000 g

Tiyoüre çözeltisinin hacmi : 200 ml

Tiyoüre çözeltisinin derişimi: 10,0 g/L

pH : 1,0

Sıcaklık : 40 °C

Deney sonuçları tablo 10'da verilmiştir.

Tablo 10. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyoüre Çözeltisi ile Özütlenmesi sonucu Çözeltiye Geçen Au ve Ag Miktarları

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	-	-
1,5	-	-
2,5	-	-
3,5	-	-
5,0	-	-

3.2.4. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Deney Koşulları

Anot Çamuru	: 20,0000 g
Tiyöre çözeltisinin hacmi	: 200 ml
Tiyöre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
TeO ₂ miktarı	: 0,25 g
pH	: 1,0
Sıcaklık	: 40 °C

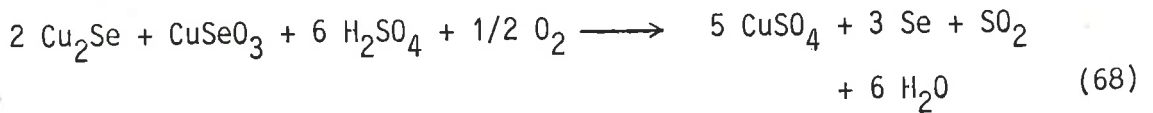
Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları Tablo 11'de verilmiştir.

Tablo 11. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütlenme Süresi Saat	Özütlenme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	-	-
1,5	-	-
2,5	-	-
3,5	-	-
5,0	-	-

3.2.5. Anot Çamurundan Bakırın Kazanılması

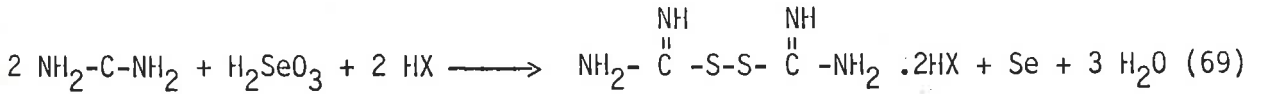
Daha önceki çalışmalarda(59)



belirtilen maksimum koşullar gözönüne alınarak (68) nolu denkleme göre; anot çamurlarında bulunan seleniyuma eşdeğer miktarda ham anot çamuru, 400 °C de kavrulmuş anot çamuru karıştırılarak üzerine ham anot çamuru ve 400 °C de kavrulmuş anot çamuru içerisindeki toplam seleniyuma karşılık gelen miktarın 5,5 katı H₂SO₄ ilave edildi. 220 °C sıcaklıkta 8 atm O₂ basıncı altında 1 saat otoklavda tutuldu. Daha sonra otoklavdan çıkarılan numune saf su ile yıkanarak bakır CuSO₄ halinde çözeltilmeye alındı. Bakır alınmış anot çamuru 110 °C de kurutularak -100 mesh altına öğütüldü. Bundan sonraki özütleme deneylerinde bu bakır alınmış anot çamuru kullanıldı.

Literatürlerde yükseltgen olarak genellikle Fe³⁺, H₂O₂, O₃, KHSO₅ ve KMnO₄ gibi yükseltgen maddeler kullanıldığı belirtilmektedir.

Bu deneylerde yukarıda belirtilen yükseltgenler dışında



reaksiyonundan esinlenerek(64) ve anot çamurunda bulunan selenyumdan yararlanmak için SeO₂ kullanılmıştır.

3.2.6. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyoüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

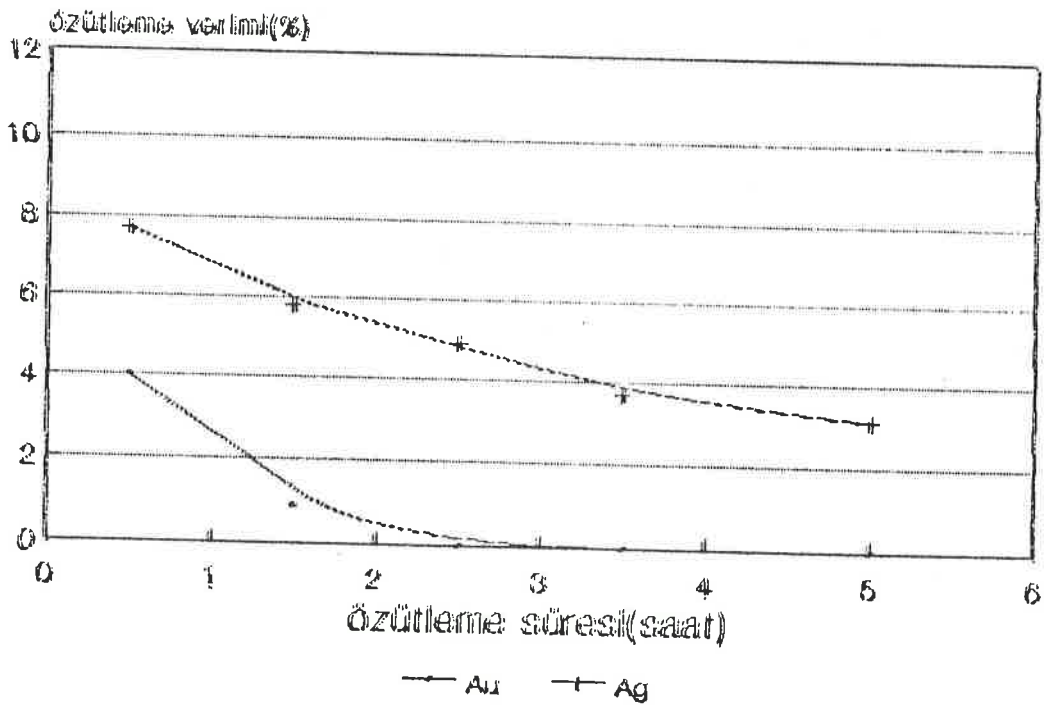
Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru	: 20,0000 g
Tiyoüre çözeltisinin hacmi	: 200 ml
Tiyoüre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
SeO ₂ miktarı	: 0,3000 g
pH	: 2,0
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltilmeye geçen Au ve Ag miktarları tablo 12 ve Şekil 11 de verilmiştir.

Tablo 12. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyoüre Çözeltilisi ile Özütlenmesi

Özütlenme Süresi Saat	Özütlenme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	4,0	7,7
1,5	0,9	5,8
2,5	-	4,9
3,5	-	3,7
5,0	-	3,1



Şekil 11. Özütlenme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.7. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

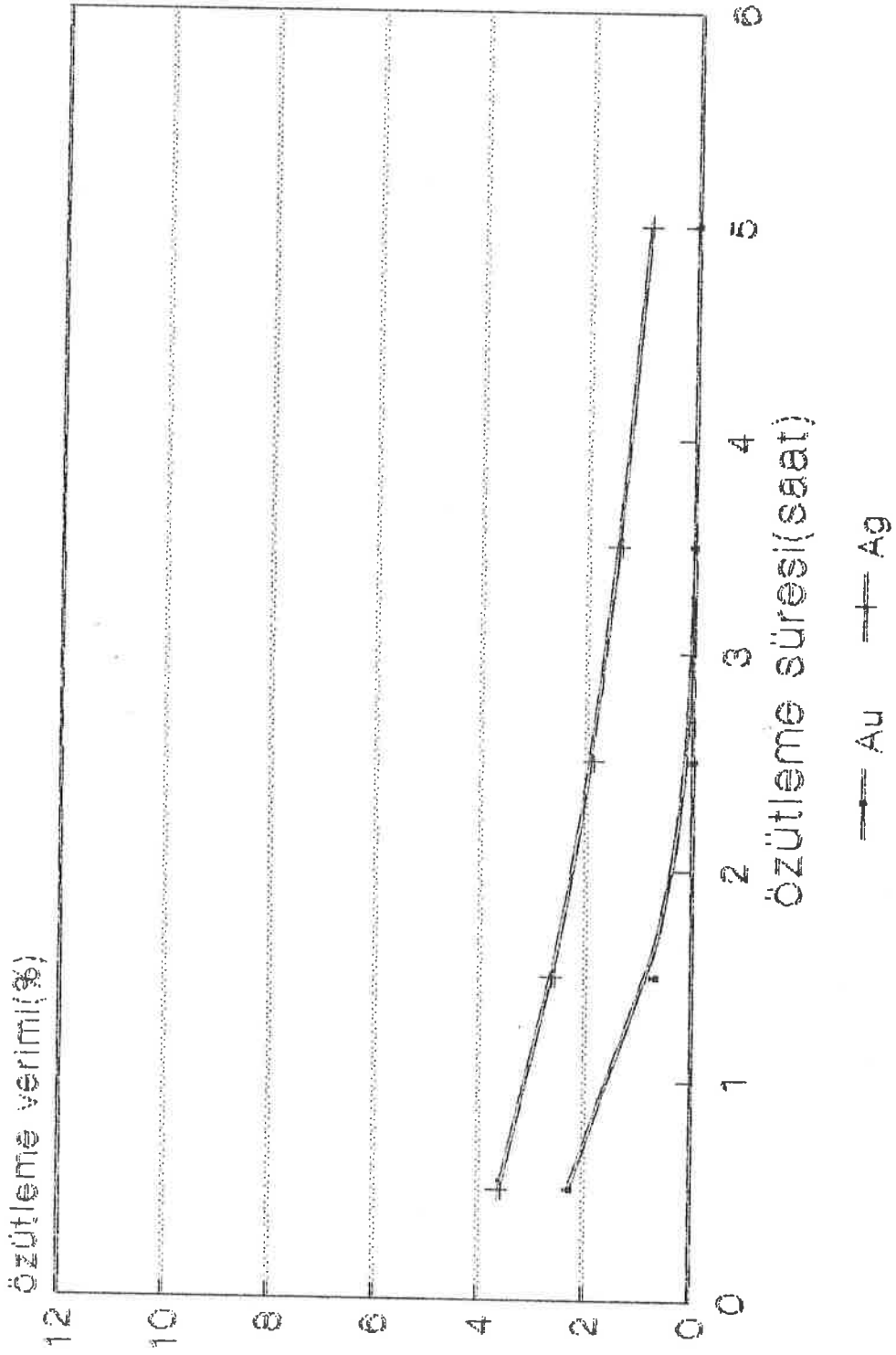
Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru	: 20,0000 g
Tiyöüre çözeltisinin hacmi	: 200 ml
Tiyöüre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
SeO ₂ miktarı	: 0,5000 g
pH	: 2,0
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 13 ve şekil 12 de verilmiştir.

Tablo 13. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	2,3	3,6
1,5	0,7	2,6
2,5	-	1,9
3,5	-	1,4
5,0	-	0,9



Şekil 12. özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.8. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

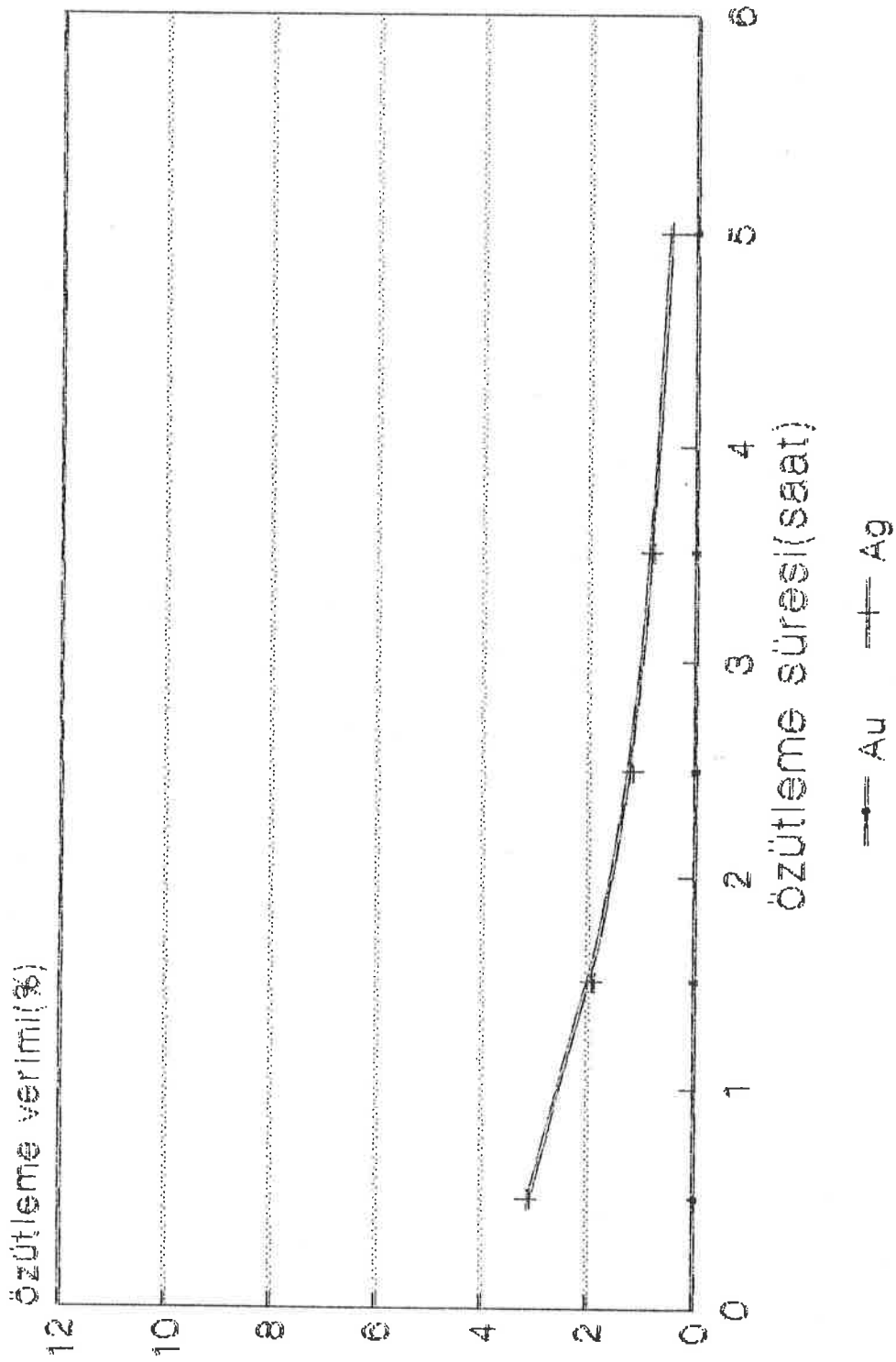
Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru	: 20,0000 g
Tiyöre çözeltisinin hacmi	: 200 ml
Tiyöre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
SeO ₂ miktarı	: 0,7000 g
pH	: 2,0
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltiliye geçen Au ve Ag miktarları tablo 14 ve şekil 13 de verilmiştir.

Tablo 14. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	-	3,1
1,5	-	1,9
2,5	-	1,2
3,5	-	0,8
5,0	-	0,5



Şekil 13. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Ekisi

3.2.9. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Deney Koşulları:

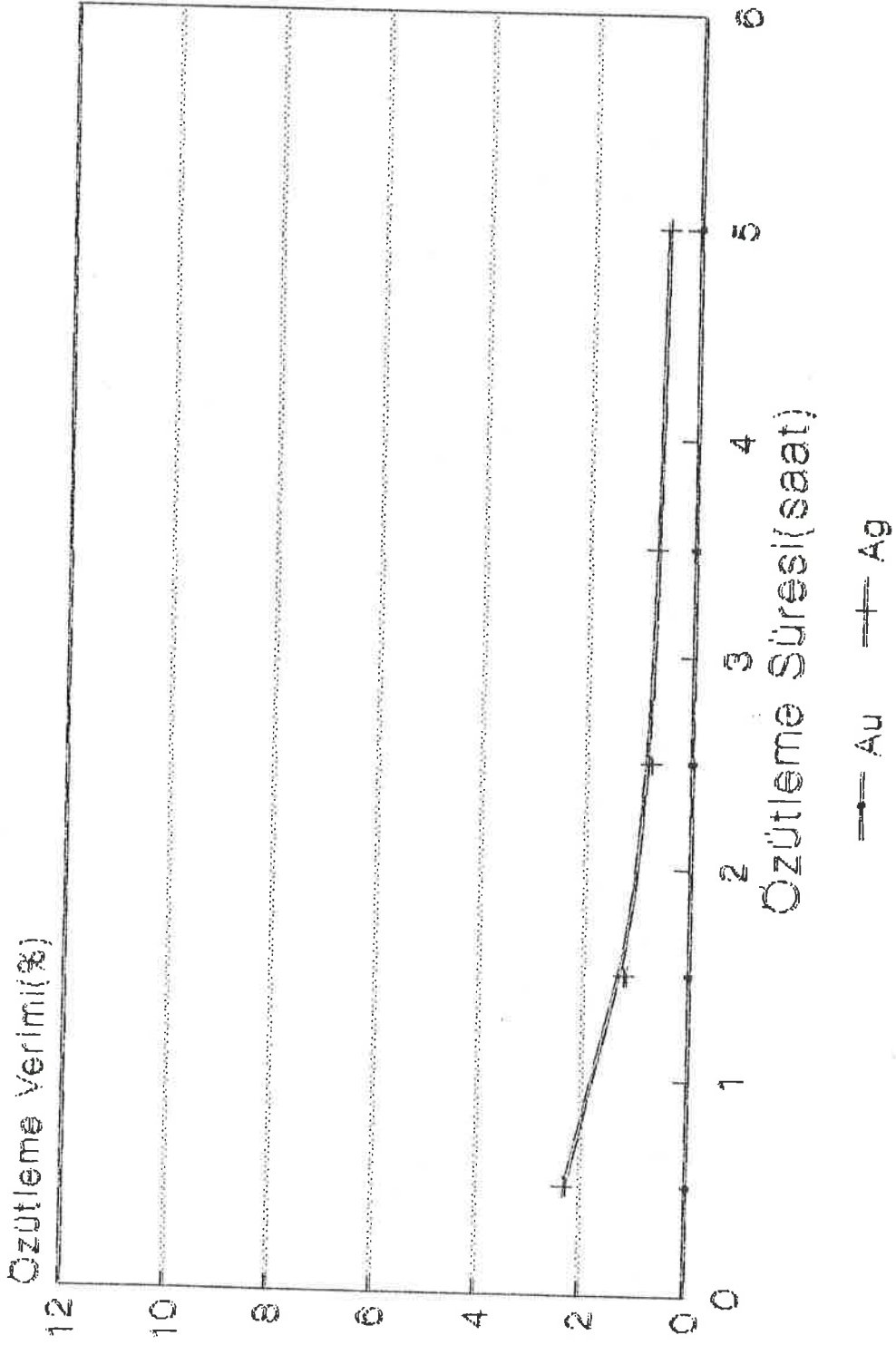
Bakır alınmış anot çamuru	: 20,0000 g
Tiyöre çözeltisinin hacmi	: 200 ml
Tiyöre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
SeO ₂ miktarı	: 1,0000 g
pH	: 2,0
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 15 ve şekil 14 te verilmiştir.

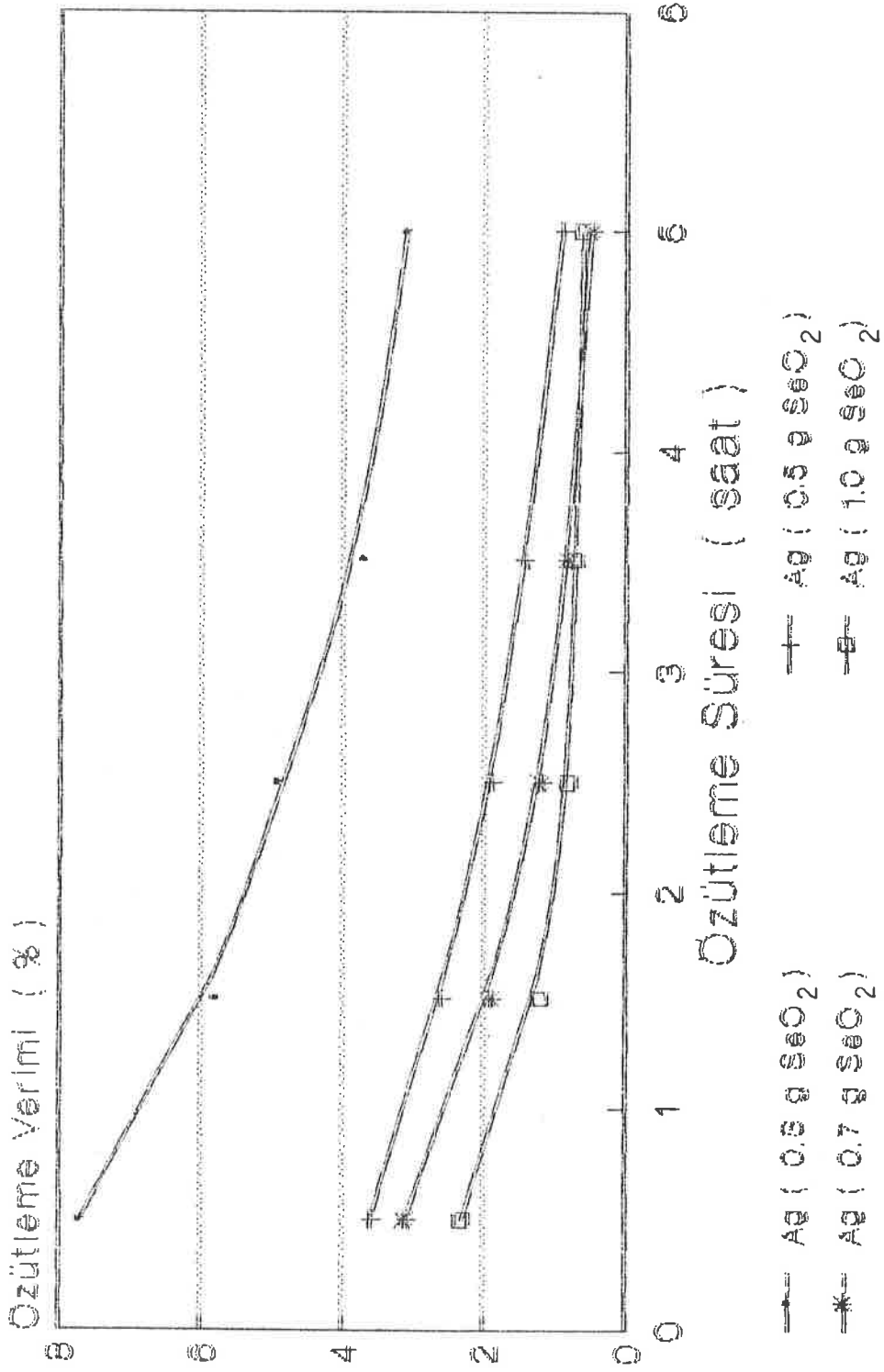
Tablo 15. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	-	2,3
1,5	-	1,2
2,5	-	0,8
3,5	-	0,7
5,0	-	0,6

Deney 3.2.6 - 3.2.9'un verileri şekil 15'te verilmiştir.



Şekil 14. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

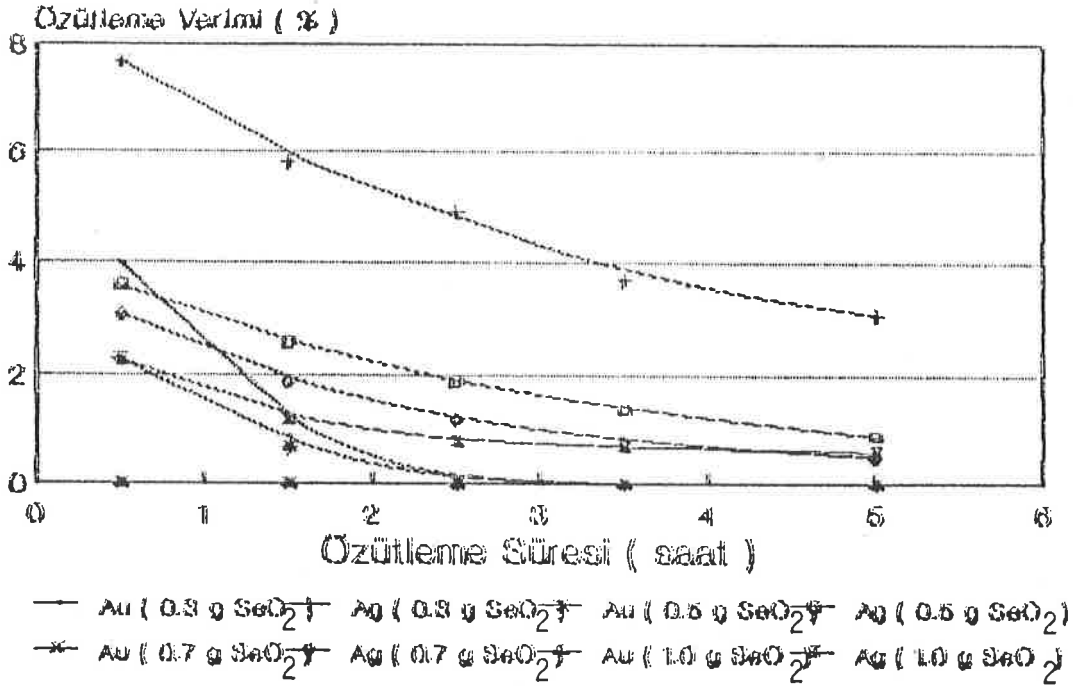


Şekil 15. Özütleme Süresinin Ag Verimine Etkisi

Bakırı Alınmış Anot Çamuru : 20,000 g , Tiyoüre Miktarı : 2,000 g/200 ml

pH : 2,0 , Sıcaklık 30 °C

SeO_2 miktarının Au ve Ag özütlenmesine etkisi şekil 16'da verilmiştir.



Şekil 16. SeO_2 Miktarının Au ve Ag Özütlenmesine Etkisi

Bakırı alınmış anot çamuru : 20,000 g

Tiyüre miktarı : 2,000 g/200 ml , pH : 2,0

Sıcaklık : 30 °C

Şekil 16'dan görüldüğü gibi SeO_2 miktarı arttıkça Au ve Ag özütlenmesinde bir azalma meydana gelmektedir. Şekil 11-15 ten görüldüğü gibi özütlenme süresinin artması ile Au ve Ag özütlenmesinde bir azalma meydana gelmektedir.

Bu deneylerden olumlu bir sonuç alınamadığı için yükseltgen olarak Fe^{3+} kullanılarak deneyler yapılmıştır.

3.2.10. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru : 10,0000 g

Tiyöre çözeltisinin hacmi : 250 ml

Tiyöre çözeltisinin derişimi : 10,0 g/L

Fe³⁺ miktarı : 1,25 g (9,042 g Fe(NO₃)₃·9H₂O)

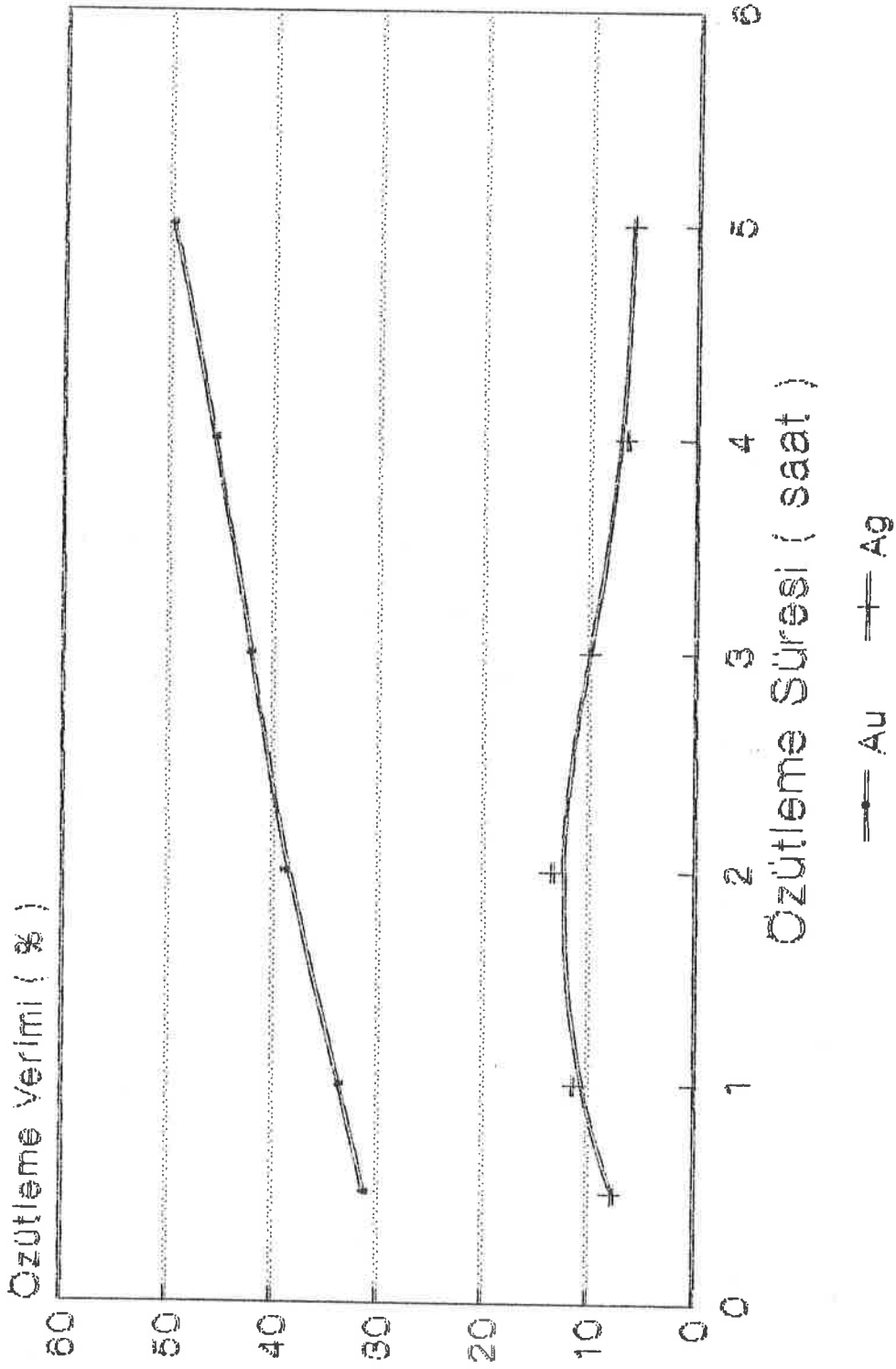
pH : 1,0

Sıcaklık : 30 °C

Deney sonucunda çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 16 ve şekil 17'de verilmiştir.

Tablo 16. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	31,2	7,7
1,0	33,6	11,4
2,0	38,8	13,4
3,0	42,1	10,0
4,0	45,5	6,5
5,0	49,7	6,1



Şekil 17. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.11. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

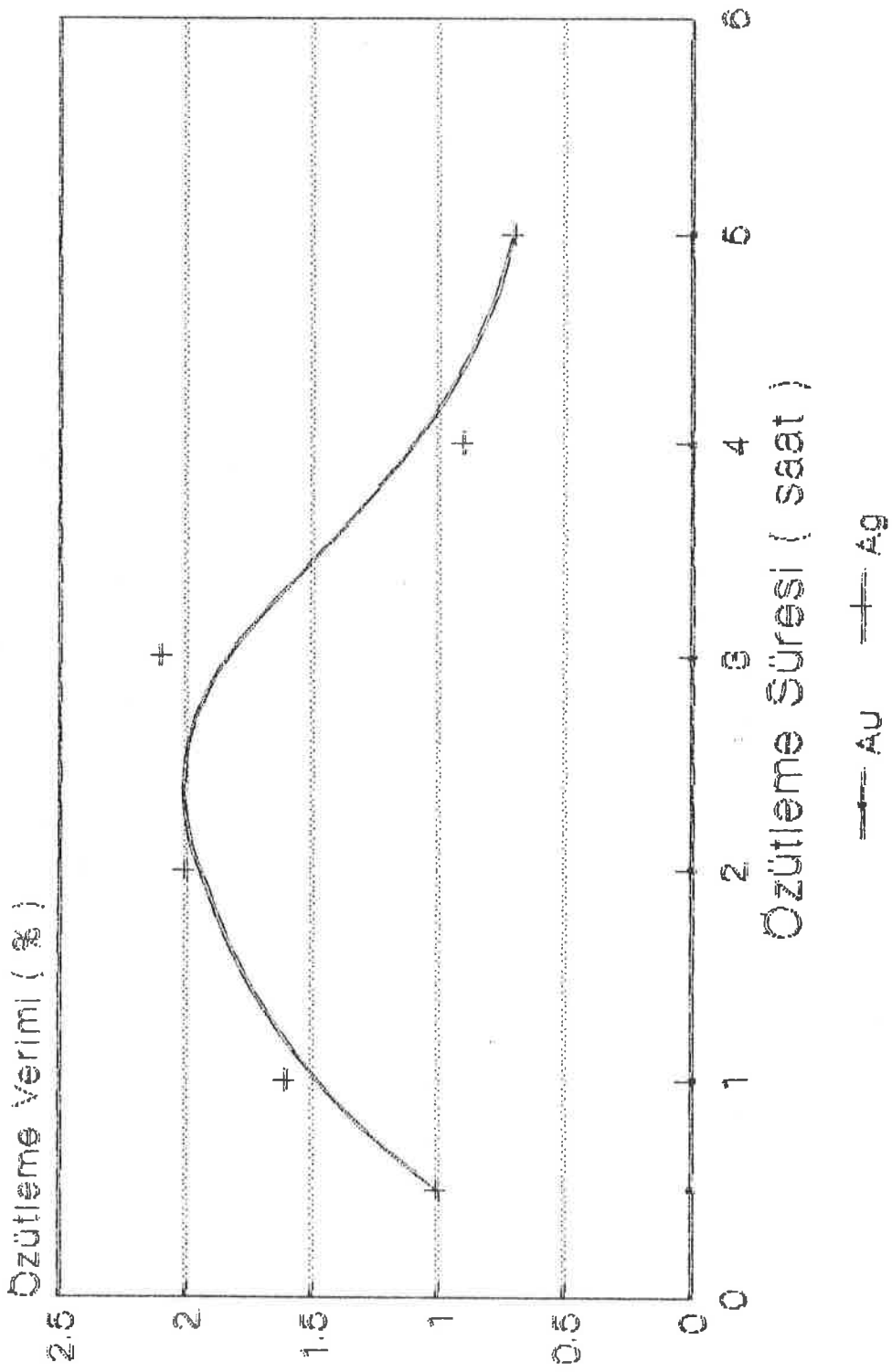
Deney Koşulları:

Bakır alınmış anot çamuru	:	10,0000 g
Tiyöre çözeltisinin hacmi	:	250 ml
Tiyöre çözeltisinin derişimi	:	10,0 g/L
Fe ³⁺ miktarı	:	5,00 g (18,084 g Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O)
pH	:	1,0
Sıcaklık	:	30 °C

Deney sonucu çözeltiliye geçen Au ve Ag miktarları tablo 17 ve şekil 18 de verilmiştir.

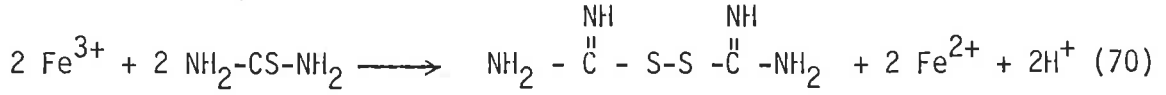
Tablo 17. Bakır Alınmış Anot Çamurunun Tiyöre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütlenme Süresi Saat	Özütlenme Verimi %	
	Au	Ag
0,5	-	1,0
1,0	-	1,6
2,0	-	2,0
3,0	-	2,1
4,0	-	0,9
5,0	-	0,7

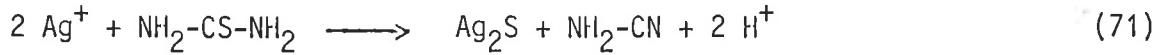


Şekil 18. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

Deney 3.2.10 ve 3.2.11'in sonuçlarından görüldüğü gibi Fe^{3+} miktarının 10,0 g/L olması halinde, Au ve Ag özütlenmesinde büyük miktarlarda düşüş gözlenmekte ve hatta özütlenme hemen hiç olmamaktadır. Bunun da nedeni aşağıdaki reaksiyon sonucu oluşan



formamidin disülfür, seyreltik asidik çözeltilerde çok kararlı olmadığından kükürt, siyanamid ve tiyoüre vermek üzere bozunur(64). Oluşan elementel kükürt altın yüzeyini pasifleştirerek altının özütlenmesini azaltır(35). Gümüş özütlenmesindeki azalma ise aşağıdaki denkleme göre(65),



Ag_2S oluşumuna dayanmaktadır.

Bu deneyler sonucunda altın ve gümüşün özütlenmesinde iyi bir sonuç alınmadığından ortamda bulunan selenyum ve tellürü uzaklaştırmak için bakırı alınmış anot çamuru, Na_2SO_3 ve Na_2S özütlenmesine tabi tutularak tellür ortamdan uzaklaştırılmıştır(63).

Elde edilen çökelek içerisinde bulunan gümüşün bir kısmı Ag_2Se ve Ag_2S bileşikleri halinde bulunduğundan dolayı selenür ve sülfür içermeyen gümüş yapısına dönüştürmek için numune, $700^\circ C$ de dört saat kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Böylece $700^\circ C$ de kavrulmuş anot çamuru üzerinde tiyoüre özütlenmesi yapıldı.

3.2.12. Kavrulmuş Anot Çamurunun Tiyöüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

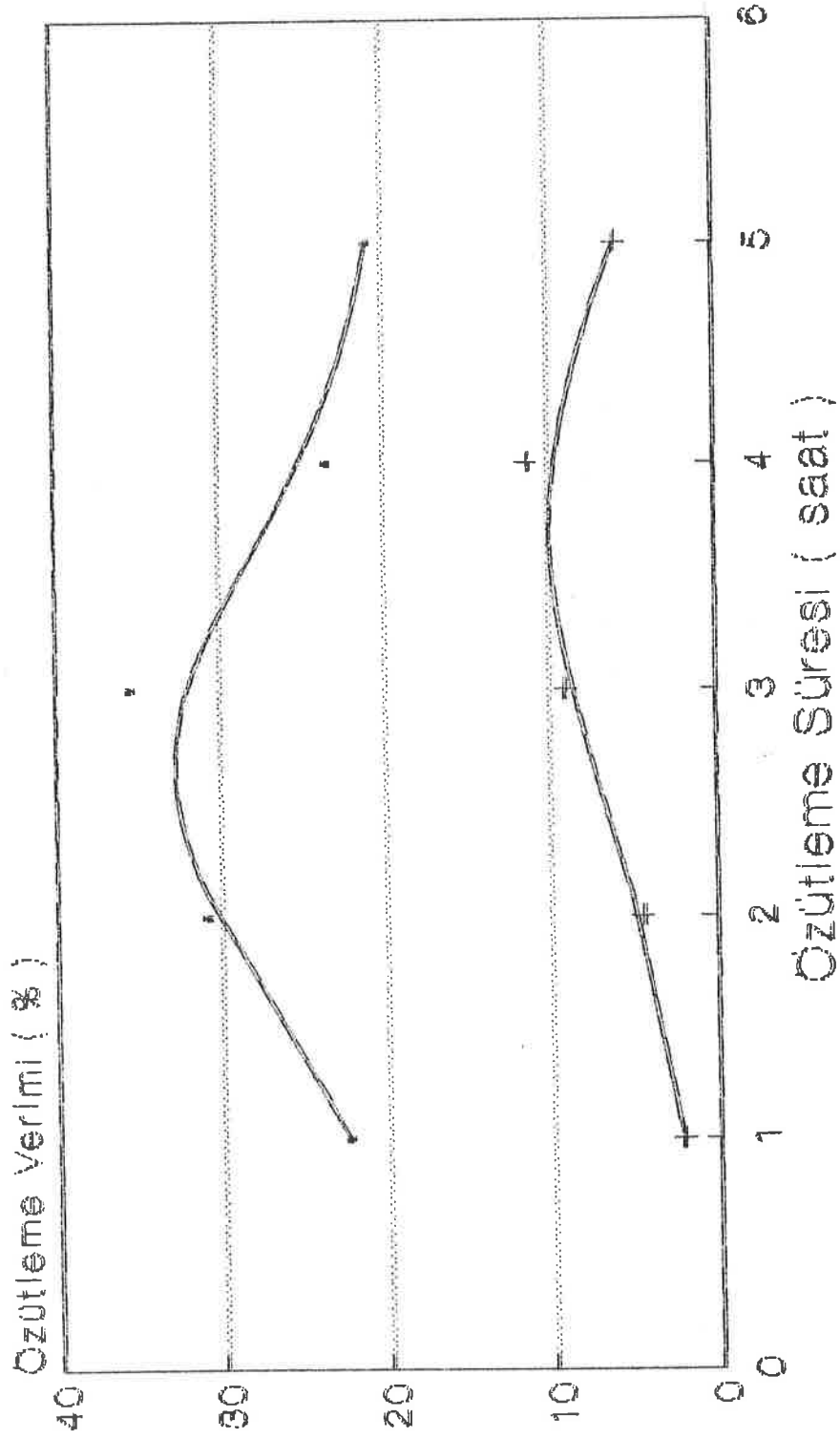
Deney Koşulları :

Kavrulmuş anot çamuru	:	10,0000 g
Tiyöüre çözeltisinin hacmi	:	250 ml
Tiyöüre derişimi	:	10,0 g/L
Fe ³⁺ miktarı	:	1.25 g (9,042 g Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O)
pH	:	1,0
Sıcaklık	:	30 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 18 ve şekil 19 da verilmiştir.

Tablo 18. Kavrulmuş Anot Çamurunun Tiyöüre Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütlenme Süresi Saat	Özütlenme Verimi %	
	Au	Ag
1,0	22,4	2,2
2,0	30,9	4,4
3,0	35,4	9,1
4,0	23,4	11,2
5,0	20,9	5,9

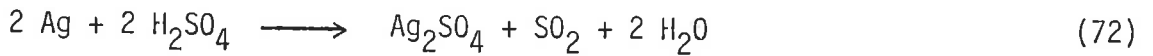


Şekil 19. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

Bütün bu deneylerden olulmu bir sonuç alınamadığından ortamda bulunan gümüşün altından ayrı bir basamakta ayrılması için otoklav koşullarında, oksijen basıncı altında değişik miktarda H_2SO_4 ile reaksiyona tabi tutularak çalışmalar sürdürülmüştür.

3.2.13. 700 °C de Kavrulmuş ve 0,1 M H_2SO_4 ile Yıkanmış Anot Çamurunun H_2SO_4 ile Otoklav Koşullarında Reaksiyonu

Numunedeki gümüşün çözeltiliye alınması için aşağıdaki reaksiyon denklemi-ne göre kavrulmuş ve H_2SO_4 ile yıkanmış ve kurutulmuş numunedeki gümüş miktarına (%19,8) göre eşdeğer miktar ve eşdeğer miktarın 1,5-2,0-2,5-3,0-4,0-5,0 katı derişik H_2SO_4 ilave edildi.



Otoklavda 350 °C, 8 atm oksijen basıncı altında 1 saat tutulan numuneler, otoklavdan çıkarıldıktan sonra 3 M NH_3 ile özütlendi. Çözeltiliye geçen gümüş miktarları analiz edildi. Geriye kalan numune 0,1 M H_2SO_4 ile özütlendi. Geriye kalan numneler derişik HNO_3 ile çözünürleştirildikten sonra geriye gümüş kalıp kalmadığına bakıldı. Deney sonuçları tablo 19'da verilmiştir.

Tablo 19. 700 °C de Kavrulmuş ve 0,1 M H_2SO_4 ile Yıkanmış Anot Çamurunun 8 atm. O_2 Basıncı Altında 350 °C de H_2SO_4 Reaksiyonu

H_2SO_4 Miktarı		Çözeltiliye Geçen Ag %		
Eşdeğer	ml	NH_3	H_2SO_4	HNO_3
1,0	0,21	99,0	0,8	0,2
1,5	0,31	99,7	0,2	0,1
2,0	0,41	98,2	1,5	0,3
2,5	0,52	98,9	0,8	0,3
3,0	0,62	99,8	0,1	0,1
4,0	0,82	99,4	0,4	0,2
5,0	1,03	99,5	0,2	0,3

3.2.14. 700 °C Kavrulmuş ve 1 M NaOH ile Yıkanmış Anot Çamurunun Çamurunun Otoklav Koşullarında H₂SO₄ ile Reaksiyonu

700 °C de 4 saat kavrulmuş ve 1 M NaOH ile özütlenmiş anot çamuru saf su ile yıkanarak 110 °C de kurutuldu. Bu çamurdan ikişer gramlık numuneler alınarak (72) nolu denkleme göre, anot çamurundaki gümüş miktarına(%24,4) eşdeğer miktarda ve eşdeğer miktarın 1,5 - 2,0 - 2,5 - 3,0 - 4,0 - 5,0 katı H₂SO₄ ilave edildi ve otoklavda 350 °C de 8 atm oksijen basıncı altında 1 saat süreyle tutuldu. Otoklavdan çıkarılan numuneler önce 0,1 M H₂SO₄ ile özütlendi. Daha sonra numuneler 3 M NH₃ ile özütlendi. Geriye kalan numune en son derişik HNO₃ ile çözünürleştirilerek geriye gümüşün kalıp kalmadığına bakıldı. Çözeltiye geçen gümüş miktarları tablo 20'de verilmiştir.

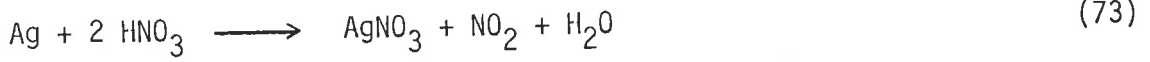
Tablo 20. 700 °C de kavrulmuş ve 1 M NaOH ile Yıkanmış Anot Çamurunun 350 °C Sıcaklıkta 8 atm O₂ Basıncı Altında H₂SO₄ ile Reaksiyonu

H ₂ SO ₄ Miktarı		Çözeltiye Geçen Ag Miktarı %		
Eşdeğer	ml	0,1 H ₂ SO ₄	NH ₃	HNO ₃
1,0	0,25	82,1	17,7	0,2
1,5	0,375	75,2	24,7	0,1
2,0	0,50	70,4	29,3	0,3
2,5	0,625	65,0	34,8	0,2
3,0	0,75	60,8	39,1	0,1
4,0	1,00	57,2	42,6	0,2
5,0	1,25	60,2	39,6	0,2

Tablo 20'den görüldüğü gibi, gümüşün çözeltiye alınması için eşdeğer miktarda H₂SO₄ ile yapılan deneyin koşulları oldukça uygun görülmektedir. Bundan dolayı bu koşullar altında gümüş çözeltiye alındıktan sonra geriye kalan numunedeki altının tiyoüre çözeltisi ile özütlenmesi yapılabilir.

3.2.15. 700 °C de Kavrulmuş Anot Çamurunun HNO₃ ile Reaksiyonu

700 °C de 4 saat kavrulmuş anot çamurundan ikişer gramlık numuneler alınarak üzerine aşağıdaki denkleme göre, anot çamurunda bulunan Ag miktarına

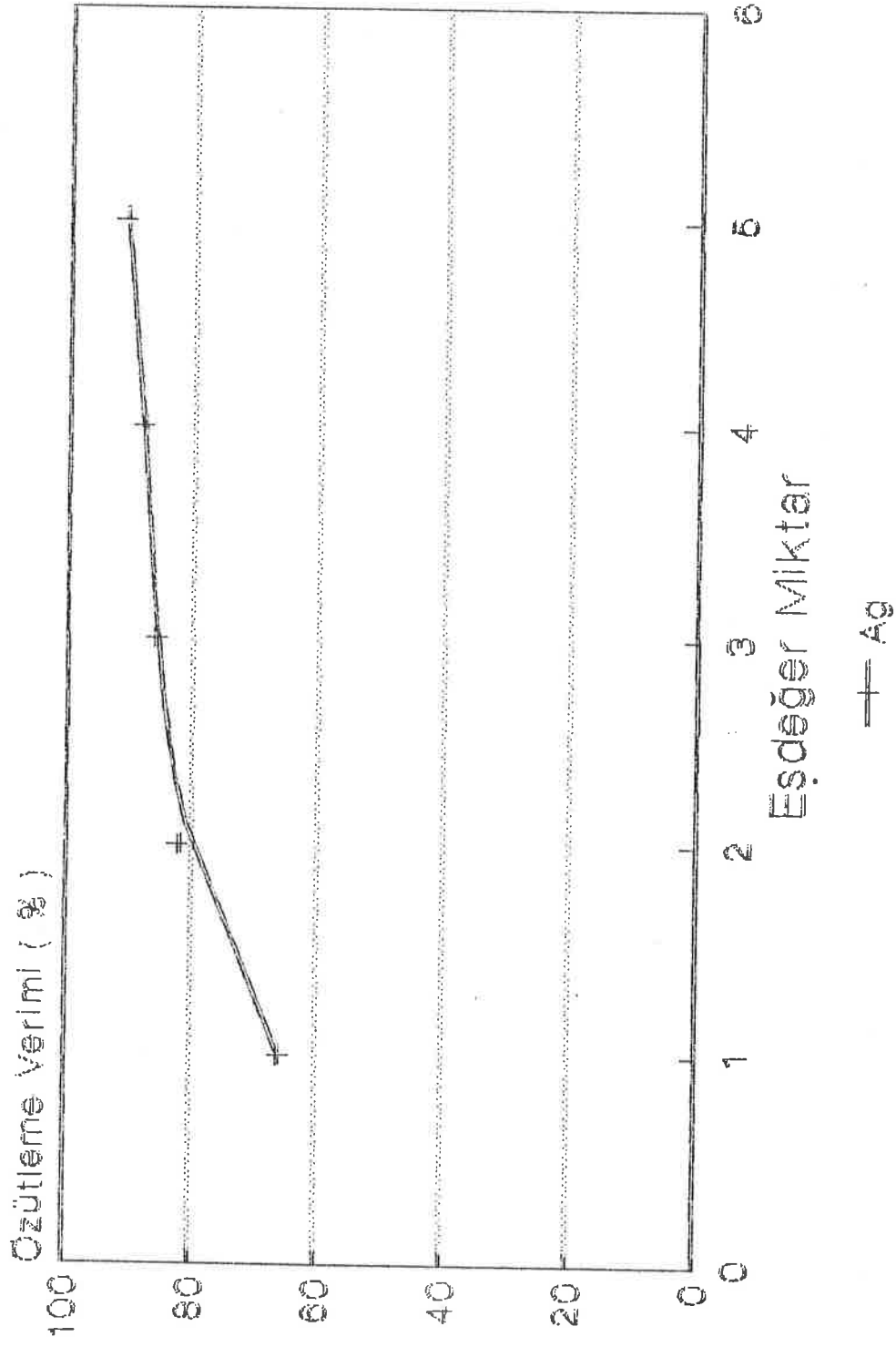


eşdeğer miktarda ve eşdeğer miktarın 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 katı 1:1 lik HNO₃ ilave edildi . Isıtıcı üzerinde hafif ısıda 1 saat ısıtıldı. Çözeltiye geçen gümüş miktarları analiz edildi. Deney sonuçları tablo 21 ve şekil 20'de verilmiştir.

Tablo 21. 700 °C de Kavrulmuş Anot Çamurunun 1:1 lik HNO₃ ile Reaksiyonu Sonucu Çözeltiye Geçen Ag Miktarları

HNO ₃ Miktarı (Eşdeğer)	Çözeltiye Geçen Ag Miktarı %
1	66
2	82
3	86
4	88
5	91

Bütün bu deneylerden sonra altının iyi bir şekilde özütlenmesi için kavrulmuş anot çamurundaki gümüşün uzaklaştırılması amacıyla daha önceki deneylerde kullanılan kavrulmuş anot çamuru birleştirilerek derişik HNO₃ ile kaynatıldı. Ortamdaki gümüş çözeltiye alındı. Geriye kalan çökelek saf su ile yıkanarak 110 °C de kurutuldu. Numunenin yapılan analizinde % 3,08 Au , % 0,9 Ag , % 0,2 Se ve % 0,1 Te bulunduğu saptanmıştır. Bundan sonraki özütleme deneylerinde elde edilen bu numune kullanılmıştır.



Şekil 20. 700 °C de Kavrulmuş Anot Çamurunun 1:1 lik HNO₃ ile Reaksiyonu Sonucu
 Çözeltiye Geçen Gümüş Miktarları

3.2.16. Gümüşü Alınmış Numunenin H_2SO_4 'li Ortamda Tiyöüşe Çözeltisi ile Özütleme

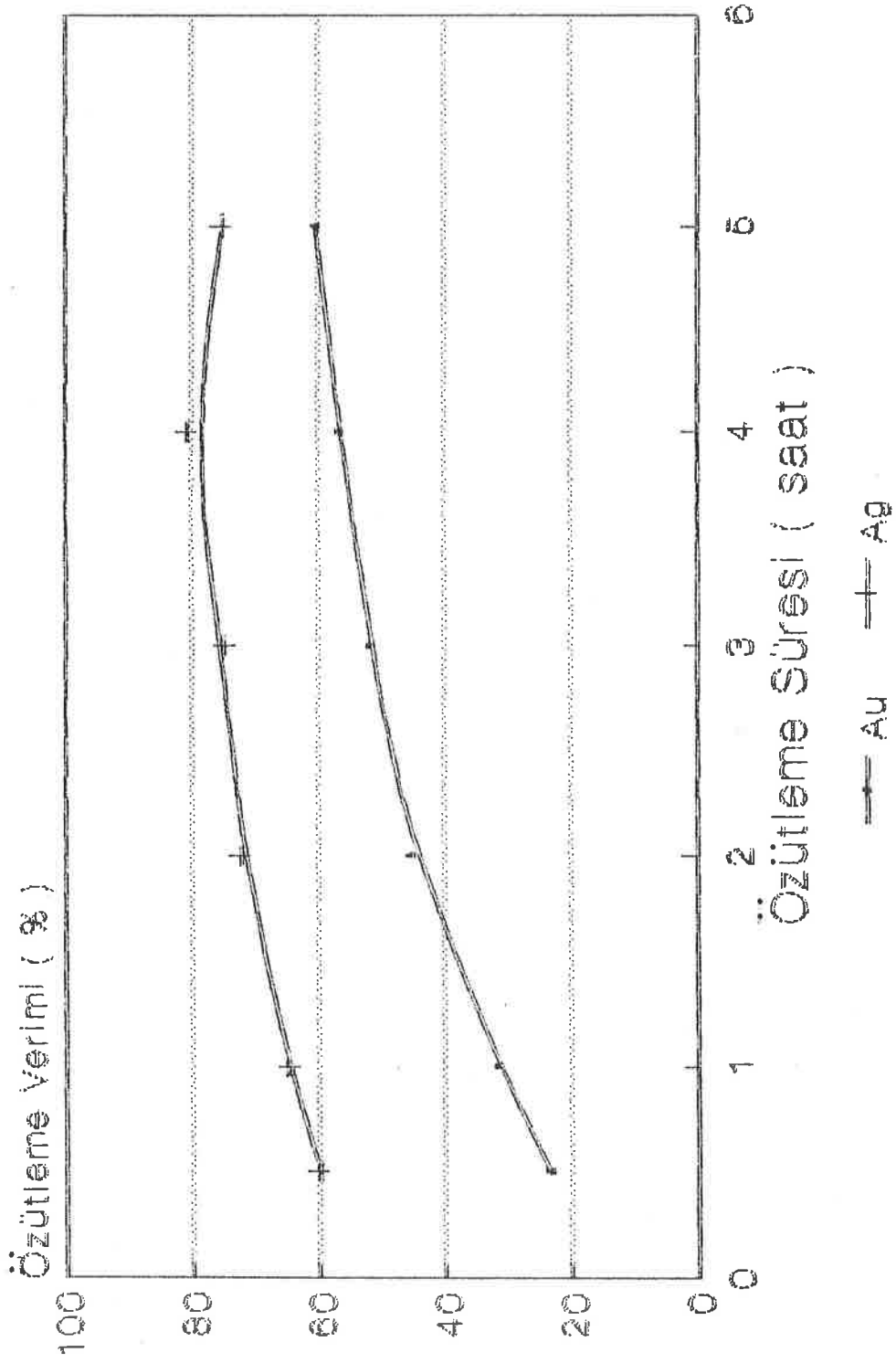
Deney Koşulları :

Gümüşü alınmış numune	: 1,4373 g
Tiyöüşe çözeltisinin hacmi	: 250 ml
Tiyöüşe çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
pH	: 1,0
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltiliye geöen Au ve Ag miktarları tablo 22 ve Şekil 21 de verilmiştir.

Tablo 22. Gümüşü Alınmış Numunenin Tiyöüşe Çözeltisi ile Özütleme

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %		Bozulan Tiyöüşe %
	Au	Ag	
0,5	23,3	59,8	
1,0	31,4	64,9	
2,0	45,3	72,2	
3,0	51,7	74,9	
4,0	56,6	80,6	
5,0	60,4	75,0	-



Şekil 21. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.17. Gümüşü Alınmış Numunenin HNO_3 'li Ortamda Tiyöüre Çözeltisi
ile Özütlenmesi

Deney Koşulları :

Gümüşü alınmış numune : 1,4506 g

Tiyöüre çözeltisinin hacmi : 250 ml

Tiyöüre çözeltisinin derişimi : 10,0 g/L

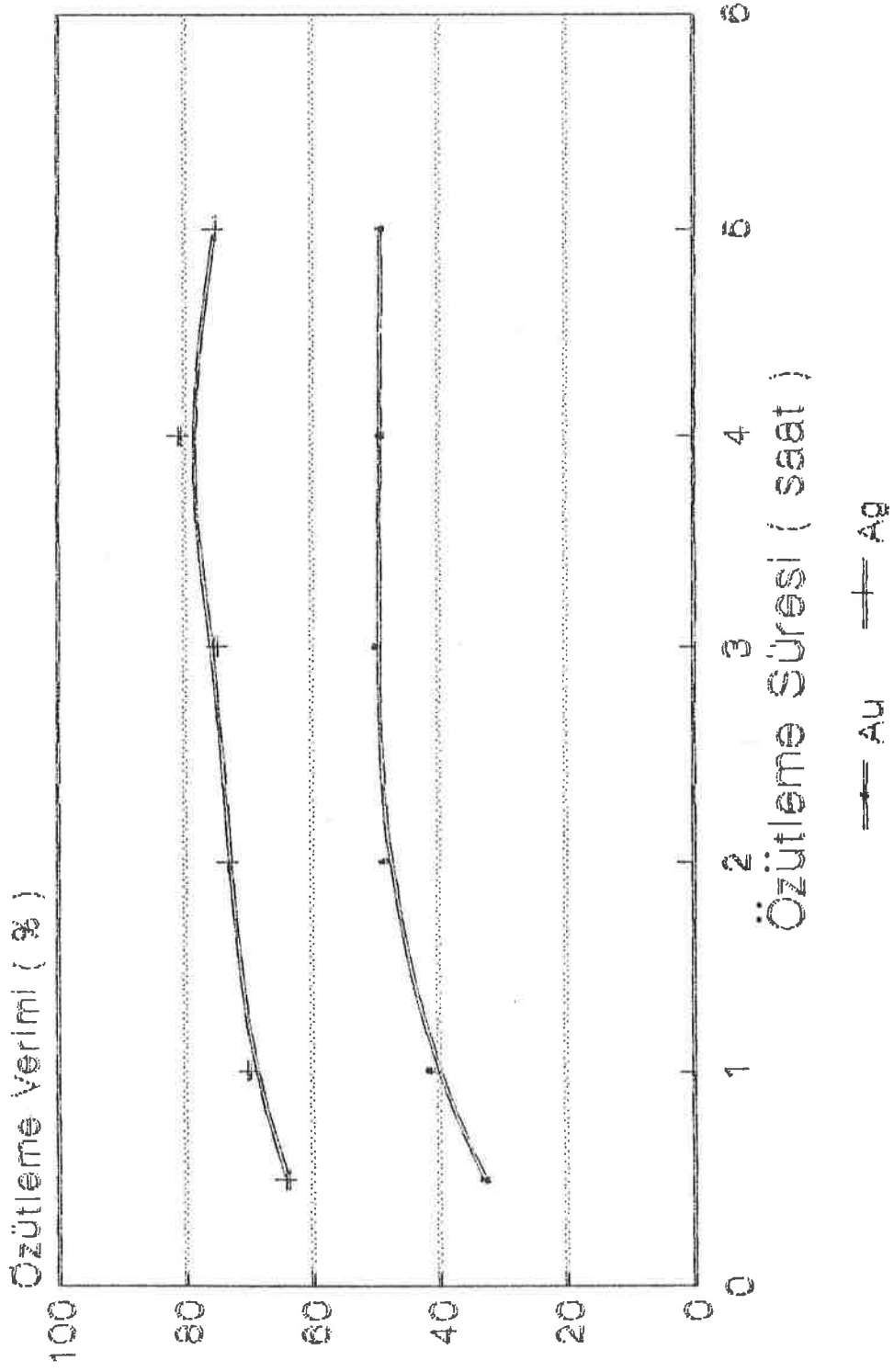
pH : 1,0

Sıcaklık : 30 °C

Deney sonucu çözeltiliye geçen Au ve Ag miktarları tablo 23 ve şekil 22 de verilmiştir.

Tablo 23. Gümüşü Alınmış Numunenin Tiyöüre Çözeltisi
ile Özütlenmesi

Özütlenme Süresi Saat	Özütlenme Verimi %		Bozulan Tiyöüre %
	Au	Ag	
0,5	32,8	63,9	
1,0	41,3	70,1	
2,0	48,7	73,0	
3,0	49,7	75,0	
4,0	49,2	80,7	
5,0	49,2	75,1	-



Şekil 22. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.18. Gümüşü Alınmış Anot Çamurunun H_2SO_4 'li Ortamda Tiyöüşe Çözeltisi ile Özütleme

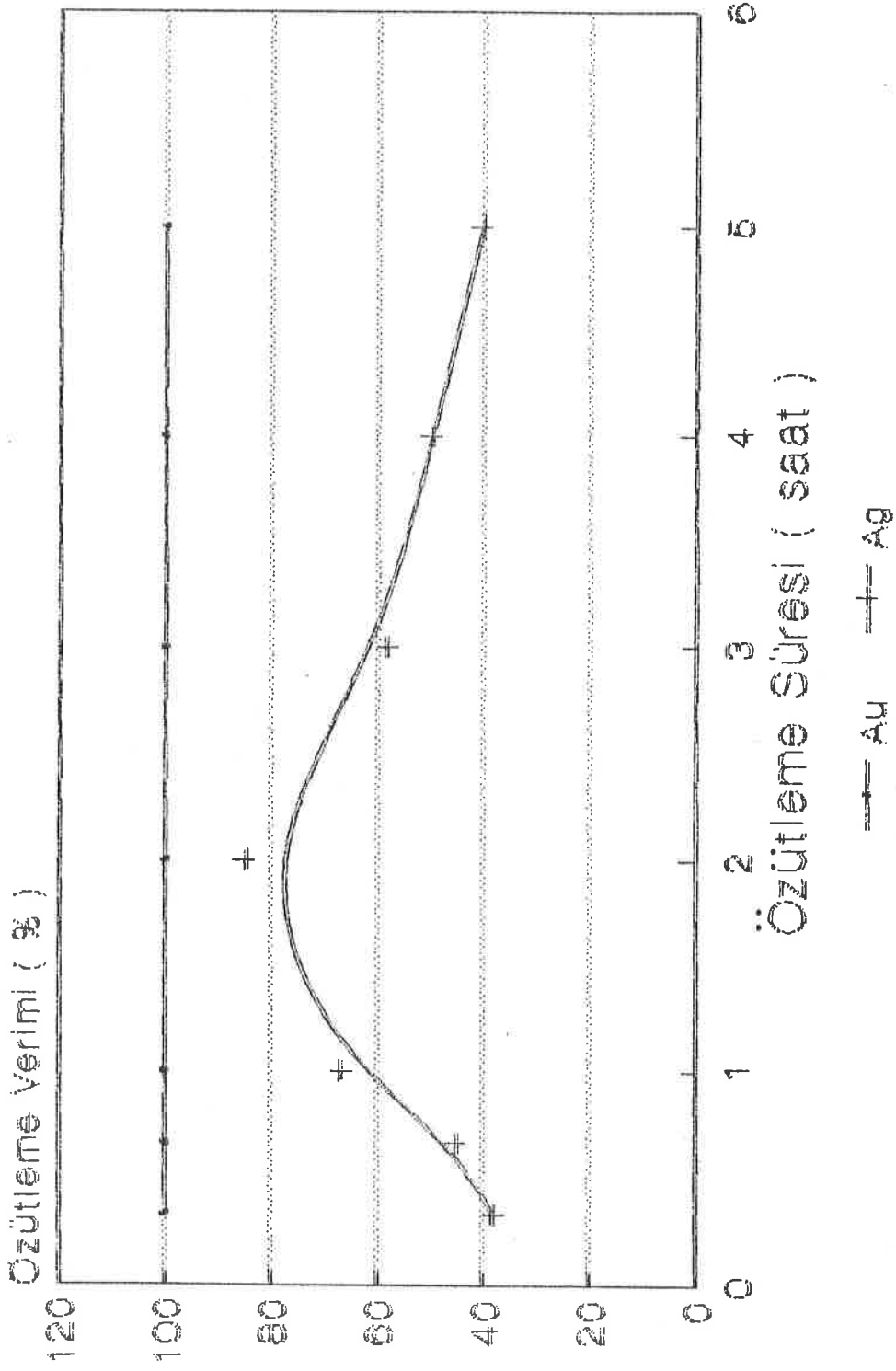
Deney Koşulları :

Gümüşü alınmış numune	:	1,4700 g
Tiyöüşe çözeltisinin hacmi	:	250 ml
Tiyöüşe çözeltisinin derişimi	:	10,0 g/L
Fe^{3+} miktarı	:	0,625 g (4,521 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
Fe^{3+} çözeltisinin derişimi	:	2,5 g/L
pH	:	1,0
Sıcaklık	:	30 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 24 ve Şekil 23 te verilmiştir.

Tablo 24. Gümüşü Alınmış Numunenin Tiyöüşe Çözeltisi ile Özütleme

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %		Bozulan Tiyöüşe %
	Au	Ag	
0,33	100	38,0	
0,66	100	44,9	
1,0	100	66,8	
2,0	100	84,6	
3,0	100	58,3	
4,0	100	49,6	
5,0	100	40,2	26,7



Şekil 23. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.19. Gümüşü Alınmış Numunenin H_2SO_4 'li Ortamda Tiyöüşe Çözeltisi
ile Özütleme

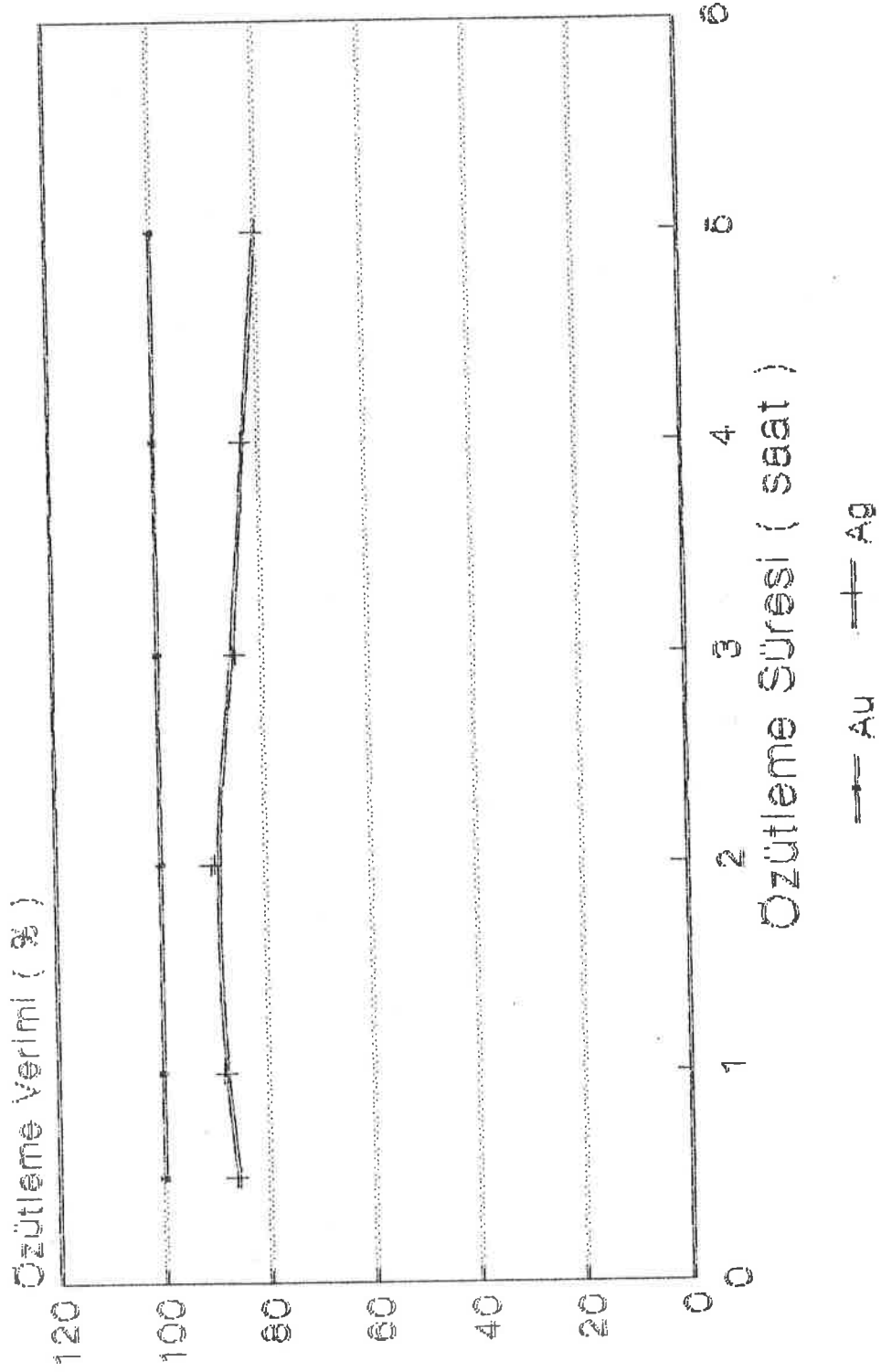
Deney Koşulları :

Gümüşü alınmış numune	: 1,5993 g
Tiyöüşe çözeltisinin hacmi	: 250 ml
Tiyöüşe çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
Fe^{3+} miktarı	: 1,25 g (9,042 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
Fe^{3+} çözeltisinin derişimi	: 5,0 g/L
pH	: 1,0
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 25 ve şekil 24 te verilmiştir.

Tablo 25. Gümüşü Alınmış Numunenin Tiyöüşe Çözeltisi
ile Özütleme

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %		Bozulan Tiyöüşe %
	Au	Ag	
0,5	100	86,0	
1,0	100	88,2	
2,0	100	90,1	
3,0	100	85,5	
4,0	100	83,1	
5,0	100	80,2	54,6



Şekil 24. özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.20. Gümüşü Alınmış Numunenin H_2SO_4 'li Ortamda Tiyoüre Çözeltisi
ile Özütlenmesi

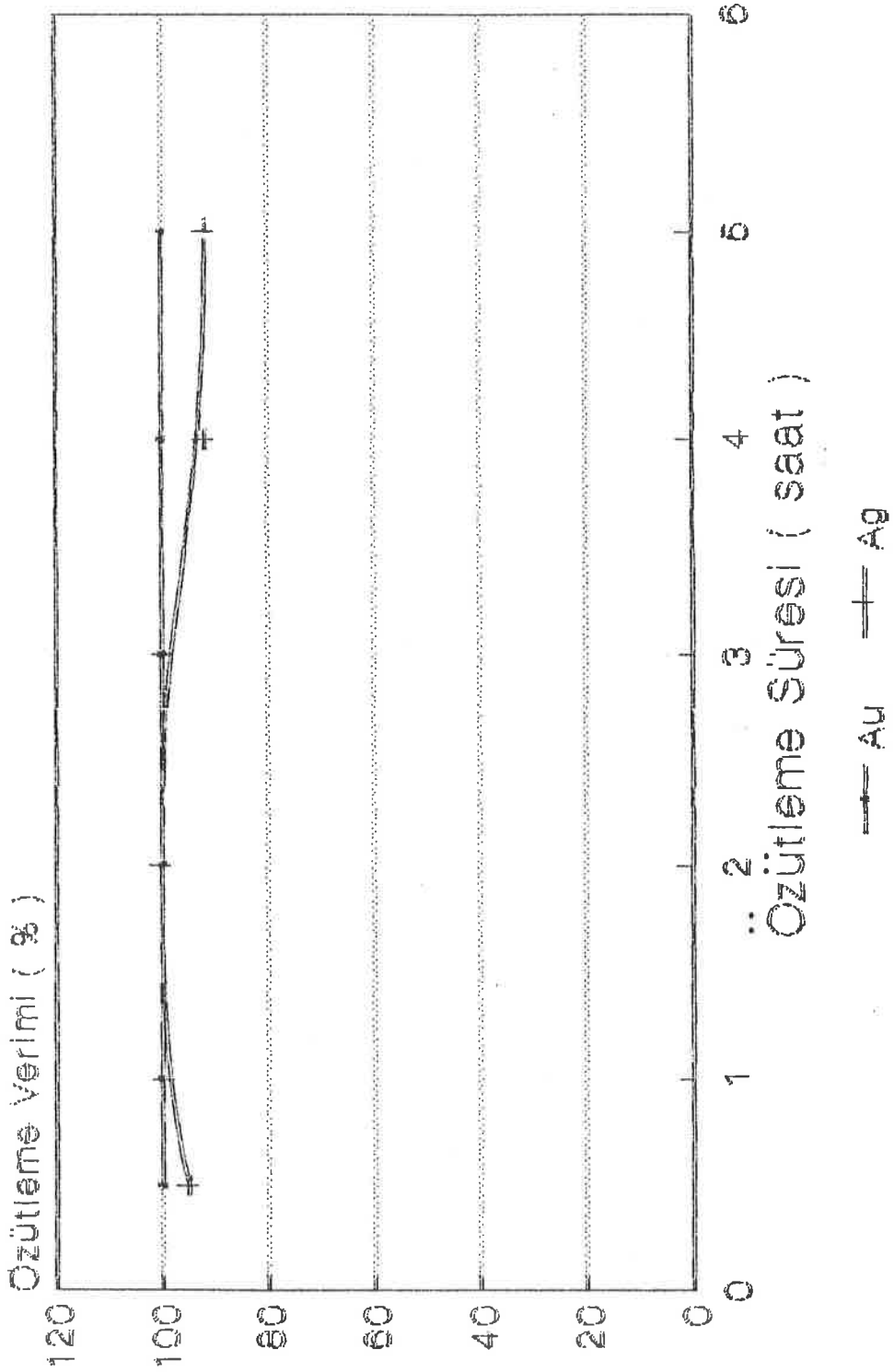
Deney Koşulları :

Gümüşü alınmış numune	:	1,4084 g
Tiyoüre çözeltisinin hacmi	:	250 ml
Tiyoüre çözeltisinin derişimi	:	10,0 g/L
Fe^{3+} miktarı	:	1,875 g (13,56 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
Fe^{3+} derişimi	:	7,50 g/L
pH	:	1,0
Sıcaklık	:	30 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 26 ve şekil 25 te verilmiştir.

Tablo 26. Gümüşü Alınmış Numunenin Tiyoüre Çözeltisi
ile Özütlenmesi

Özütlenme Süresi Saat	Özütlenme Verimi %		Bozulan Tiyoüre %
	Au	Ag	
0,5	100	95,0	
1,0	100	100,0	
2,0	100	100,0	
3,0	100	100,0	
4,0	100	91,7	
5,0	100	91,7	88,0



Şekil 25. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.21. Gümüşü Alınmış Numunenin H_2SO_4 'li Ortamda Tiyöüşe Çözeltisi
ile Özütleme

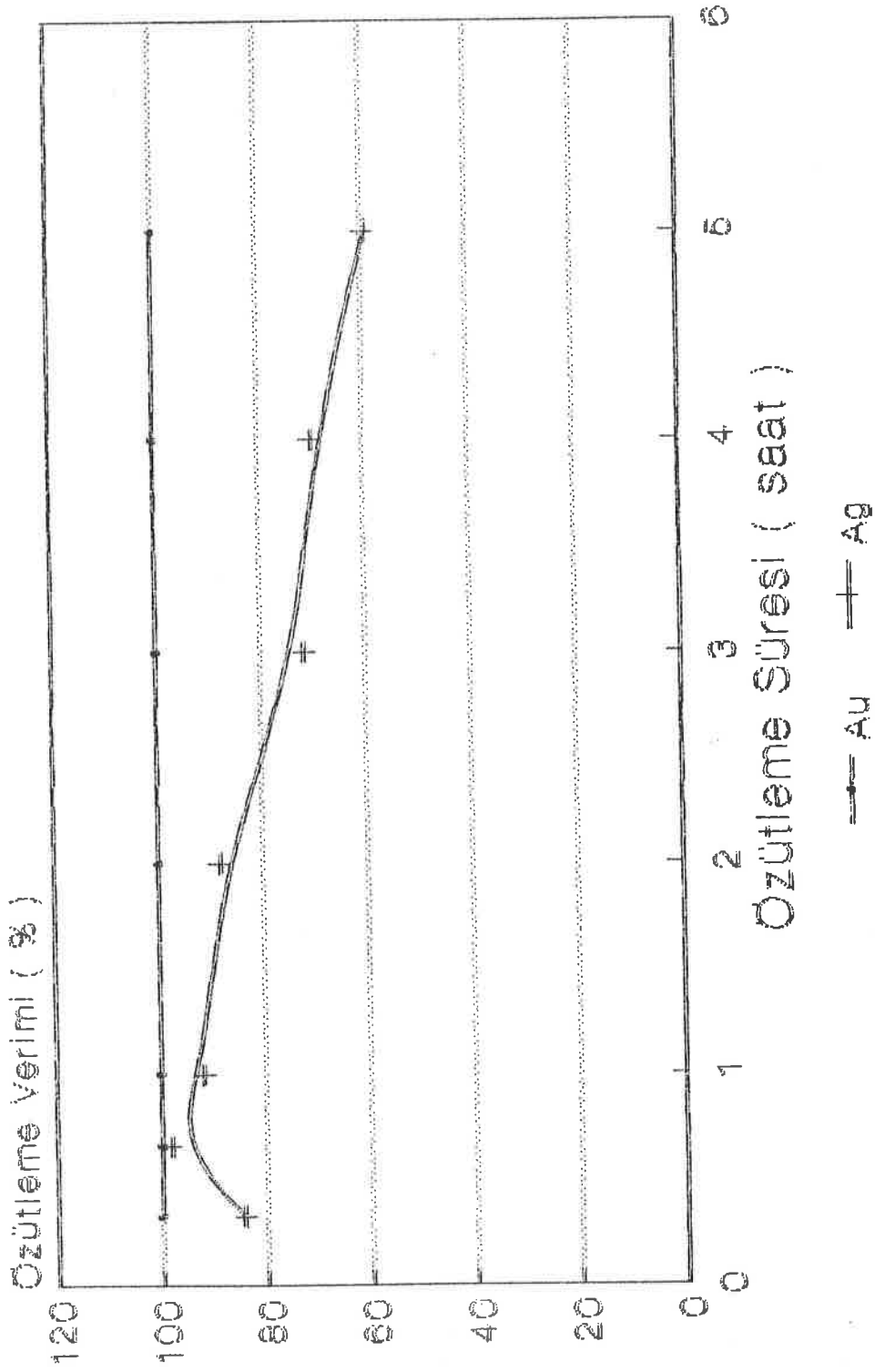
Deney Koşulları :

Gümüşü alınmış numune	:	1,4708 g
Tiyöüşe çözeltisinin hacmi	:	250 ml
Tiyöüşe çözeltisinin derişimi	:	10,0 g/L
Fe^{3+} miktarı	:	0,625 g (4,521 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
Fe^{3+} çözeltisinin derişimi	:	2,5 g/L
pH	:	1,0
Sıcaklık	:	40 °C

Deney sonucu çözültiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 27 ve Şekil 26 da verilmiştir.

Tablo 27. Gümüşü Alınmış Numunenin Tiyöüşe Çözeltisi
ile Özütleme

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %		Bozulan Tiyöüşe %
	Au	Ag	
0,33	100	84,8	
0,66	100	98,1	
1,0	100	91,8	
2,0	100	88,1	
3,0	100	71,8	
4,0	100	69,6	
5,0	100	59,1	26,7



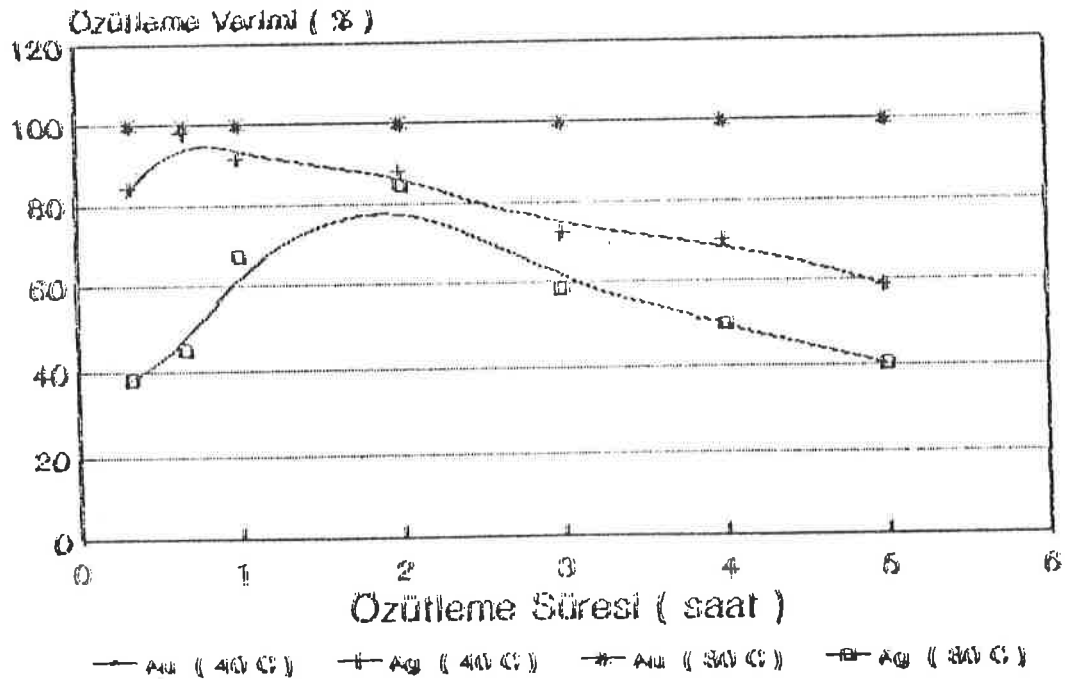
Şekil 26. Özütleme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.22. Gümüü Alınmış Numunenin H_2SO_4 'li Ortamda Tiyöüre Çözeltisi ile Özütleme Sıcaklığın Etkisi

Deney Koşulları :

Gümüü alınmış numune	: 1,4700 g
Tiyöüre çözeltisinin hacmi	: 250 ml
Tiyöüre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
Fe^{3+} miktarı	: 0,625 g (4,521 g $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)
Fe^{3+} çözeltisinin derişimi	: 2,5 g/L
pH	: 1,0
Sıcaklık	: 30 °C , 40 °C

Deney sonucu çözeltiye geçen Au ve Ag miktarları Şekil 27'de verilmiştir.



Şekil 27. Tiyöüre Özütleme Sıcaklığın Etkisi

3.2.23. Gümüşü Alınmış Numunenin H_2SO_4 'li Ortamda Tiyoüre Çözeltisi ile Özütlenmesine Fe^{3+} Derişiminin Etkisi

Deney Koşulları :

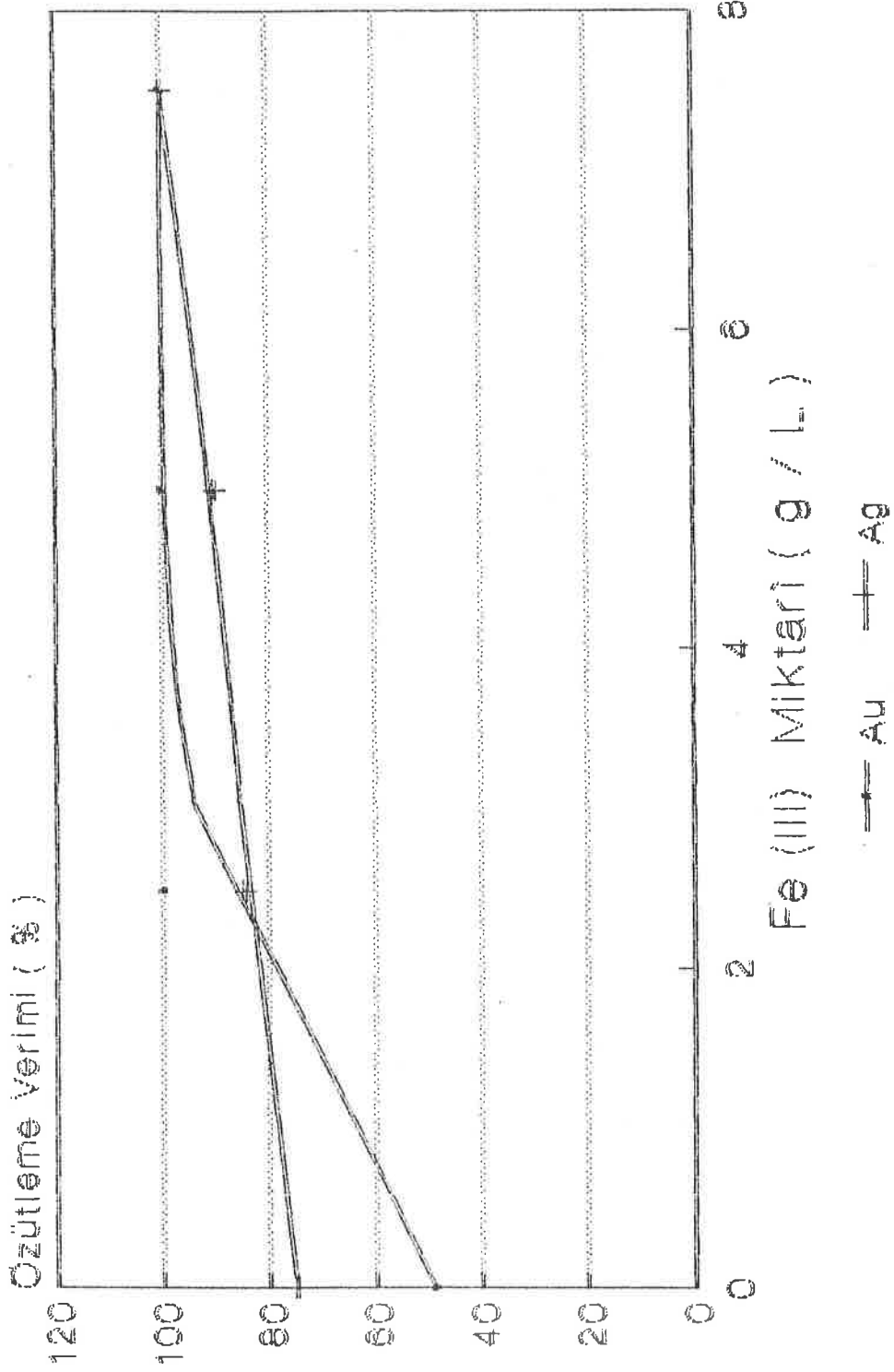
Gümüşü alınmış numune	: 1,4968 g
Tiyoüre çözeltisinin hacmi	: 250 ml
Tiyoüre çözeltisinin derişimi	: 10,0 g/L
Fe^{3+} çözeltisinin derişimi	: 0,0 , 2,5 , 5,0 , 7,5 g/L
pH	: 1,0
Sıcaklık	: 30 °C
Özütleme Süresi	: 2,0 saat

Deney sonucu cözeltiye geçen Au ve Ag miktarları tablo 28 ve şekil 28 de verilmiştir.

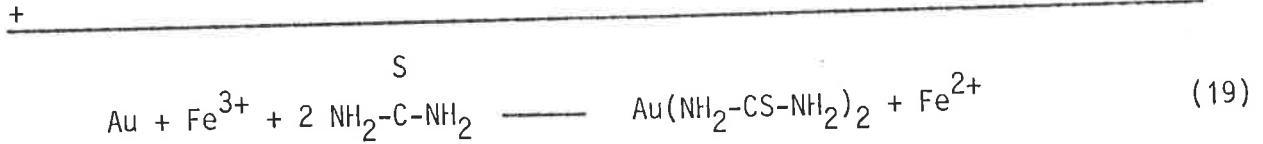
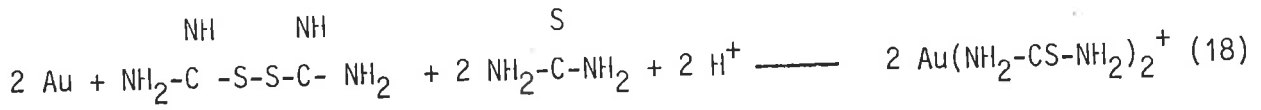
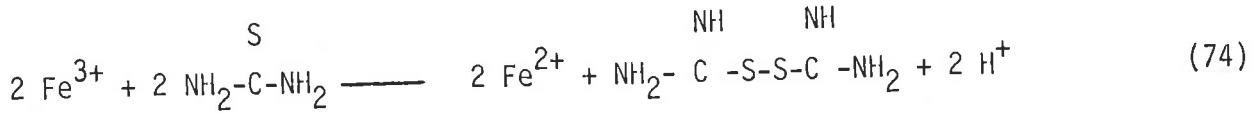
Tablo 28. Fe^{3+} Derişiminin Au ve Ag Özütlenmesine Etkisi

Fe^{3+} Miktarı g / L	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
-	48,7	75,0
2,5	100	84,6
5,0	100	90,1
7,5	100	100

Tablo 28'den görüldüğü gibi Fe^{3+} miktarı arttıkça Au ve Ag özütlenmesinde bir artış meydana gelmektedir. Bunun nedeni aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi, Fe^{3+} miktarı arttıkça denge sağa tarafa kayacak ve verim yükselecektir.



Şekil 28. Fe³⁺ Miktarının Au ve Ag özütlemesine Etkisi



3.2.24. Gümüşü Alınmış Numunenin KCN Çözeltisi ile Özütlenmesi

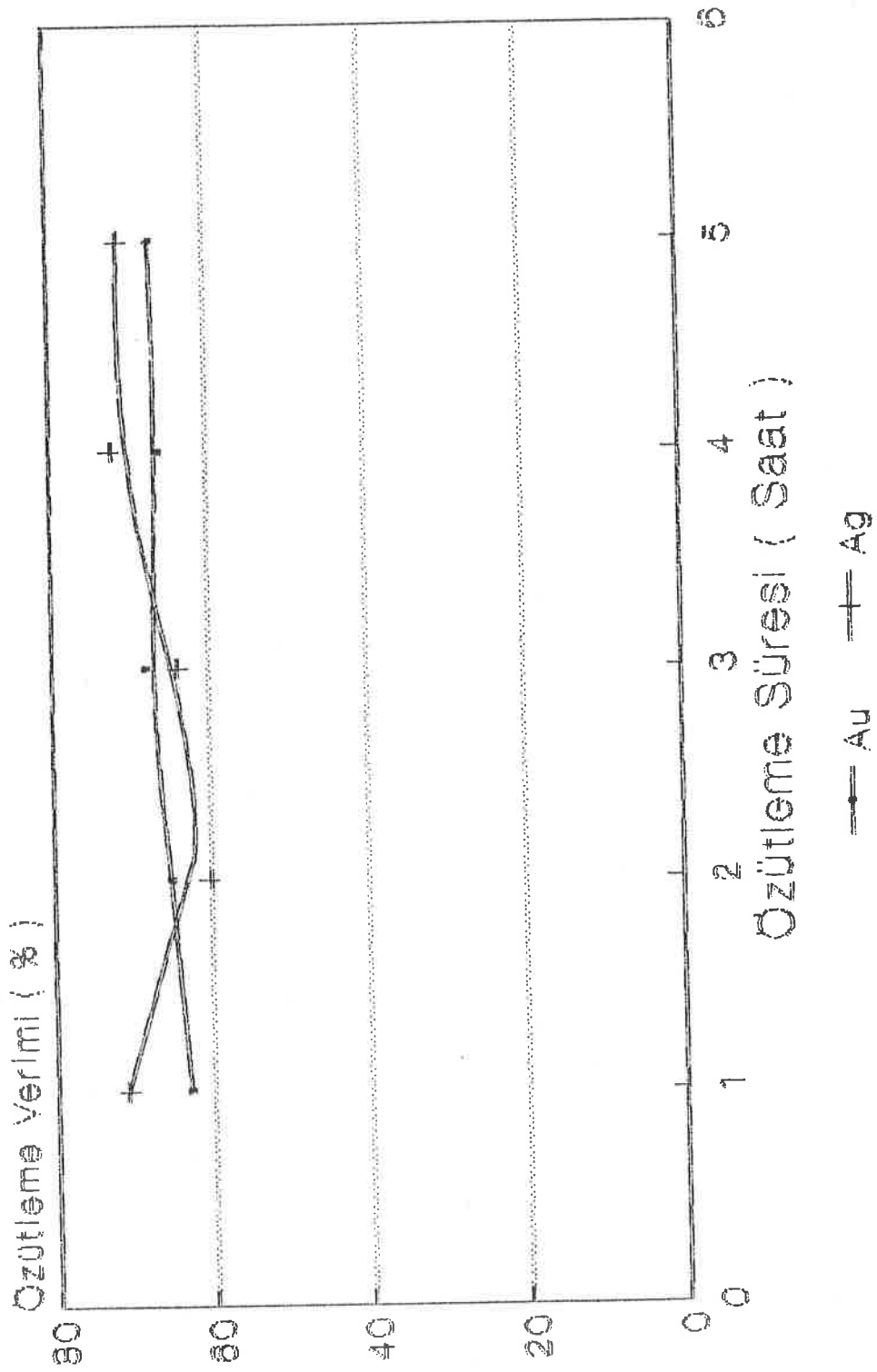
Deney koşulları :

Gümüşü alınmış numune	: 1,5013 g
KCN çözeltisinin hacmi	: 250 ml
KCN çözeltisinin derişimi	: 0,5 g/L
NaOH miktarı	: 0,01 g
NaOH çözeltisinin derişimi	: 0,04 g/L
pH	: 10,4
Sıcaklık	: 30 °C

Deney sonucu çözeltiliye geçen Au ve Ag miktarları tablo 29 ve şekil 29 da verilmiştir.

Tablo 29. Gümüşü Alınmış Numunenin KCN Çözeltisi ile Özütlenmesi

Özütleme Süresi Saat	Özütleme Verimi %	
	Au	Ag
1,0	61	71
2,0	63	60
3,0	65	64
4,0	68	72
5,0	67	71



Şekil 29. Özütlenme Süresinin Au ve Ag Verimine Etkisi

3.2.25. Tiyöüre Çözeltisinde Bulunan Au ve Ag'ün Aktif Kömür Üzerinde Adsorplanması

3.2.19'daki koşullarda koşullarda özütlenen altın ve gümüş aktif kömür üzerinde adsorplandı. Bu amaçla 205 ppm Au ve 49,6 ppm Ag ihtiva eden tiyöüre çözeltisinden 100 ml alınarak, üzerine çözeltide bulunan altın miktarınının 10 katı aktif kömür (0,2000 g) ilave edildi. 30 °C de 2 saat karıştırıldı. Ertesi gün numune süzülerek altın ve gümüş analizleri yapıldı. Adsorplanan miktarlar hesaplandı.

C_o (Au)	: 205 ppm	C_o (Au)	: Altının başlangıç derişimi
C_d (Au)	: 41,6 ppm	C_d (Au)	: Altının denge derişimi
C_o (Ag)	: 49,6 ppm	C_o (Ag)	: Gümüşün başlangıç derişimi
C_d (Ag)	: 11,5 ppm	C_d (Ag)	: Gümüşün denge derişimi

$$\text{Adsorplanan Au Miktarı (\%)} : \frac{C_o(\text{Au}) - C_d(\text{Au})}{C_o(\text{Au})} \times 100$$

$$\text{Adsorplanan Au Miktarı (\%)} : \frac{205 - 41,6}{205} \times 100 = 79,7$$

$$\text{Adsorplanan Ag Miktarı (\%)} : \frac{C_o(\text{Ag}) - C_d(\text{Ag})}{C_o(\text{Ag})} \times 100$$

$$\text{Adsorplanan Ag Miktarı (\%)} : \frac{49,6 - 11,5}{49,6} \times 100 = 76,8$$

SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu çalışmada anot çamurunun değerlendirilmesi için bir takım değişik basamaklarda Cu , Se , Te , Ag ve Au anot çamurundan ayrılarak çözelti ortamına alınmışlardır. Birinci basamakta çamurdaki tüm bakırın çözeltilmeye alınabilmesi için uygun çalışma koşulları belirlenmiştir(63). Bu koşullar altında yapılan çalışma sonucu geriye kalan artıktaki selenyum ve tellürün de büyük bir kısmının elementel hale dönüştürülmesi sağlanmıştır. Bu şekilde elementel hale dönüşen selenyum ve tellürün Na_2SO_3 ve Na_2S çözeltileri ile özütlenmesi sonucu, selenyum ve tellürün büyük bir kısmının ayrı ayrı çözelti ortamına alınması sağlanmıştır(63). Bu işlemler sonucu geriye kalan numunelerin değişik yükseltgenler eşliğinde tiyoüre çözeltisi ile özütlenmesine çalışılmış fakat hiç birinde istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Gümüşün bu işlemler süresince önemli bir kısmının Ag_2Se ve Ag_2S şeklinde olduğu göz önüne alınarak, bu yapının bozulması için 700°C de kavurma işlemine tabi tutulmuştur. Bu şekilde elde edilen numunenin tekrar tiyoüre çözeltisi ile özütlenmesinden istenilen sonuçların elde edilememesi üzerine gümüş ve altının ayrı ayrı basamaklarda çözeltilmeye alınmalarına çalışılmıştır. Bunun üzerine gümüşün ayrılması için 700°C de kavrulmuş numunenin H_2SO_4 ile 8 atm oksijen basıncı altında 350°C sıcaklıkta 1 saat tutularak deney sonuçları incelenmiştir. Bu şekilde çalışma sonucu tüm gümüşün çözeltilmeye alınması için uygun koşullar saptanmıştır. Bu deney sonucu elde edilen artığın değişik yükseltgenler eşliğinde tiyoüre özütlenmesine tabi tutularak altının çözeltilmeye alınmasına çalışılmıştır. Altının çözeltilmeye alınmasında en uygun yükseltgenin Fe^{3+} olduğu ve alınması gereken miktarın da 7,5 g/L olduğu belirlenmiştir.

Bu şekilde bir çalışma izleyerek anot çamurundaki Cu , Se , Te , Ag ve Au ayrı ayrı basamaklarda anot çamurundan oldukça yüksek verimlerle ayrılmasının mümkün olduğu görülmüştür. Uygulanan yöntemin bu şekli ile pilot bir

çalışma yapılarak endüstriye uygulanabilirliği incelenebilir. Bunlarla ilgili ekonomik değerlendirmeler yapılabilir. Laboratuvar ölçeğinde yapılan bu deney sonuçlarının endüstride de uygulanabileceği kanısını vermektedir.

KAYNAKLAR

1. I.M. Kolthoff, and P.J. Elving, " Treasite on Analytical Chemistry, Inter-science Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York, Part II, Vol. 4, (1966), p. 72-74.
2. Z. Tez, " Kimya Tarihi " V Yayınları, ANKARA, (1986). s. 12.
3. Kirk-Othmer, " Encyclopedia of Chemical Technology" Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York, 2. Ed., Vol. 10, (1966). p:681.
4. Kirk-Othmer, " Encyclopedia of Chemical Technology " Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York, 2. Ed., Vol. 18, (1969). p. 288.
5. Z. Tez, "Madencilik ve Metalurji Tarihi " Kitapsaray Yayınları, İSTANBUL, (1989). s. 35.
6. Kirk-Othmer, " Encyclopedia of Chemical Tecnology " Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York, 2. Ed., Vol. 10, (1966), p. 683.
7. I.M. Kolthoff and P.J. Elving , "Treasite on Analytical Chemistry, Inter-science Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York, Part II, Vol. 4 (1866). p. 4.
8. A. İnan, N. Yüce, Türkiye Sb, Hg, W ve Au Yataklarının Özellikleri Ülke Olanakları ve MTA'nın Sb, Hg, W ve Au Aramasındaki Yeri, 50. Yıl Simpozyumu Bildirileri, MTA Genel Müdürlüğü, ANKARA, (1985). s. 190-199.
9. E.W. Molly, Türkiyenin Batısındaki Au Mineralizasyonları, MTA Rapor No:2789 (1958).
10. E.W., Molly, Aydın-İzmir Altın Mineralizasyonları, MTA Rapor No:2465, (1960).
11. M. Saydamer, Kula-Eşme-Alaşehir Yöresi Au Prospeksiyonu, MTA Rapor No:3069, (1959).
12. E.W. Molly, Türkiyenin Batısında Au ve Pt Aramaları, MTA Rapor No: 2841, (1961).

13. R. Higs, Kartaldağı Au Sahasının Jeolojisi, MTA Maden Etüd Raporu No:175 (1962).
14. M. Mohr, MTA Rapor No: 3348, (1964).
15. N. Şişman, H. Şenocak, MTA Rapor No: 7202, (1981).
16. İ. Sezer, MTA Rapor No: 4087, (1969).
17. T. Alpan, MTA Maden Etüd Rapor No:714, (1980).
18. E.W. Molly, MTA Rapor No: 2334, (1955).
19. T. Alpan, Ş. Çengel, MTA Maden Etüd Rapor No:1939, (1984).
20. T. Alpan, Hatay Au Aramaları Prospeksiyon Raporu, (1985).
21. R.B. Bahappu, Advanced in Hydrometallurgical Extraction of Precious Metals, I. Int. Min. Pros. Symp., E.Ü. Atatürk Cultural Centre İZMİR/TURKEY, (1986), Vol. 1, p. 435-456.
22. R. Ün, "Metal Kimyası Dersleri" İ.Ü. Yayınları, İSTANBUL, (1968).
23. S. Atak, "Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması" İ.T.Ü. Müh. Mim. Fak. Sayı:101, (1974).
24. V. Kudyrk and H.H. Kellog, Mecanizm and Rate-Controlling Faktors in The Dissolution of Gold in Cyanide Solution, J. of Metals, 6, 541-548, (1954).
25. I.H. Gundiler and H.J. Huyhua, Thiourea Leaching of Gold and Silver, I. Int. Min. Pros. Symp., E.Ü. Atatürk Cultural Centre, İZMİR/TURKEY, (1986). Vol. 1, p. 457-470.
26. R. Addison, Gold and Silcer Extraction from Sulfides Ores, Mining Congress J. Oct. (1980), p.47.
27. A.J. Brown, Economics of Recovery Gold from Refractory Sulfides Concantrate, I. I.S.P.M.R., Rio Nev., June (1984).

28. R.W. Lawrance, and A. Braynesteyn, Biological Pre-Oxidation to Enhance Gold and Silver Recovery, CIM Bulletin, 76, 107 (1983).
29. R.M.G.S. Berezvsky, and D.R. Weir, Pressure Oxidation for Treating Refractory Uranium and Gold Ores, 22 nd Ann. CIM Conf. of Met. Edmonton Alberta, Aug. (1983).
30. I.N. Plaskin, and M.A. Kuzhukhova, Dissolution of Gold and Silver in Solutions of Thiourea, Sb. Nauchn. Tr., Inst. Tsvetn. Metal., 33, 107 (1960). Chem. Abs. 57:10888e.
31. T. Groenewald, Electrochemical Studies on The Gold Electrodes in Acidic Solutions of Thiourea, J. Appl. Electrochem., 5,71 (1975).
32. C.K. Chen, T.N. Lung, and C.C. Wan, A Study of The Leaching of Gold and Silver by Acidothiouration, Hydrometallurgy, 5, 207 (1980).
33. S. Tataru, Dissolution of Gold in Thiourea Solution, Rev. Roum. Chim., 13, 891 (1968). Chem Abs. 69 : 100037k
34. T. Groenewald, Dissolution of Gold in Acidic Solutions of Thiourea, Hydrometallurgy, 1, 277 (1976).
35. G. Deshenes, and E. Ghali, Leaching of Gold from Chalcopyrite Concentrate by Thiourea, Hydrometallurgy, 20, 179-202, (1988).
36. R.J. Hisshion, and C.G. Waller, Mining Magazine, Sept. 237-243, (1984).
37. S. Goto, O. Ogawa, I. Asakura, and S. Nakamura, Leaching of Gold and Silver from Ore with Thiourea in Sulfuric Acid Solutions, Nippon Kogyo Kaishi, 101(1164), 75-79, 1985). Chem. Abs. 105:195019e
38. P. Vodvarkia, Leaching Tests Using Thiourea, Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii, 19, 275-281, (1987).
39. R.G. Shulze, New Aspect in Thiourea Leaching of Precious Metals, 6, 62-65,

(1984).

40. V.P. Kazakov, A.L. Lasphin, and B.I. Peshchevitskii, Redox Potential of The Gold (I) Thiourea Komplex, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 9, 708-709, (1964).
41. T.T. Chen, and J.E. Dutrizac, The Minerology of Copper Electrorefining, J. of Metals, August, 39-44, (1990).
42. W.C. Cooper, The Treatment of Copper Refinery Anode Slimes, J. of Metals, August. 45-49, (1990).
43. O. Hyvrinen, E. Rosenberg, L. Lindros, and E. Yilo, Selenium and Precious Metals Recovery from Copper Anode Slimes at Autokumpu Pori Refinery, 13 th AIME Annual Meeting, Feb. 26- March 1, Los Angeles/USA, (1984).
44. T. Ishihara, The Fundamentals of Selenium Metallurgy, III. Sulfatizing Roasting of Selenides of Silver and Copper, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 29, 22-28, (1961). Chem Abs. 55:13784.
45. D.M. Chizikov, and V.P. Shchastlivyi, Tellurium and Tellurides, Trasltated by E.M. Elkin, Collet's Publishers Ltd. London and Wellington, (1970), p. 57-61.
46. T. Ishihara, The Fundamentals of Selenium Metallurg, I. Oxidizing Roasting of Silver and Copper Selenides, Kyushu Kozan Gakkai-Shi, 28, 519-533, (1960), Chem. Abs. 55:13783 (1961).
47. L. Loeschau, Beitrage Zur Gewinnug Von Selen aus Anodenschlammen, Freiburger Forschungshefte, 60, 7-30, (1961).
48. T.N. Grevier, Optimum Temperature Conditions for The Roasting of Copper Electrolyte Slurries, Tsvetn. Met., 6, 16-18, (1974), Chem. Abs. 18:17295, (1975).
49. I. Fujimura, and A. Katai, Selenium Recovery from Copper Electrolysis

- Slime at Mitsubishi Osaka Refinery, TMS paper A82-12(Warrendale, PA, TMS-AIME, 1982).
50. E.A. Buketov et al., Shaft Furnace Sintering of Electrolytic Copper Slimes, *Tsvent. Met.*, 38(4), 28-31, (1965), *Chem. Abs.* 63:12722 (1966).
 51. V.G. Shkodin et al., Roasting-Sintering of Anode Slimes with Soda in Shaft Furnace, *Tr. Ural. Nauch. Islled. Proekt. Inst. Mednoi Prom*, No:12, 220-208, (1969), *Chem. Abs.* 72:114078, (1970).
 52. A.A. Tishchenko, and V.I. Smirnov, Thermodynamics and Experimental Investigation of The Formation Reaktions of Sodium Selenites and Selenates by Sintering Copper Selenide with Soda Ash, *Dokl. Akad. Nau. SSSR*, 145, 863-866, (1962), *Chem. Abs.* 58:2171, (1963).
 53. A.A. Tishchenko, and V.I. Smirnov, Study Conditions for The Formation of Sodium Selenite and Selenates by Sintering Silver and Copper Selenides with Sodium Carbonate, *Zh. Prikl. Khim.*, 36(11), 2363-2367, (1963), *Chem. Abs.* 60:6511, (1964).
 54. G. Yildırım, and F.Y. Bor, Hydrometallurgical Treatment of a Copper Refinery Slime Rich in Selenium and Tellurium, *Erzmetall*, 38(4), 196-199, (1985).
 55. G.S. Rao, Y.W. Gokhale and S.S. Gupta, Recovery of Selenium and Tellurium from Anode Slime, *Indian Journal Technology*, 14, 201-203, (1976).
 56. B.H. Morrison, Recovering and Seperation of Selenium and Tellurium By Pressure Leaching of Copper Refinery Slime, *Met. Soc. Conf.*, 14, 227-249, (1976).
 57. E.A. Buketov, and B.P. Malishev, The Recovery of Selenium and Tellurium from Electrolytic Copper Sludge, *Alma Alta Nauka*, 160-189, (1969).
 58. K.N. Subramanian, N.C. Nissen, A. Illis and J.A. Thomas, Recovery of Sele-

- nium from Copper Anode Slimes, 107 th AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, Feb. 26-March 2, (1978).
59. R. Ziyadanoğulları, M. Büyükşahin, Anot Çamurundaki Selenyumun Çözünen Bileşikleri Halinde Kazanılması, Doğa TU. Kimya Dergisi, 12(1), 108-114, (1988).
 60. A. I. Ogel, "Textbook of Quantitative Inorganic Chemistry" 3 rd Ed., Longman, London, (1961).
 61. T. Gündüz, " Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı " A.Ü. Yayın No:119(3), A.Ü. Basım Evi, AKARA, (1974).
 62. B.J. Shelton, Determination of Ag, Se, Te, Sb, Sn, Pb and As in Anode Slags, Natl. Inst. Republic of South Africa, Report No:1771, 12 (1975).
 63. R. Ziyadanoğulları, Ö. Yavuz, Anot Çamurundan Selenyum ve Tellür Kazanılması, Doğa, Tr. J. of Chemistry, 14, 165-172, (1990).
 64. P.C. Gupta, Analytical Chemistry of Thiocarbamides, Z. Analyt. Chem. 196, 412-430, (1963).
 65. I.M. Kolthoff and P.J. Elving, Treatise on Analytical Chemistry, Interscience Publishers a Division of John Wiley & Sons, New York, part II, Vol. 15, (1966), p. 107.