

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BAKIR VE PİRİT İÇERİĞİ YÜKSEK CEVHER VE KONSANTRELERDEN
TİYOSÜLFAT LIÇI İLE ALTIN/GÜMÜŞ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Fırat AHLATCI

HAZİRAN 2016

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**BAKIR VE PİRİT İÇERİĞİ YÜKSEK CEVHER VE KONSANTRELERDEN TİYOSÜLFAT
LİÇİ İLE ALTIN/GÜMÜŞ KAZANIMI**

FIRAT AHLATCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

“ MADEN YÜKSEK MÜHENDİSİ ”

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 29/ 04 /2016

Tezin Savunma Tarihi: : 03 /06 /2016

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI

Trabzon 2016

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Fırat AHLATCI Tarafından Hazırlanan**

**BAKIR VE PİRİT İÇERİĞİ YÜKSEK CEVHER VE KONSANTRELERDEN TİYOSÜLFAT LIÇI
İLE ALTIN/GÜMÜŞ KAZANIMI**

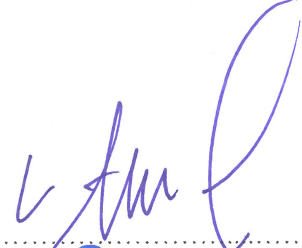


**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 03 / 05 / 2016 gün ve 1651 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Üye : Prof. Dr. Hacı DEVECİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI


.....

.....

.....

Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmalarda 213M492 numaralı TÜBİTAK ve FBB-2015-5393 numaralı KTÜ bilimsel araştırma projelerinin olanak ve imkânlarından yararlanılmıştır. Desteklerinden ötürü TÜBİTAK ve KTÜ BAP birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarında bana her zaman yol gösteren, destek veren, her konuda bilgi ve tecrübelerini paylaşan, bu tezi yapmama imkân veren tez danışmanım Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin Y. YAZICI'ya teşekkürlerimi sunarım. Akademik çalışmalarım için gerekli olan her konuda destek veren ve beraber çalışmaktan her zaman memnuniyet duyacağım Prof. Dr. Hacı DEVECİ ve Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP hocalarıma teşekkür ederim.

Lisans eğitimimden buyana her zaman yanımda olan dostum ve çalışma arkadaşım Arş. Gör. Elif KOÇ'a, laboratuvar çalışmalarımındaki özverili yardımlarından dolayı Mert KUZU'ya çok teşekkür ederim.

Varlıkları ile hayatımı güzel ve anlamlı kılan değerli aileme ve nişanlıma bugüne kadar ve bundan sonraki destekleri için şimdiden minnettarım. Bu tezi yazmamda en büyük paya sahip olan, maddi, manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ağabeyim Y. Ferhat AHLATCI'ya sonsuz sevgi ve saygılarımı sunarım.

Fırat AHLATCI

Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Bakır ve Pirit İçeriği Yüksek Cevher ve Konsantrelerden Tiyosülfat Liçi ile Altın/Gümüş Kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Yrd. Doç. Dr. Ersin Y. YAZICI'nın sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 03/06/2016

Fırat AHLATCI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No.</u>
ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VIII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Altın Cevherlerinin Sınıflandırılması.....	2
1.3. Siyanür Liçi	4
1.3.1. Yüklü Siyanür Liçi Çözeltilerinden Altın Kazanımı.....	10
1.3.1.1. Merrill-Crowe Prosesi (Çinko ile Sementasyon)	10
1.3.1.2. Aktif Karbon Adsorpsiyonu.....	11
1.4. Tiyosülfat Liçi	11
1.4.1. Tiyosülfat Liçinin Mekanizması	16
1.4.2. Amonyakın Etkisi.....	17
1.4.3. Bakırın Etkisi.....	18
1.4.4. Oksijenin Etkisi	19
1.4.5. Sülfat Etkisi.....	19
1.4.6. pH'ın Etkisi	20
1.5. Tiyosülfat Liçi Çözeltilerinden Altın Kazanımı.....	21
1.5.1. Metal Tozları ile Sementasyon.....	21
1.5.1.1. Çinko ile Çöktürme.....	22

1.5.1.2. Bakır ile Çöktürme.....	22
1.5.1.3. Alüminyum ile Çöktürme.....	23
1.5.2. Aktif Karbon Adsorpsiyon Yöntemi	24
1.5.3. İyon Değiştirici Reçineler ile Adsorpsiyon.....	25
1.5.3.1. Reçinelerden Metallerin Sıyırılması.....	27
1.5.4. Solvent Ekstraksiyon.....	29
1.5.5. Elektro-Kazanım Yöntemi	30
1.6. Tiyosülfatın Bozunma Kimyası	31
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
2.1. Malzeme ve Ön Hazırlık İşlemleri	34
2.2. Cevher Karakterizasyon	35
2.3. Liç Testleri	39
2.3.1. Bakırlı Altın Cevherine Uygulanan Liç Testleri	40
2.3.2. Piritik Altın Konsantresine Uygulanan Liç Testleri.....	42
2.4. Çöktürme Testleri.....	42
2.5. Analizler	43
2.5.1. Yaş Kimyasal Analiz ve Çözeltiden Metal Tayini	43
2.5.2. İyodometrik Titrasyon ile Tiyosülfat Tayini	44
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	46
3.1. Bakırlı Altın Cevherinden Altın/Gümüş Kazanım Testleri.....	46
3.2. Piritik Altın Konsantrelerinden Altın/Gümüş Kazanım Testleri.....	52
3.3. Çöktürme Testleri.....	58
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
5. KAYNAKLAR.....	65
6. EKLER	73

ÖZGEÇMİŞ

Yüksek Lisans Tezi

ÖZET

BAKIR VE PİRİT İÇERİĞİ YÜKSEK CEVHER VE KONSANTRELERDEN TİYOSÜLFAT LIÇI İLE ALTIN/GÜMÜŞ KAZANIMI

Fırat AHLATCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Yrd. Doç. Dr. Ersin Y. YAZICI
2016, 72 Sayfa, 4 Sayfa Ek

Cevherlerden altın/gümüş kazanımında kullanılan en yaygın yöntem siyanür liçidir. Ancak, son yıllarda çevresel, teknik, ekonomik, sosyal faktörler ve artan yasal düzenlemeler geleneksel siyanür liçi prosesinin uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Bu nedenlerden dolayı siyanüre alternatif reaktiflere yönelik araştırmalar sürmektedir. Tiyosülfat, özellikle çevresel açıdan siyanüre göre daha uygun bir kimyasal olması ve yüksek liç kinetiğine sahip olması nedeniyle en önemli alternatif reaktif konumundadır. Bu tez kapsamında, bakırlı altın cevheri ve piritik altın konsantresinden tiyosülfat liçi ile altın/gümüş kazanımı araştırılmıştır. Ayrıca, yüklü liç çözeltilerinden altın/gümüş kazanımı için sodyum sülfür (Na_2S) ile çöktürme testleri gerçekleştirilmiştir. Liç testlerinde, amonyak (NH_3), tiyosülfat (S_2O_3) ve bakır (CuSO_4) konsantrasyonlarının altın/gümüş kazanma verimlerine etkisi deneysel tasarım yöntemleri ile araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlar her iki malzeme için de amonyak konsantrasyonundaki artışın liç performansını artırdığını, ancak, tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın olumsuz etkilediğini göstermiştir. Bakırlı altın cevherinden altın kazanımı en yüksek %81,5 Au (24. saat) olarak belirlenmiştir. Piritik altın konsantresinin liçinde altının tamamı 8. saatte kazanılmıştır. Farklı konsantrasyonlarda sodyum sülfür (2,0-24,2 mM) ilave edilerek, yüklü liç çözeltilerinden metallerin (Au, Ag, Cu, Zn) çöktürülmesi/kazanılması incelenmiştir. Sodyum sülfür konsantrasyonu arttıkça (2,0 mM'dan 24,2 mM'a) altın ve gümüş çöktürme verimleri yükselmiştir. Test edilen en yüksek Na_2S konsantrasyonunda (24,2 mM), gümüşün tamamı, altının %34,8'i ve bakırın %83,5'i çökmüştür. Sodyum sülfür konsantrasyonundaki artışın çinko çöktürme verimine (%30-36,6) sınırlı bir etkisi olduğu gözlenmiştir. Elde edilen sonuçlar, yüklü liç çözeltilerinden gümüşün, altından seçimli olarak kazanılabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Tiyosülfat, liç, altın, gümüş, metal kazanımı, çöktürme, sodyum sülfür, deneysel tasarım

Master Thesis

SUMMARY

EXTRACTION OF GOLD/SILVER FROM COPPER AND PYRITE BEARING GOLD
ORES/CONCENTRATES USING THIOSULPHATE LEACHING

Fırat AHLATCI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Assist. Prof. Dr. Ersin Y. YAZICI
2016, 72 Pages, 4 Page Appendix

Cyanide leaching is the most common method for the extraction of gold from ores. However, in recent years, environmental, technical, economic, social factors and ever increasing legislative regulations have placed high pressure on gold production by traditional cyanide leaching process. Because of these reasons, alternative reagents to cyanide are extensively investigated. As an environmentally friendly alternative to cyanide, thiosulphate has emerged potentially as the most promising reagent with its technical merits including high leaching kinetics and high selectivity. In this thesis, thiosulphate leaching of gold/silver from a copper-rich gold ore and a pyritic gold concentrate was investigated. Recovery of Au/Ag from pregnant leach solutions by sodium sulphide (Na_2S) was also tested. In leaching tests, effects of concentrations of ammonia (NH_3), thiosulphate (S_2O_3) and copper (CuSO_4) were investigated for extraction of gold/silver using statistical-experimental design methods. The results obtained for both materials showed that increasing ammonia concentration positively influenced the leaching performance whilst the increase in thiosulphate concentration exerted a negative effect. A maximum gold recovery of, 81.5% was obtained from copper-bearing gold ore. (24 h). In the leaching of pyritic gold concentrate, complete extraction of gold was achieved over 8 h. Precipitation/recovery of metals (Au, Ag, Cu ve Zn) from pregnant leach solutions was also studied using the addition of Na_2S (2.0-24.2 mM). Recovery of Au and Ag was observed to increase with increasing the concentration of sodium sulphide in the range of 2.0-24.2 mM. Complete recovery of silver was obtained at 24.2 mM Na_2S at which 34.8% of Au and 83.5% of Cu precipitated. Increasing the Na_2S addition was observed to have a limited effect on the precipitation of zinc (30-36.6%). These findings indicated that silver can be selectively recovered over gold from leach solutions.

Key Words: Thiosulphate, leaching, gold, silver, metal recovery, precipitation, sodium sulphide, experimental design

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No.

Şekil 1. Türkiye’deki altın ve gümüş cevherleşme sahaları	1
Şekil 2. Dünya’da altın üretiminde kullanılan yöntemler ve kullanım oranları	2
Şekil 3. Refrakter tip cevherlere uygulanan ön işlemler ve liç yöntemleri	3
Şekil 4. HCN ⁻ ve CN ⁻ iyonlarının pH’a bağlı olarak değişimi	6
Şekil 5. Altının ve gümüşün siyanür çözeltisi içerisinde çözünmesine pH’ın etkisi.....	6
Şekil 6. Altın-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı.....	7
Şekil 7. Gümüş-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı	8
Şekil 8. Bazı bakır minerallerinin siyanür çözeltisinde çözünme oranları	9
Şekil 9. Bakır(I) iyonunun farklı siyanür konsantrasyonlarında türlemesi	10
Şekil 10. Siyanür ve tiyosülfat liçi altın verimlerinin karşılaştırılması	13
Şekil 11. Barrick Gold firmasının tiyosülfat liçi prosesinin akım şeması.....	14
Şekil 12. Amonyak-bakır-tiyosülfat ile altın kazanımı mekanizması	17
Şekil 13. Düşük reaktif konsantrasyonunda Eh-pH diyagramı	20
Şekil 14. Barrick Gold firmasının patentini aldığı iyon değişimi prosesi	28
Şekil 15. Tiyosülfatın sulu ortam içerisindeki Eh-pH diyagramı	32
Şekil 16. Mastra ve Efemçukuru altın yataklarının yer bulduru haritası.....	33
Şekil 17. Öğütme işleminde kullanılan çubuklu değirmen.....	34
Şekil 18. Öğütülen numunelerin boyut dağılımı	35
Şekil 19. Bakırlı altın cevherinin XRD analiz sonucu.....	36
Şekil 20. Piritik altın konsantresinin XRD analiz sonucu	37
Şekil 21. Bakırlı altın cevheri (BAC) taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	38
Şekil 22. Piritli altın konsantresi (PAK) taramalı elektron mikroskop görüntüsü.....	38
Şekil 23. Dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı	39
Şekil 24. (a) Nüve NF 400 santrifüj cihazı; (b) Perkin Elmer AAnalyst 400 atomik absorpsiyon spektrometresi.....	40
Şekil 25. Wiggen Hauser SI-100T orbital çalkalayıcı.....	43
Şekil 26. İyodometrik titrasyon şematik gösterim.....	45
Şekil 27. Bakırlı altın cevherinin tiyosülfat liçinde elde edilen bazı liç grafikleri.....	46
Şekil 28. Altın kazanma veriminin hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki ilişki.....	49
Şekil 29. Parametrelerin altın liç verimine etkisi (% Au, 24. saat)	51

Şekil 30. Parametrelerin gümüş liç verimine etkisi (%Ag, 24. saat).....	51
Şekil 31. Piritik altın konsantrelerinin tiyosülfat liçinde tiyosülfat konsantrasyonunun altın kazanımına etkisi	53
Şekil 32. Piritik altın konsantresinin tiyosülfat liçinde amonyak konsantrasyonunun altın kazanımına etkisi	54
Şekil 33. Piritik altın konsantresinin tiyosülfat liçinde bakır konsantrasyonunun altın kazanımına etkisi	55
Şekil 34. Piritik altın konsantresinin tiyosülfat liçinde parametrelerin gümüş kazanımına etkisi	56
Şekil 35. Bakırlı ve piritli altın cevheri/konsantresinin, (a) Altın kazanma verimleri; (b) Gümüş verimleri; (c) Tiyosülfat tüketimleri	57
Şekil 36. Yüklü tiyosülfat çözeltilisinden (a) Altın çöktürme verimleri; (b) Gümüş çöktürme verimleri.....	59
Şekil 37. Yüklü tiyosülfat çözeltilisinden (a) Bakır çöktürme verimleri; (b) Çinko çöktürme verimleri	60
Şekil 38. Metal çökeleklerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü	61

TABLolar DİZİNİ

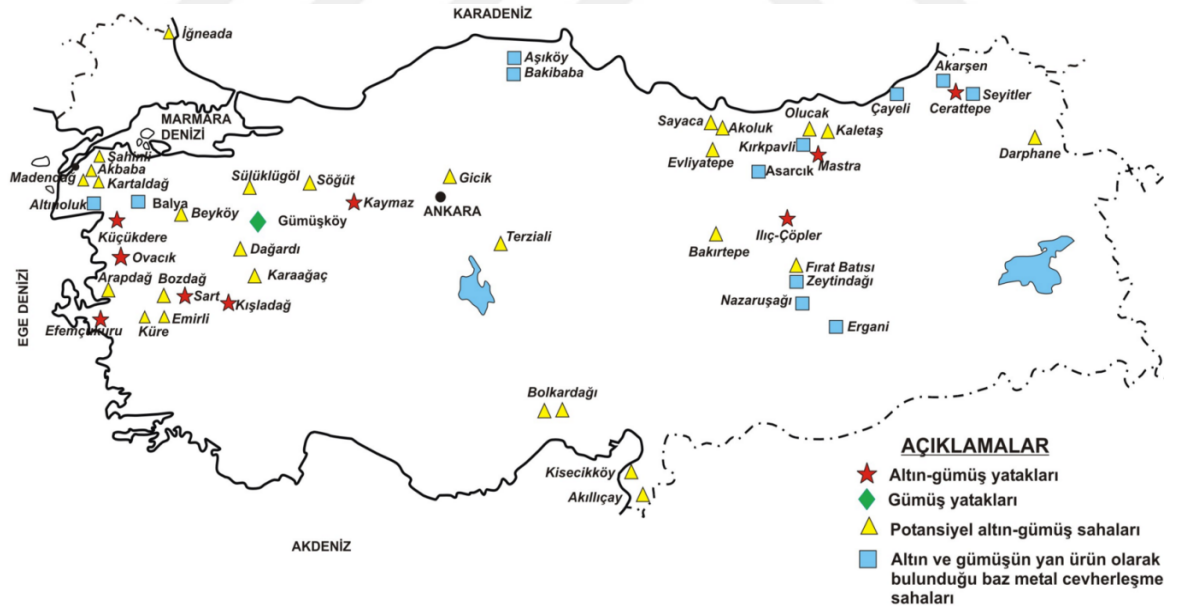
Sayfa No.

Tablo 1. Ülkemizde bulunan bazı serbest ve refrakter altın/gümüş cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri	4
Tablo 2. Siyanür ve tiyosülfat liçinin karşılaştırılması.....	15
Tablo 3. Metal tozlarının amonyaklı tiyosülfat çözeltisi içerisindeki çözünme oranları	24
Tablo 4. Yaygın olarak kullanılan reçineler ve özellikleri	26
Tablo 5. Yüklü tiyosülfat çözeltisinden altın kazanım yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları	30
Tablo 6. Deneylerde ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri.....	34
Tablo 7. Numunelerin çubuklu değirmende öğütme koşulları	35
Tablo 8. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin içerikleri	36
Tablo 9. Bakırlı altın cevherinin tiyosülfat liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri	41
Tablo 10. Bakırlı altın cevherinin tiyosülfat liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım....	41
Tablo 11. Piritik altın konsantresine uygulanan tiyosülfat liç testleri	42
Tablo 12. AAS’de metal tayini için kullanılan parametreler.....	44
Tablo 13. Bakırlı altın cevherinin liç testlerinde Au/Ag liç verimleri (24. saat).....	47
Tablo 14. Bakırlı altın cevherinin liç testlerinde Au kazanma verimi sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) tablosu	48
Tablo 15. Bakırlı altın cevherinin liç testlerinde Ag kazanma verimi sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) tablosu.....	49
Tablo 16. Piritli altın cevherinin liç testlerinde Au/Ag liç verimleri (8. saat).....	52

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

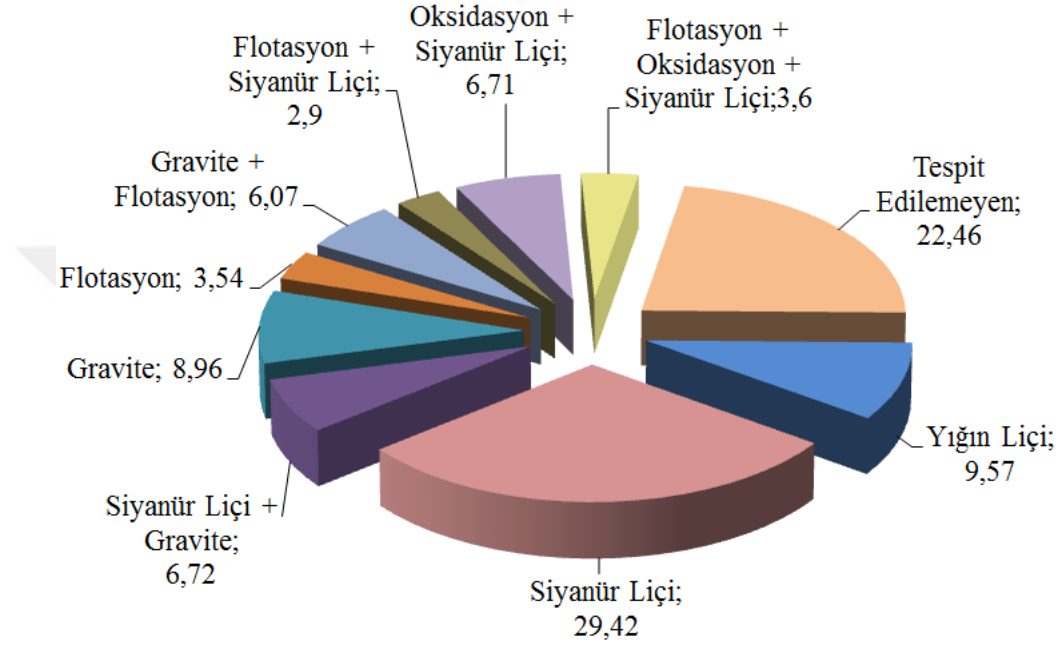
Dünya altın üretimi 1970'li yıllardan itibaren hızlı bir şekilde yükselişe geçmiş ve sanayileşmiş olan birçok ülkede altın üretimi hızla artmıştır. Bunun sonucunda Güney Afrika ve Rusya gibi altın üretiminde öncü ülkelerin dünya altın üretimindeki payları düşerek diğer ülkelerin payları artmıştır (Oygür, 1996). 2010 yılı dünya işletilebilir altın rezervleri toplamı yaklaşık 51.000 ton' dur (Celep, 2011). Türkiye'de ise görünür ve muhtemel rezervler toplamı olarak açıklanan verilere göre altın rezervi 700 ton olarak bilinmektedir (MTA, 2013). Şekil 1'de Türkiye'deki altın gümüş cevherleşme sahaları gösterilmektedir.



Şekil 1. Türkiye'deki altın ve gümüş cevherleşme sahaları (MTA, 2016)

Cevherlerden altın üretiminde fiziksel ayırma ve kimyasal ekstraksiyon yöntemleri kullanılmaktadır (Marsden ve House, 2006). Altın üretiminin hızlı yükselişi ile birlikte her geçen gün fiziksel yöntemlerle zenginleştirilebilecek altın rezervleri azalmaktadır. Bu

nedenle günümüzde altın üretimi için uygulanacak cevher hazırlama ve zenginleştirme yöntemleri için cevher yataklarının tipleri önemli rol oynamaktadır (Güneş ve Akcil, 1997; Anderson, 2016; Faraz vd., 2014). Dünyada altın üretiminde kullanılan yöntemler ve altın üretimindeki payları Şekil 2’de gösterilmektedir.



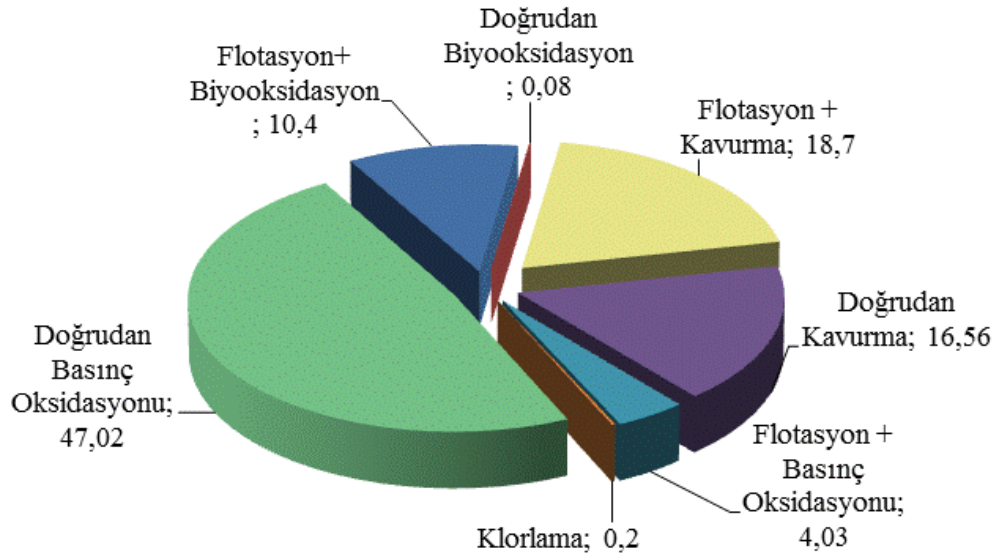
Şekil 2. Dünya’da altın üretiminde kullanılan yöntemler ve kullanım oranları (2004) (Marsden ve House; 2006, Celep, 2011)

1.2. Altın Cevherlerinin Sınıflandırılması

Altın cevherleri genel olarak serbest ve refrakter altın cevherleri olarak iki gruba ayrılmaktadır (Habashi, 1999; Zhou vd., 2004). Eğer altın cevheri (%80’i $<75\mu\text{m}$) direkt siyanür liğine tabi tutulduğunda altın kazanma verimi yüksek ($>90\%$) ise serbest altın cevheri, düşük (%50 - %80) ise refrakter tip altın cevherleri olarak isimlendirilir (Celep vd., 2009; Alp vd., 2005; Marsden ve House, 2006). Serbest altın cevherleri plaser cevherler, kuvars damarlı altın cevherleri ve oksitli altın cevherleri olmak üzere üçe ayrılmaktadır. Bu tip cevherlerden altın bir ön zenginleştirme işlemi (gravite gibi) sonrası veya doğrudan siyanür liçi ile kazanılabilmektedir (Zhou vd., 2004). Refrakterliğin temel

nedenlerinden birisi altının sülfürlü minerallerin (örneğin pirit, arsenopirit, pirotin) ve/veya silikatlar içerisinde kapanım halinde bulunmasıdır. Refrakterliğe neden olan diğer etkenler ise organik/inorganik karbonlu maddelerin varlığı (preg-robbing altın cevherleri) ve ayrıca liç işleminde çözünerek oksijen ve siyanür tüketen başta bakır olmak üzere, çinko, nikel, arsenik, antimon, demir minerallerinin varlığıdır (Flatman vd., 2010; Habashi, 2009; La Brooy vd., 1994; Marsden ve House, 2006).

Refrakter altın cevherlerinin siyanür liçinden önce kavurma, basınç oksidasyonu, biyooksidasyon, ince öğütme, asit liçi, alkali liçi, flotasyon gibi ön işlemler uygulanmaktadır. Bu ön işlemlerden hangisinin tercih edileceği, cevherin, altın içeriği, minerolojisi, altın/sülfür oranı, siyanür tüketimini arttıran diğer minerallerin miktarı gibi durumlar göz önünde bulundurularak belirlenmektedir (Aylmore ve Jaffer, 2012). Bunların dışında ekonomik ve çevresel etkiler de ön işlemlerin belirlenmesinde büyük rol oynamaktadır (Marsden ve House, 2006; Lunt ve Weeks, 2005). Refrakter tip cevherlere uygulanan ön işlemler ve liç yöntemleri Şekil 3'te, ülkemizdeki bazı serbest ve refrakter altın/gümüş cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri Tablo 1'de verilmektedir.



Şekil 3. Refrakter tip cevherlere uygulanan ön işlemler ve liç yöntemleri (2004) (Marsden ve House, 2006; Celep, 2011)

Tablo 1. Ülkemizde bulunan bazı serbest ve refrakter altın/gümüş cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri

Maden Adı	Au Tenörü	Ag Tenörü	Cu İçeriği	Siyanür Liçi Yöntemi
Bergama-Ovacık (İzmir)	9 g/t Au ^a	11 g/t Ag ^a	-	K.T.L.
Küçükdere (Balıkesir)	5 g/t Au ^a	11,8 g/t Ag ^a	-	K.T.L.
Kaymaz (Eskişehir)	7,9 g/t Au ^a	6,4 g/t Ag ^a	-	K.T.L.
Kışladağ (Uşak)	1,2 g/t Au ^a	0,9 g/t Ag ^a	-	Y.L.
Mastra (Gümüşhane)	12,13 g/t Au ^{b,c}	5,5 g/t Ag ^{b,c}	< %1,1 ^b	K.T.L.
Çöpler (Erzincan)	1,4 g/t Au ^d	-	%0,03 ^d (Bazı zonlarda ≤%3,9)	Y.L.
Efemçukuru (İzmir)	13,3 g/t Au ^e 62 g/t Au ^f	110 g/t Ag ^e	%0,35 ^f	F. + Y.L.
Gümüşhane köyü (Artvin)	0,3 g/t Au ^{e,g}	-	%0,3 ^{e,g}	Proje aşamasında
Cerattepe (Artvin)	4,2 g/t Au ^e	151 g/t Ag ^e	%5,2 ^e	-
Hot Maden (Artvin)	10 g/t Au ^h	-	%2,2 ^h	-
Gümüşköy (Kütahya)	-	127 g/t Ag ^a	-	K.T.L.

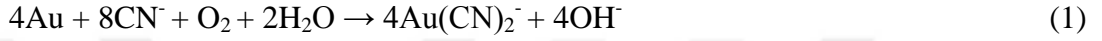
K.T.L.: Karıştırmalı tank liçi; Y.L.: .Yığın liçi; F.: Flotasyon

^a Celep (2011); ^b Bas vd. (2012); ^c Koza Altın (2016); ^d Bascombe vd. (2013); ^e Yigit (2006); ^f Ahlatcı vd. (2016); ^g Akçay ve Gündüz (2004); ^h Mariana Resources Ltd. (2016).

1.3. Siyanür Liçi

Altının siyanür çözeltisinde çözünmesi ilk defa 1783 yılında Scheele tarafından tanımlanmış olup, Elsner, Faraday, Elkington ve Bagration tarafından 1840'lı ve 1850'li yıllarda çalışılmıştır (Marsden ve House, 2006, Habashi, 1967, Habashi, 1999). O yıllardan itibaren altın ve gümüş liçinde en yaygın kullanılan yöntem siyanür liçi yöntemi olmuştur (Habashi, 1999; Akcil vd., 2007; Murder ve Botz, 2004; Botz vd., 2005; Eugene ve Mujumdar, 2009). Dünyada üretilen siyanürün %20'si sodyum siyanür (NaCN) olarak üretilmektedir ve üretilen sodyum siyanürün %90'ı madencilikte kullanılırken, bunun

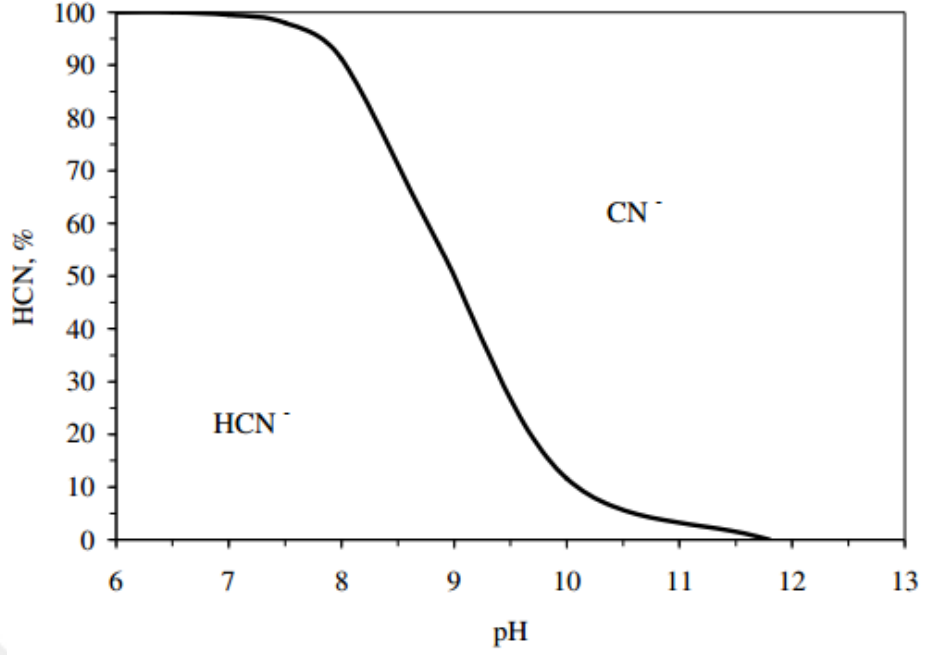
büyük bir kısmı altın/gümüş kazanımı işlemlerinde tüketilmektedir (Yazıcı, 2005; Logsdon vd., 1999). Siyanür liçi prosesi, atmosferik koşullarda seyreltik ($\cong 1$ g/L) sodyum ya da potasyum siyanür ve hava/oksijen kullanılarak gerçekleştirilir. Daha sonra çözeltildeki metaller sementasyon veya aktif karbon adsorpsiyonu ile kazanılmaktadır (Celep, 2011; Eugene ve Mujumdar, 2009). Altının siyanür ile reaksiyonunda, oksijen (O_2), altını Au^+ formuna oksitler ve Au^+ , siyanür iyonları (CN^-) ile $Au(CN)_2^-$ kompleksleşkinde çözünür. Altının oksijen varlığında siyanür ile reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir (1) (Habashi, 1999);



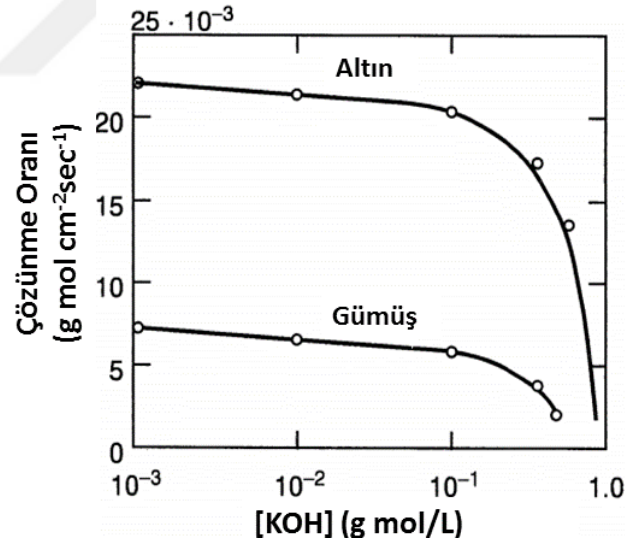
Altın cevherlerinin liçinde siyanür tüketimi genellikle 0,25 ile 2,0 kg NaCN/t cevher arasındadır (Marsden ve House, 2006). Liç işleminde, ortam alkali koşullarda (pH 10,5-11) tutulmalıdır, aksi taktirde çok zararlı HCN gazı oluşarak (2) siyanür tüketimini arttırmaktadır (Şekil 4) (Habashi, 1999; Celep, 2011).



pH'ı istenilen seviyede (pH 10,5-11) kontrol etmek için kireç kullanılmaktadır. Siyanür liçinde pH'ın 10,5 olduğu koşulda, ortamda bulunan siyanür iyonlarının %95'i serbest siyanür (CN^-) formundadır. (Perry vd., 1999). Ancak yüksek alkali koşullarda (>pH 11) ise siyanür çözeltili içerisinde altın ve gümüşün çözünmesi olumsuz yönde etkilenmektedir (Şekil 5) (Habashi, 1994).

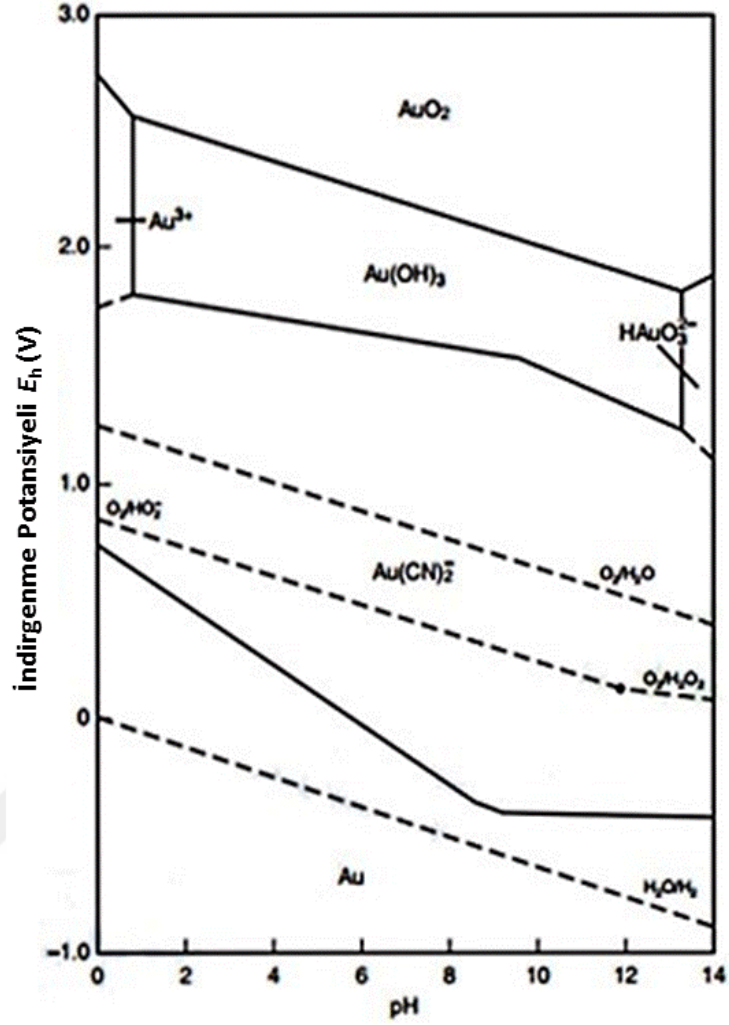


Şekil 4. HCN⁻ ve CN⁻ iyonlarının pH'a bağlı olarak değişimi (Marsden ve House, 2006)



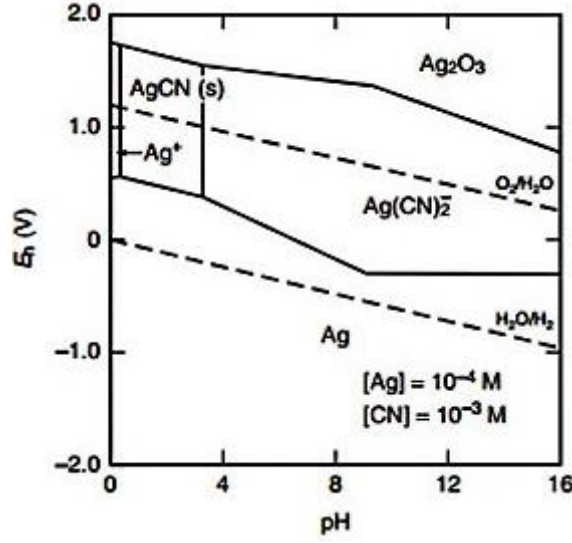
Şekil 5. Altının ve gümüşün siyanür çözeltisi içerisinde çözünmesine pH'ın etkisi (Habashi, 1999; Asamoah vd., 2014)

Altının siyanür çözeltisi içerisinde çözünmesi sırasında, Au(I) ile siyanür (CN⁻), Au(CN)₂⁻ kompleksini oluşturmaktadır (Şekil 6). Au(III) ile siyanürün oluşturduğu bir diğer kompleks Au(CN)₄⁻'dir. Ancak Au(I) ile oluşan kompleks diğerine göre daha karardır (Marsden ve House, 2006).



Şekil 6. Altın-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı (25°C , 10^{-3} mol/L CN^-) (Zhang, 2004; Marsden ve House, 2006)

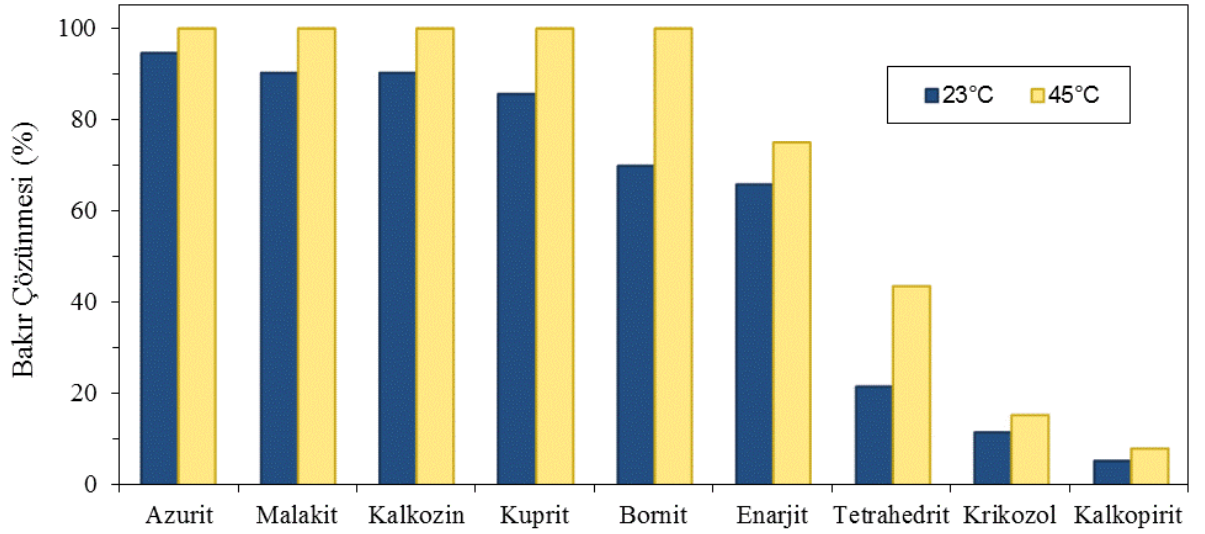
Cevher içerisinde altın genellikle gümüş ile beraber bulunmaktadır ve metalik gümüş siyanür çözeltilisinde altın ile aynı davranışı sergilemektedir (Şekil 7). Günümüz ekonomik şartlarında gümüş fiyatları da düşünüldüğünde, gümüşün kazanılması da ekonomik önem arz etmektedir (Marsden ve House, 2006).



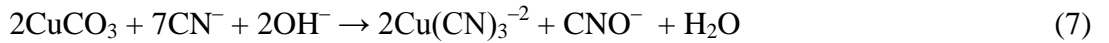
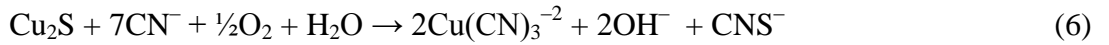
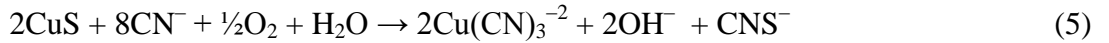
Şekil 7. Gümüş-su-siyanür-oksijen sistemi için Eh-pH diyagramı (25°C, 10⁻³ mol/L CN⁻) (Zhang, 2004; Marsden ve House, 2006)

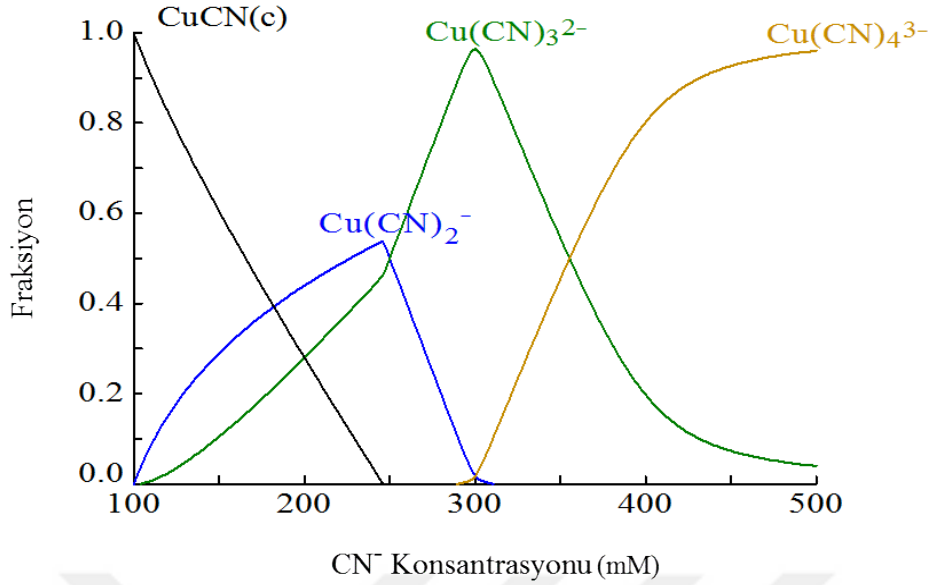
Altın/gümüş cevherlerinde yaygın olarak bulunan mineraller ise pirit, galen, arsenopirit, sfalerit, antimonit, pirotin ve kalkopirittir (Habashi, 1999). Bu minerallerin çözünmesi ve metallerin de siyanür ile kompleks oluşturmaları, siyanür liçini ve sonrasındaki karbon adsorpsiyonu işlemini olumsuz yönde etkilemektedir. Örneğin; mineralin türüne ve sıcaklığa göre bakırın çözünmesi %100'e kadar ulaşabilmektedir (Şekil 8). Özellikle kalkopirit, tetraedrit ve krikozol dışındaki oksitli ve sülfürlü bakır minerallerinin siyanür ortamında çözünürlüğü yüksektir. Farklı bakır minerallerinin çözünme tepkimeleri (3), (4), (5), (6) ve (7) no'lu denklemlerde sunulmuştur (Sceresini, 2005). 2009 yılı itibariyle dünyadaki altın üretiminin %20'den fazlası bakır mineralleri içeren altın cevherlerinden gerçekleştirilmektedir (Fleming, 2011). Normal koşullar altında, 0,25-2,0 kg NaCN/t cevher siyanür kullanılmasıyla birlikte eğer cevher içerisinde bakır mineralleri mevcut ise bu oran cevherdeki her bir %1 Cu için yaklaşık 30 kg NaCN/t'a çıkmaktadır. Cevher içerisindeki bakır mineralinin sülfürlü bir mineral olması durumunda ise sodyum siyanür miktarı 51 kg/t'a kadar çıkabilmektedir. Bakır mineralinin tipine bağlı olarak, 1 mol bakır mineralinin çözünmesi için 3,5-7 mol CN⁻ gerekmektedir (3-7). Bu nedenle bakır içeriği %0,5'i geçen cevherler, ekonomik olarak değerlendirilmemektedir (Dai vd., 2012).

Bakırın siyanür ile sıvı fazda üç farklı kompleks ($\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$) oluşturabilmesi, ortamdaki serbest siyanür miktarının azalmasına neden olmaktadır (Şekil 9) (Marsden ve House, 2006). Gümüş ve bakır dışında liç işlemi esnasında siyanür ile yüksek kararlılıkta kompleks oluşturan ve siyanür tüketimini doğrudan etkileyen başlıca diğer metal-siyanür kompleksleri ise $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{-2}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ ve $\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$ şeklindedir (Sayiner, 2012).



Şekil 8. Bazı bakır minerallerinin siyanür çözeltisindeki (≈ 1 g/L NaCN) çözünme oranları (Marsden ve House (2006)'den değiştirilerek)





Şekil 9. Bakır(I) iyonunun farklı siyanür konsantrasyonlarında türlemesi (25°C, 0,1 M Cu⁺, pH 10,5) (Medusa, 2009)

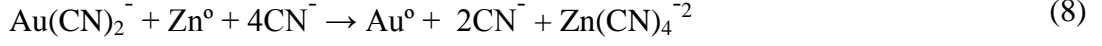
1.3.1. Yüklü Siyanür Liçi Çözeltilerinden Altın Kazanımı

Siyanür liçi esnasında çözeltilere alınan altının, çözeltilerden kazanılması için uygulanan proseslerin başında aktif karbon adsorpsiyonu ve Merrill-Crowe Prosesi gelmektedir.

1.3.1.1. Merrill-Crowe Prosesi (Çinko ile Sementasyon)

Bu proseste, siyanür liçi sonrasında katı ve sıvı ayrımı yapılarak altın yüklü çözeltilerden katı kısım uzaklaştırılmaktadır. Sonrasında çözeltilere çinko tozu ilave edilerek sementasyon işlemi gerçekleştirilmektedir. Sementasyon işlemi oksitleme ve indirgeme reaksiyonlarını içeren elektrokimyasal bir işlemdir (Walton, 2005). Çinko sementasyonu işlemi, yüklü siyanür çözeltideki altının genellikle yüksek verim ile (%98-99) kazanıldığı bir yöntemdir (Marsden ve House, 2006; Fleming, 1992). Yüklü çözeltilere ilave edilen çinko, Au(CN)₂⁻ kompleksini oluşturan siyanür ile tepkimeye girerek Zn(CN)₄⁻²

kompleksini oluşturmakta ve çözeltiliye geçmektedir. Çinko ile kompleks oluşturan siyanür ise altını bırakarak, altının katı faza geçmesini sağlamaktadır. Yani başka bir değişle Au ve Zn yer değiştirmektedir (8) (Sayiner, 2012; Walton, 2005).



1.3.1.2. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Liç işlemi sonrasında veya esnasında çözeltili içerisindeki altının aktif karbonlar tarafından adsorplanarak çözeltiliden kazanılması işlemidir. Bu işlemde katı-sıvı ayırımına gerek duyulmadan ortama aktif karbonlar ilave edilir ve daha sonra altın yüklü karbonlar elekler yardımı ile pulp içerisinde alınarak sıyırma işlemine tabi tutulur (Sayiner, 2012). Aktif karbon adsorpsiyonu, üç farklı şekilde gerçekleştirilir. Bunlar; pulp içinde karbon (CIP), liç içinde karbon (CIL) ve kolon içinde karbon (CIC) yöntemleridir (Eugene ve Mujumdar, 2009; Gönen vd., 2007; URL 2; Mular vd, 2002).

Yüklü karbonlardan altının sıyırılması işleminde ise yüklü karbonlar, yüksek pH ve yüksek sıcaklıkta kostik ve siyanür (%1 NaOH ve %0,1-0,2 NaCN) çözeltilisi ile 36-72 saat süren yıkama sonucunda altının sıyırılması sağlanmaktadır. Ayrıca basınçlı bir sıyırma işlemi (120-130°C, 70psig \cong 4,76atm) yapılması durumunda bu süre 6-8 saate indirilebilmektedir (Eugene ve Mujumdar, 2009). Bu amaçla Zadra ve AARL (Anglo American Research Laboratories) prosesleri geliştirilmiştir. Sıyırma işlemi sonrasında çözeltili elektrolize tabi tutularak, çözeltili içerisindeki altın alınmakta ve ergitme işlemini takiben döküm gerçekleştirilmektedir.

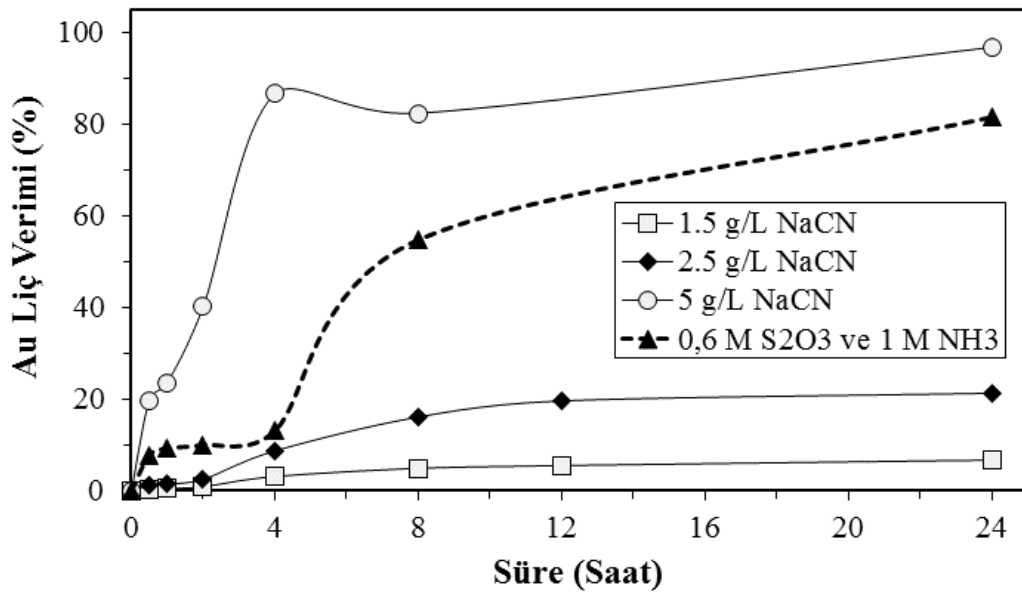
1.4. Tiyosülfat Liçi

Dünya'daki altın üretiminin çok önemli bir kısmı siyanür liçi kullanılarak gerçekleştirilmektedir (Akcil, 2001; Akcil vd., 2007; Xu vd., 2015). Ancak, refrakterliğin

başlıca nedenleri olan, altının, pirit, arsenopirit gibi mineraller içerisinde kapanım halinde bulunması, siyanür/oksijen tüketimine neden olan bakır ve sülfürlü minerallerin varlığı, çözünen altını adsorblayıcı özelliğe sahip organik/inorganik karbon içermesi, yüksek siyanür tüketimine bağlı olarak çevreye zararlı etkisi ve yüksek maliyeti olan bir yöntemdir (Andrew vd., 2003; Baş vd., 2011; Aylmore, 2005). Özellikle son yıllarda çevresel duyarlılığın artması nedeniyle siyanür liçinin uygulanmasında önemli kamuoyu baskısı/direnci ile karşılaşmaktadır. Atık siyanür çözeltilerinin depolanması/arıtılması için gereken yüksek maliyetler yanında yasal düzenlemeler de giderek sıkılaşmaktadır. Almanya siyanür kullanımına yasal kısıtlama getirmiş, Çek Cumhuriyeti ve Macaristan ise tamamen yasaklamıştır. Bunun üzerine Avrupa Birliği 2010 yılında siyanürün tüm AB üyesi ülkelerde yasaklanmasını değerlendirmiş ancak altın kazanımında teknik ve ekonomik açıdan siyanüre alternatif bir teknoloji bulunmamasından dolayı yasak getirmemiştir (Avrupa Birliği, 2015; Euromines, 2010). ABD’de Montana ve Wisconsin eyaletleri, Arjantin’in birçok eyaleti, Meksika’da bazı eyaletler ve Kosta Rika gibi ülkelerde siyanürün çevresel risklerinden dolayı siyanür liçinin kullanımını yasaklamıştır (DST, 2014; E&MJ, 2016; Rodriguez ve Macias, 2009). Bu nedenle siyanür liçine alternatif, çevresel etkisi ve maliyeti düşük liç yöntemlerine gereksinim artmaktadır. Tiyosülfat liçi bu olumsuz etkenleri ortadan kaldıran bir yöntemdir (Bas, 2015; Zipperian vd., 1988; Aylmore ve Muir, 2001; Muir ve Aylmore, 2004). Toksik etkisi düşük bir kimyasaldır ve hatta günde ağızdan 12 gramdan fazla tiyosülfatın alınması herhangi bir etki göstermemektedir (Arima vd., 2004). Tiyosülfatın toksik etkisi, siyanürden 452-625 kat daha düşüktür (Gos ve Rubo, 2016). Ayrıca tiyosülfat tuzları, Avustralya İşçi Sağlığı ve İş Güvenliği Komisyonu (National Occupational Health and Safety Commission) ve ABD tarafından zararsız olarak kabul edilirken, Avrupa standartlarına göre de tehlikeli madde olarak değerlendirilmemektedir (Xia, 2008). Bütün bu nedenlerden dolayı, diğer liç reaktifleri (tiyoüre, bromür, iyodür, tiyosiyanat) ile kıyaslandığında tiyosülfatın, siyanüre en güçlü alternatif olduğu görülmektedir.

Bakırlı altın cevherlerinin siyanür liçinde, bakır, siyanür tüketimine olumsuz etki oluştururken, tiyosülfat liçinde katalizör görevi görmesi sayesinde bir avantaja dönüştürülmektedir (Senanayake, 2012; Baş vd., 2015). Şekil 10’da görüldüğü üzere tez kapsamında kullanılan bakırlı altın cevheri (BAC) ile yapılan siyanür liçi testlerinde (Yazıcı vd., 2015), 1,5 ve 2,5 g/L NaCN konsantrasyonlarında elde edilen altın kazanma

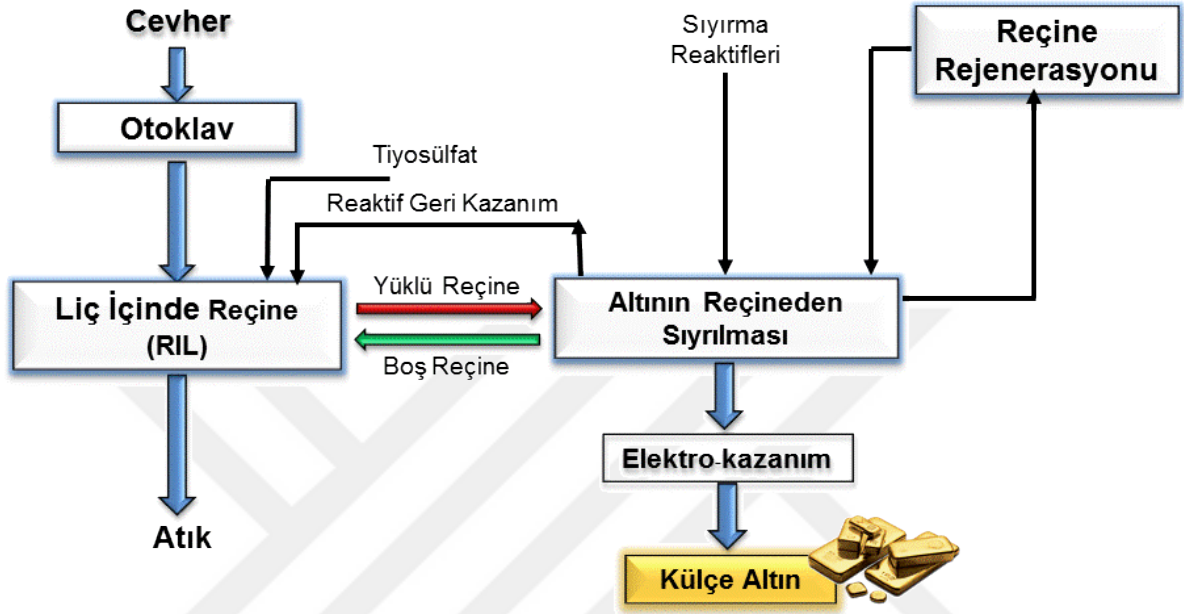
verimlerinin tiyosülfat liç veriminden oldukça düşük olduğu görülmektedir. Çok yüksek siyanür konsantrasyonlarında (5 g/L NaCN) yüksek altın kazanma (>%90) verimlerine ulaşılmakta ancak yüksek konsantrasyonlardaki siyanür kullanımı ile birlikte ihtiyaç duyulacak arıtma ve/veya siyanür geri kazanım (örn; SART) prosesleri, ilave maliyet oluşturacaktır. Ayrıca tiyosülfat, siyanür liçine kıyasla yabancı katyonlar ile girişimin daha az ve liç kinetiğinin daha yüksek olması gibi avantajlara sahiptir (Aylmore ve Muir, 2001; Zipperian vd., 1988). Tiyosülfat liçinin bir diğer avantajı ise siyanür liçine göre daha ekonomik olmasıdır (Bas, 2015). Siyanürden miktar olarak daha fazla kullanılsa bile birim fiyatının çok daha düşük oluşu bu yöntemi avantajlı kılan bir diğer etkidir (Aylmore ve Muir, 2001; Zhang ve Dreisinger, 2002). Bunların sonucunda adsorplayıcı özelliğe sahip karbonlu altın cevherlerinde, siyanür liçine alternatif olarak endüstriyel uygulamaya en yakın liç metodunun tiyosülfat liçi olduğu bir çok araştırmacı tarafından belirlenmiştir (Tablo 2) (Aylmore ve Muir, 2001; Senanayake, 2004; Aylmore, 2005; Fotoohi ve Mercier, 2015; Zipperian vd., 1988).



Şekil 10. Siyanür ve tiyosülfat liçi altın verimlerinin karşılaştırılması (Siyanür liçi koşulları; pH 10,5-11, Hava:1,8 L/dk) (Yazıcı vd., 2015)

Dünyanın en büyük altın üreticisi olan Barrick Gold firması (Kanada), siyanür liçi ile işlenmesi teknik olarak mümkün olmayan yüksek refrakter bir altın cevherinden

tiyosülfat liçi ile altın kazanımı için ilk endüstriyel çapta liç tesisini kurmuştur (Şekil 11). Nevada'da (ABD) kurulan Goldstrike tesisinde ilk altın külçe dökümü 2014 yılında yapılmıştır. Günde 13.400 ton cevher işleme kapasitesi olan tesiste 9,9-12,8 ton/yıl altın üretimi planlanmıştır (Breuer, 2015).



Şekil 11. Barrick Gold firmasının tiyosülfat liçi prosesinin akım şeması (Barrick Gold, 2015'den uyarlanarak) (Fleming, 2002)

Tablo 2. Siyanür ve tiyosülfat liçinin karşılaştırılması (Breuer, 2015; Fleming vd., 2001; SGS, 2008; Hilson ve Monhemius, 2006), (a) Avantajları, (b) Dezavantajları

(a)	SİYANÜR LİÇİ	TİYOSÜLFAT LİÇİ
+ Yüz yıldan uzun süredir endüstriyel olarak uygulanan bir yöntemdir.	+ Toksik etkisi düşüktür (siyanüre göre 452-625 kat daha az), çevresel açıdan uygundur.	
+ Liç kimyası basit ve iyi bilinmektedir.	+ Siyanüre göre yüksek liç kinetiğine sahiptir.	
+ Liçte gerekli reaktif konsantrasyonu, tiyosülfata göre 10 kat daha düşüktür.	+ Tiyosülfat, siyanüre göre 5-10 kat daha ucuzdur.	
+ Serbest altın cevherlerinde doğrudan uygulandığında yüksek liç performansına sahiptir.	+ Bakırlı cevherler için uygundur (Çözünen bakır, altın çözünme kinetiğini 20 kata kadar artırmaktadır.).	
+ Yüklü liç çözeltilerinden altın ve gümüş kazanımı nispeten kolay ve endüstriyel yöntemler mevcuttur/uygulanmaktadır.	+ Karbonlu cevherler (preg-robbing ores) için uygundur. (Altın-tiyosülfat kompleksinin karbonlu yapılara adsorbsiyonu düşüktür.)	
	+ Düşük tenörlü cevherler için yerinde liç uygulanması durumunda çevresel açıdan uygundur.	
	+ İlave atık çözelti arıtma tesisine gerek yoktur.	
	+ Atık liç çözeltisi amonyum tiyosülfat içerdiği için gübre olarak tarım işlerinde kullanılabilir.	

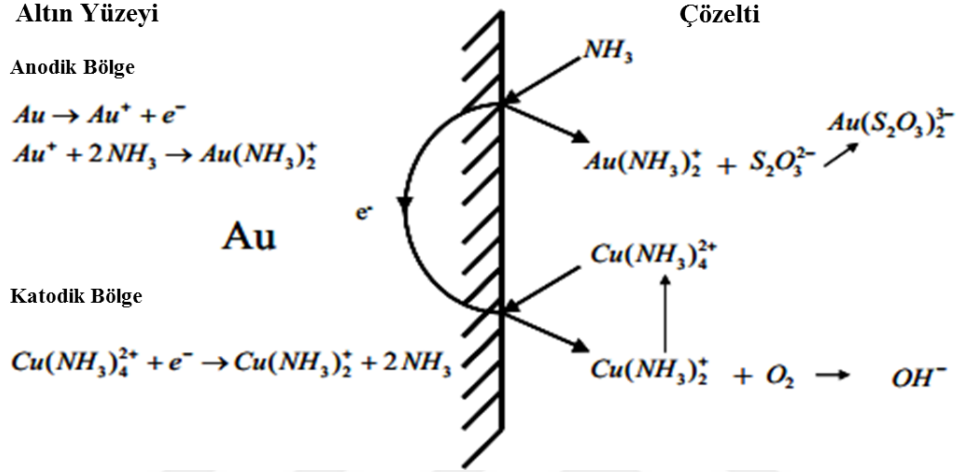
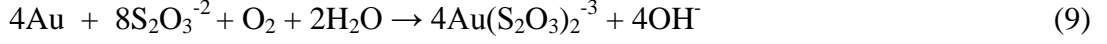
Tablo 2'nin devamı

(b)	SİYANÜR LİÇİ	TİYOSÜLFAT LİÇİ
	<ul style="list-style-type: none"> - Yüksek toksisiteye sahiptir. - Liç kinetiği yavaştır. - Bakır ve/veya organik/inorganik karbon içeren cevherler için uygun değildir (Günümüzde bu tür refrakter cevherlerin oranı arttırmaktadır.). - Atık çözeltiler için depolama ve arıtma tesisi gereklidir. Bu durum da işletme ve yatırım maliyetini arttırmaktadır (Siyanürün yüksek toksik etkisinden dolayı atık barajına siyanürlü atıkların deşarj limiti CN_{WAD} için 10 ppm altında olmalıdır.). - Çevresel hassasiyetler nedeniyle oluşan kamuoyu baskısı, yöntemin altın madenciliğinde kullanımında sorun oluşturmaktadır. - Daha sıkı yasal düzenlemeler getirilmektedir. 	<ul style="list-style-type: none"> - Tiyosülfatın kararlılığının düşük olmasından ve kolayca bozunmasından dolayı tüketimi yüksektir. - Liç kimyası karmaşıktır. - Çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşaması karmaşık ve zor bir süreçtir. Henüz etkin bir endüstriyel yöntem mevcut değildir. İyon değişimi yönteminin uygulanmasında ise (özellikle sıyırma işlemlerinde) zorluklarla karşılaşmaktadır ve bu yöntem agresif tiyosülfat liç koşullarında etkin değildir. - Reaktif geri kazanımı gerekmektedir. (Reaktif konsantrasyonu siyanüre göre ~10 kat fazla olmaktadır.)

1.4.1. Tiyosülfat Liçinin Mekanizması

Tiyosülfat liç kimyası siyanüre göre daha karmaşıktır (Şekil 12) (Abbruzzese vd., 1995). Amonyak, tiyosülfat, bakır ve oksijenin uygun konsantrasyonlarda ortamda bulunduğu, uygun Eh ve pH koşullarında yüksek altın kazanımına ulaşılabilmektedir (Feng ve van Deventer, 2010). Altın tiyosülfat ile $Au(S_2O_3)_2^-$ ve $Au(S_2O_3)_2^{-3}$

komplekslerini oluşturmaktadır. Bu komplekslerden $Au(S_2O_3)_2^{-3}$ daha karardır. Genel olarak tiyosülfatın altın ile reaksiyonu Şu Şekildedir (Şekil 12) (Aylmore ve Muir, 2001);



Şekil 12. Amonyak-bakır-tiyosülfat ile altın kazanımı mekanizması (Aylmore ve Muir, 2001; O'Malley, 2002)

1.4.2. Amonyanın Etkisi

Tiyosülfat liçi ile ilgili yapılan ilk araŐtırmalarda, siyanür liçine kıyasla daha fazla reaktif tüketimi olmasından dolayı ticari olarak kabul görmemiŐtir. Ancak daha sonra yapılan araŐtırmalarda amonyağın ortama ilavesi ile altın kazanım veriminin arttığı tespit edilmiştir (Aylmore ve Muir, 2001). Çünkü tiyosülfatın bozunmasını önlemek için ortamın bazık hale getirilmesi ve liç işleminde katalizör olarak kullanılan Cu(II)'nin Cu(II)-amin kompleksi oluşturması için ortama amonyak ilave edilmelidir (Bas vd., 2011; Akcil vd., 2007).

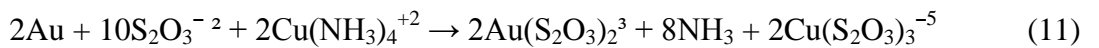
Ortama ilave edilen amonyağın, tiyosülfat üzerinden altın yüzeyine seçimli adsorpsiyonu sonucu, Au-amin bileşikleri çözelteye alınır ve altın pasivasyonunun önüne geçilmiŐ olur. Amonyanın olduğu koşullarda altın tiyosülfat kompleksi Şu Şekilde oluŐmaktadır (Aylmore ve Muir, 2001):



Termodinamik açıdan altının amonyak çözeltisi içerisinde çözünmesi istemli bir tepkime olsa da yapılan çalışmalar sonucunda, oda sıcaklığında altının amonyak çözeltisinde çözünmediği, çözünmenin ancak 80°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gerçekleşebildiği görülmüştür. Amonyakın en önemli rolü, Cu(II) ile Cu(II)-amin kompleksleri oluşturarak bakırın kararsızlığını önlemesidir. Diğer bir avantajı ise cevher bünyesinde bulunan gang minerallerinin oksitlenmesini ve altın cevherlerinin çoğunda bulunan bakır oksit, silis, silikat ve karbonatların çözünmesini engellemesidir (Aylmore ve Muir, 2001; Rath vd., 2003).

1.4.3. Bakırın Etkisi

Amonyaklı tiyosülfat liçinde bakır(II) liç sisteminde katalizör görevi görmektedir (11) (Zhang ve Nicol, 2005). Ortamda bakırın olması durumunda altının çözünme hızı yaklaşık 20 kat artmaktadır (Aylmore ve Muir, 2001). Bu durum özellikle bakırlı altın cevherlerinin, siyanür liçinde metal kazanma veriminin düşmesine ve reaktif tüketiminin artmasına neden olan bakırın, tiyosülfat liçinde bir avantaja dönüşmesini sağlamaktadır. Ancak amonyak-bakır-tiyosülfat sisteminin kimyası karmaşıktır ve birçok araştırmaya rağmen altının çözünme reaksiyonu ve bakırın katalitik etkisi tam olarak anlaşılammıştır (Marsden ve House, 2006). Amonyaklı tiyosülfat liçinin, ortamda bakır varlığında gerçekleşme süreci aşağıda gösterildiği gibidir:



Bakırın liç hızına olumlu etkisinin yanında, sisteme yüksek miktarda bakır ilave edilmesi, tiyosülfatın oksitlenmesini hızlandırarak tiyosülfat tüketimini arttırmaktadır. Ayrıca bakır, bakır sülfür bileşikleri (Cu_xS_y) oluşturarak altın yüzeyine çökelmek suretiyle

altın kazanımını doğrudan etkileyebilir. Bu nedenle sisteme ilave edilecek olan bakırın optimum konsantrasyonda olması gerekmektedir (Xia, 2008).

Amonyaklı tiyosülfat liçinde bakıra alternatif olarak nikelin kullanıldığı bir çalışmada; 0,1-5 mol/m³ Ni⁺² konsantrasyonunda, amonyum tiyosülfat tüketimi 1-5 kg/t cevher iken, 0,1-1 mol/m³ Cu⁺² kullanılması durumunda, tüketim 3-21 kg/t cevhere kadar ulaştığı ortaya konulmuştur (Arima vd., 2004).

1.4.4. Oksijenin Etkisi

Tiyosülfat liçinde (11), Cu(I) formuna indirgenen bakırın yeniden Cu(II)'ye oksitlenmesi gerekmektedir. Oksijenin olmadığı koşullarda tiyosülfat oksitlenerek tetratiyanata dönüşürken, Cu(II)'de Cu(I)'e indirgenir. Ortamda yeterince oksijen olması durumunda ise Cu(I) hızlı bir şekilde Cu(II)'ye oksitlenir. Başka bir deyişle Cu(II) miktarı arttıkça tüketilen oksijen ve tiyosülfat miktarı artmaktadır (Akcil vd., 2007).

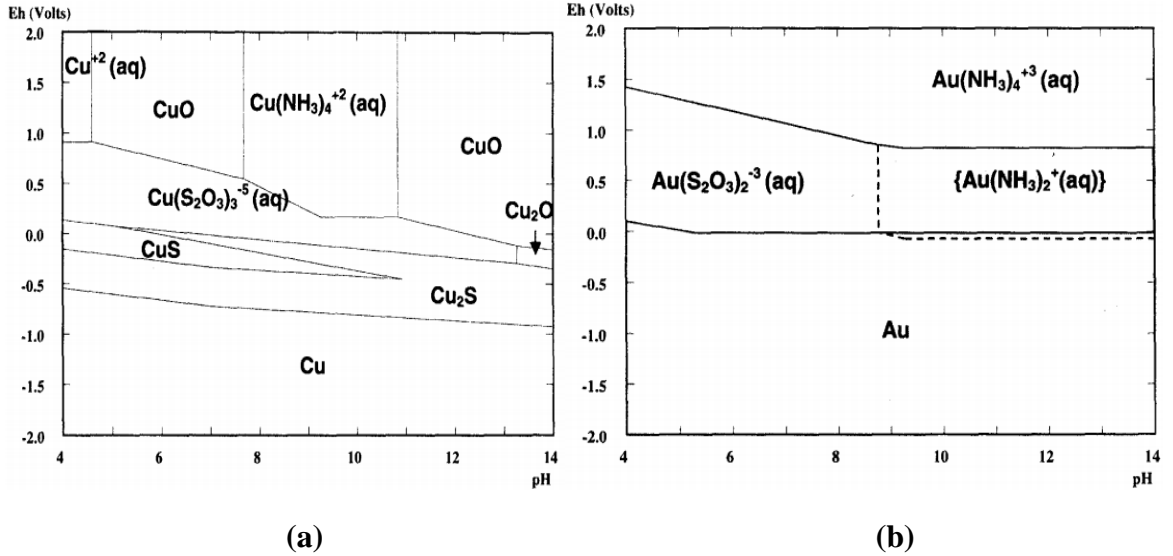
1.4.5. Sülfid Etkisi

Tiyosülfat liçinde sisteme sülfid (SO₃⁻²) ilavesi, tiyosülfatın oksitlenmesini engelleyerek liç sürecine olumlu katkı yapmaktadır (Aylmore ve Muir, 2001; O'Malley, 2002; Akcil vd., 2007). Sülfid (SO₃⁻²) iyonları ortamdaki sülfür (S⁻²) ile tepkimeye girerek tiyosülfatın tekrar oluşmasını sağlamak ve bu sayede ortamdaki metallerin sülfür iyonları ile çökmesini engellemektedir (12) (Kerley, 1981). Ayrıca sülfid, elementel sülfür ile alkali koşullarda tepkimeye girerek tiyosülfatı oluşturabilmektedir (13) (Akcil vd, 2007). Kerley'in (1981) yaptığı bir çalışmaya göre ortama 0,05% oranında sülfid ilave edildiğinde, değerli metal kazanma verimi gözle görülür şekilde artarken, tiyosülfat tüketimi de azalmıştır (O'Malley, 2002).



1.4.6. pH'nin Etkisi

Amonyaklı tiosülfat liçi alkali koşullarda gerçekleşmektedir (pH 9-11) (Marsden ve House, 2006). Ortamda amonyak miktarının artması pH değerini arttıran bir unsurdur. pH'nin 8,5 olduğu koşullarda Au(I)-tiosülfat kompleksleri çok kararlı bir yapıdayken, daha yüksek alkali koşullarda ortamdaki NH_4^+ , NH_3 'e dönüşmekte ve altın(I)-diamin komplekslerini oluşturarak verimini düşürmektedir (Şekil 13b). Şekil 13a ve Şekil 13b'de amonyaklı tiosülfat çözeltilerinde ve bakır varlığında oluşan komplekslerin kararlı olduğu koşulları gösteren Pourbaix (Eh-pH) diyagramları sunulmuştur. Cu(I)-tiosülfat kompleksi ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$) geniş bir pH aralığında ve dar Eh aralığında kararlı iken Cu(II)-amonyak kompleksi ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}$) daha yüksek oksitleyici koşullarda ($>\text{Eh} \approx 0,5 \text{ V}$) ve daha dar pH aralığında (pH 8-11) kararlı halde bulunmaktadır (Şekil 13a) (Aylmore ve Muir, 2001; Muir ve Aylmore, 2004).



Şekil 13. Düşük reaktif konsantrasyonunda Eh-pH diyagramı (a) Cu-NH₃-S₂O₃⁻² sistemi, (b) Au-NH₃-S₂O₃⁻² sistemi ($5 \times 10^{-4} \text{ M Au}$; $0,1 \text{ M NH}_3/\text{NH}_4^+$; $0,1 \text{ M S}_2\text{O}_3^{2-}$; $5 \times 10^{-4} \text{ Cu}^{+2}$) (Aylmore ve Muir, 2001)

1.5. Tiyosülfat Liç Çözeltilerinden Altın Kazanımı

Tiyosülfat, ilk olarak 19. yüzyılda gümüş çözücü olarak kullanılmış ve tiyosülfat çözeltisi içerisindeki gümüşün kazanımı için sodyum sülfür (Na_2S) kullanılmıştır (Xia, 2008). Daha sonra amonyaklı tiyosülfat liç sisteminin geliştirilmesi ile altın cevherlerinin de zenginleştirilmesinde kullanılabilir alternatif bir yöntem olmuştur. Yüklü tiyosülfat çözeltilerinden altının kazanımı için sementasyon, aktif karbon adsorpsiyonu (siyanür varlığında), solvent ekstraksiyon, elektro-kazanım ve iyon değişimi yöntemleri önerilmektedir. Bu yöntemler arasında bakır ile sementasyon yöntemi pilot ölçekte test edilmiştir (Dunne vd., 2009; Hiskey ve Lee, 2003; Choo ve Jeffrey, 2004). İyon değişimi yöntemi ise endüstriyel ölçekte uygulama imkanı bulmuş (Barrick Gold) ancak, bu yöntemin uygulanmasında önemli teknik zorluklarla karşılaşmıştır. Bu bölümde potansiyel yöntemlerin özellikleri ve dezavantajları tartışılmıştır. İyon değişimi yönteminde karşılaşılan teknik problemler detaylı olarak irdelenmiştir.

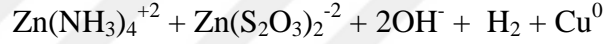
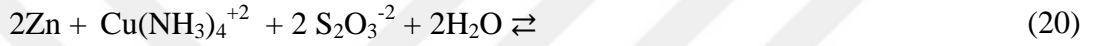
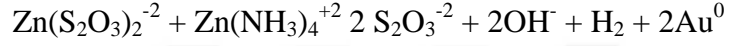
1.5.1. Metal Tozları ile Sementasyon

Tiyosülfat çözeltisi içerisindeki altının sementasyonu için bakır, demir, çinko veya alüminyum metal tozları kullanılabilir. Bu metallerin sementasyon yönteminde kullanılabilmesinin sebebi, indirgenme potansiyellerinin altından daha düşük olmasıdır (14 – 18) (Arima vd., 2002; Arima vd., 2004; Wan vd., 1994).



1.5.1.1. Çinko ile Çöktürme

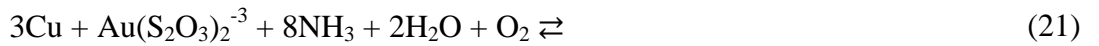
Çinko tozu kullanılarak yüklü siyanür liçi çözeltilerinden altının çöktürülmesi Merrill-Crowe Prosesi olarak adlandırılmaktadır. Yüklü tiosülfat çözeltisinden çinko ile altının çöktürülme genel reaksiyonu ise şu şekildedir (19, 20) (Arima vd., 2002; Wan vd., 1994):



Ancak çinkonun indirgenme potansiyeli bakırdan da düşük olduğu için (15), (17) çözeltideki altın ve bakırın beraber çökmesine neden olur (20) ve bu nedenle çöktürme sonrası boş çözeltinin tesise geri beslenmesi durumunda ortama tekrar bakır ilave edilmelidir. Ayrıca çinko iyonları altının liç verimini de olumsuz yönde etkilemektedir (O'Malley, 2002).

1.5.1.2. Bakır ile Çöktürme

Tiosülfat liçi yüklü çözeltisinde altının sementasyonu için ortama bakır tozu ilave edildiği takdirde reaksiyon şu şekilde gerçekleşmektedir (21) (Arima vd., 2002):

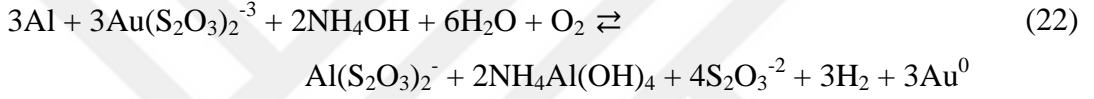


Altının kazanımı için çöktürmede en çok tercih edilen metal bakırdır. Çünkü, bakır aynı zamanda tiosülfat liçinde katalizör olarak kullanıldığı için dışardan başka bir metal

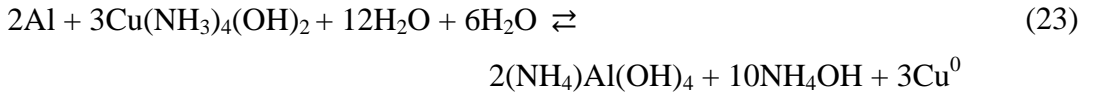
ilave edilmemesi boş çözeltinin tekrar kullanımı için kolaylık ve ekonomiklik sağlamaktadır (O'Malley, 2002; Guerra ve Dreisinger, 1999).

1.5.1.3. Alüminyum ile Çöktürme

Altın yüklü amonyaklı tiyosülfat çözeltisinden altının çöktürülmesi için kullanılan bir diğer metal alüminyumdur. Ortama alüminyum tozu ilavesi sonucu gerçekleşen reaksiyon aşağıda gösterilmektedir (Arima vd., 2002):



Bakırın çökme reaksiyonu ise:



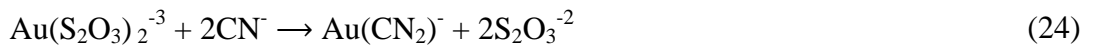
Bakırın çökmesi, diğer metallerle gerçekleştirilen sementasyonlara göre alüminyum ile yapılan çöktürme işleminde daha fazladır. Sementasyon işleminde asıl çöktürülmek istenen metalin altın olması ve bakırın çözeltide tutulabilmesi liç prosesi için bir avantaj olacaktır. Ancak, (23) numaralı denklemde görüldüğü üzere, 2 mol Al ile 3 mol Cu çökmektedir. Ayrıca alüminyum sementasyonu, altının yüklü liç çözeltilerinden çöktürülmesi için tercih edilmemesinin en önemli sebebi, boş amonyaklı tiyosülfat çözeltisinde çözünmeyen alüminyum bileşiklerinin oluşmasıdır (Tablo 3) (O'Malley, 2002).

Tablo 3. Metal tozlarının amonyaklı tiyosülfat çözeltisi içerisindeki çözünme oranları (0,4 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, 1 mol/L NH_4OH , 24 mg/L Au, 30°C, pH 9,5-9,7, metal tozları fraksiyonu; -100 + 50 μm) (Karavasteva, 2010)

Metal	Metal Çözünme (%)
Cu	30,3
Zn	22,4
Fe	10,2
Al	0,3

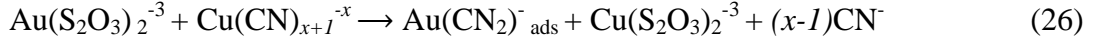
1.5.2. Aktif Karbon Adsorpsiyon Yöntemi

Aktif karbonlar ile yüklü çözeltiden metal kazanımı siyanür liçinde kullanılan geleneksel bir yöntemdir. Ancak tiyosülfat liçi prosesinde bu yöntemin uygulaması bulunmamaktadır (Arima vd., 2002). Bu yöntem ilk başlarda, karbonlu cevherlerden tiyosülfat liçi ile altın kazanımı için uygulanmış ancak, karbonun, altını tiyosülfat çözeltisinden adsorpsiyon etkinliğinin düşük olduğu görülmüştür (O'Malley, 2002; Yu vd., 2015; Abbruzzese vd., 1995). Aktif karbonun farklı altın-ligand komplekslerini adsorpsiyon eğilimi yüksekten düşüğe doğru $\text{AuCl}_4^- > \text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Au}(\text{SCN})_2^- > \text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)]_2^- > \text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$ şeklinde gösterilebilir (Marsden ve House, 2006). Buna bağlı olarak ortama siyanür ilave edilerek aktif karbonların altını adsorpsiyon verimi artırılabilir (24) (O'Malley, 2002). Altının yüklü tiyosülfat çözeltilerinden aktif karbonlarla kazanımı ile ilgili yapılan bir çalışmada (Yen ve Liu, 2014) altının, çözeltiden %90 verimle kazanılması için 60 g/L aktif karbon kullanılması gerekmektedirken, ortama siyanür ilavesi ile %90 üzerindeki verimlere 20 g/L aktif karbon ile ulaşılabilmektedir.



Siyanürün kullanıldığı bu prosedür, CIC (kolon içinde karbon) prosesi için uygundur, fakat karbonlu cevherler için uygulanamaz (O'Malley, 2002). Parker vd. (2008) bir çalışmada, siyanürün ortama ilavesi ile aktif karbon adsorpsiyonunun bir benzeri

olarak, ortama bakır siyanür kompleks iyonunun ($\text{Cu}(\text{CN})_{x+1}^{-x}$) granül aktif karbonlara yüklenmesi (25) ile altın kazanma verimi araştırmışlardır. Burada çözelti içerisindeki altın, siyanür ile kompleks oluştururken bakır ise tiyosülfat ile kompleks oluşturmaktadır ve altın aktif karbonlara yüklenmektedir (26).



Ancak siyanürün kullanımındaki en önemli sorun çevreye ve insan sağlığına zararlı oluşudur. Bu da tiyosülfatın kullanılmasındaki birinci önceliğin önüne geçmektedir. Ayrıca aktif karbona altın adsorpsiyonu, iyon değiştirici reçineler ile karşılaştırıldığında daha yavaştır.

1.5.3. İyon Değiştirici Reçineler ile Adsorpsiyon

Genellikle su ve endüstriyel sıvı atıkların arındırılmasında kullanılan bir yöntemdir. Günümüzde madencilik endüstrisinde de uygulanmaktadır (Şekil 11). İyon değişimi yönteminin uygulamasının sınırlı olmasının başlıca sebepleri çok pahalı olması ve seçimli altın kazanımına sahip olmamasıdır. Bu yöntemin uygulandığı iki proses RIP (pulp içinde reçine) ve RIL (liç içinde reçine) prosesleridir.

İyon değişimi, katı ve sıvı faz arasında iyonların değişimi olarak tanımlanabilir. Reçineler, katı, poroz ve çözünmez bir yapıya sahiptir ve iyon değişimi, yapılarında kalıcı değişiklik oluşturmaz (Atluri, 1987). Reçinelerin boyutları aktif karbondan çok daha düşüktür ama aktif karbona göre daha fazla metal absorplama özelliğine sahiptir (O'Malley, 2002). Reçinelerin iyon değişimi reaksiyonu şu şekilde gerçekleşmektedir (Atluri, 1987):



$\text{R}^+\underline{\text{A}}^-$: Anyonik iyon değişim reçineleri içerisindeki fonksiyonel grup

R^+ : Fonksiyonel grup içerisindeki sabit iyon

\underline{A}^- : Reçine içerisindeki değişebilir anyon

B^- : Çözelti içerisindeki değişebilir anyon (karşı iyon)

\underline{B}^- : Reçineye yüklenen iyon

A^- : Çözelti içerisine geçen iyon

İyon değiştirici reçineler temelde anyonik ve katyonik olmak üzere iki gruba ayrılır. Tiyosülfat çözeltilerinden altının kazanımı için anyonik reçinelerin grubunda bulunan zayıf ve kuvvetli bazik reçineler kullanılmaktadır. Genellikle geniş pH aralığında çalışma ve yüksek absorpsiyon özelliğinden dolayı kuvvetli bazik reçineler tercih edilmektedir (Nicol ve O'Malley, 2002; Zhang ve Dreisinger, 2002; Marsden ve House, 2006). Yaygın olarak kullanılan reçinelerin ticari isimleri, fiziksel ve kimyasal özellikleri Tablo 4'te verilmiştir

Tablo 4. Yaygın olarak kullanılan reçineler ve özellikleri

Reçineler	Tip	İyonik form	pH aralığı	Nem (%)	Boyut (mm)	Kapasite (meq/mL)	Aktif grup
Zayıf bazik anyon							
Amberlite IRA-93	M	FB	0-9	57	0,4-0,5	1,2	TA
DiAnion CR20	M	OH ⁻	4-6	50-60	0,4-0,6	0,8	PA
Lewatit MP62	M	OH ⁻	0-8	50-55	0,3-1,3	1,7	TA
Kuvvetli bazik anyon							
Amberlite IRA-400	G	Cl ⁻	0-14	44-48	0,6-0,8	1,4	QA
Amberlite IRA-410	G	Cl ⁻	0-14	42	0,48	1,4	QA
Amberlite IRA-910	M	Cl ⁻	0-14	52	0,46	1,0	QA
Dowex G51	G	Cl ⁻	0-14	43-48	0,3-0,9	1,4	QA
Dowex G55	G	Cl ⁻	0-14	43-48	0,6	1,0	QA
Dowex 21K	G	Cl ⁻	0-14	43-48	0,6-1,2	1,2	QA
Purolite A500/2788	M	Cl ⁻	0-14	53-58	0,8-1,3	1,2	QA
Purolite A600u	G	Cl ⁻	0-14	43-48	0,3-1,2	1,4	QA

Not: G= jel; M= mikroporoz; FB= serbest baz; TA= tersiyer amin; PA= poliamin; QA= dördümlü amonyum katyonu; meq= miliekivalan (Zhang ve Dreisinger, 2002)

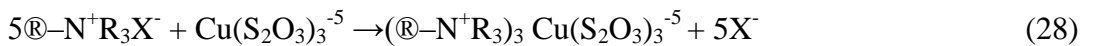
Zayıf bazik reçineler ile kuvvetli bazik reçinelerin karşılaştırıldığı bir çalışmada (Nicol ve O'Malley, 2002), altın konsantrasyonu 5ppm'in üzerinde olan bir tiyosülfat çözeltisinden (pH 9), zayıf bazik reçineler üzerine yüklenen altın miktarı 5-20 g Au/L olurken, bu miktar kuvvetli bazik reçineler kullanıldığı takdirde 60-90 g Au/L'ye ulaşmaktadır. Bununla birlikte, yüklü tiyosülfat çözeltilerinden altın kazanma verimi, düşük pH'larda (< pH 9,5), yüksek pH'lara (> pH 11,5) göre daha yüksektir (Yen ve Liu, 2014).

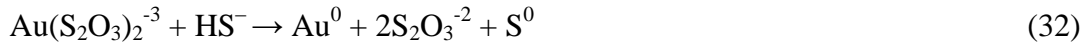
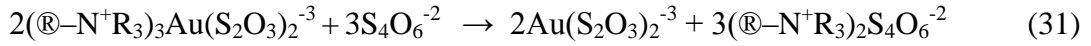
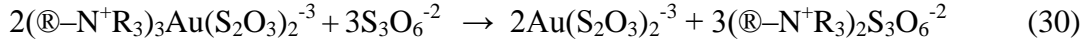
Tiyosülfat ve sülfat iyonlarının reçineler üzerinde fazla etkisi yoktur. Fakat tiyosülfatın bozunması ile oluşan tritiyonatlar ($S_3O_6^{2-}$) ve tetratyonatlar ($S_4O_6^{3-}$) reçine yüzeylerini kaplar ve altın adsorpsiyonunu olumsuz etkileyerek verimi düşürürler. Ayrıca çözelti içerisindeki Cu ve Zn katyonlarının reçineler tarafından adsorpsiyon eğilimi düşük iken, altın ve kurşunun adsorpsiyon eğilimi oldukça yüksektir (Yen ve Liu, 2014).

1.5.3.1. Reçinelerden Metallerin Sıyırılması

Reçinelerden altının sıyırılması, iyon değişimi prosesinde en büyük problem olarak görülmektedir (O'Malley, 2002; Jeffrey vd., 2010). Reçinelerden metallerin sıyırılması işlemi iki farklı metodla yapılabilmektedir. Bunlar; kimyasal reaksiyon ve yerinden iyon değiştirme metodudur. Kuvvetli bazik reçinelerden altının sıyırılması işlemi için asidik tiyoürenin kullanıldığı kimyasal reaksiyon metodu en uygulanabilir metottur. Ancak tiyosülfat liçinde, tiyosülfat, politiyonatlar ve diğer tiyosülfat komplekslerinin reçinelere adsorblanması uygulamada sorun çıkmaktadır (O'Malley, 2002).

İyon değişimi ile metallerin yüklü çözeltiden kazanılması esnasında, çözelti içerisindeki altın ve bakır tiyosülfat kompleksleri reçinelere yüklenmektedir (28, 29) ve bu nedenle ayırma iki kademede gerçekleştirilmektedir (Fleming vd., 2001 ve 2003). Dünya'da ilk kez tiyosülfat liçi ile altın üretimi yapan Barrick Gold firmasının iyon değişimi prosesi de Şekil 14'te görüldüğü gibi altın ve bakırın sıyırılması işlemlerinden dolayı iki adımda gerçekleştirilmektedir.

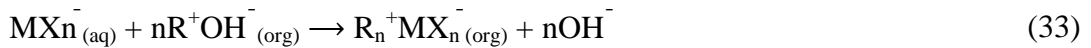




Endüstriyel tiyosülfat liçi prosesi (Liç + İyon değişimi) siyanürle karşılaştırıldığında çevresel açıdan sürdürülebilir ve maliyet yönünden siyanür liçi ile yarışabilir olması gibi avantajlara sahiptir. Diğer taraftan, altın kazanımı ve çözelti saflaştırma aşamasında önemli teknik problemler bulunmaktadır.

1.5.4. Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon temelde, çözeltideki içerisindeki metal iyonlarının, organik fazdaki iyonlar ile yer değiştirmesi sonucu metal iyonlarının organik faza alınması esasına dayanır. Denklem (33)'te görüldüğü üzere gerçekleşen reaksiyonda R^+ organik fazdaki fonksiyonel grubu, MX^- ise metal kompleks iyonlarını temsil etmektedir (O'Malley, 2002).



Dört çeşit organik reaktif kullanılmaktadır. Bunlar; ketonlar, eterler, aminler, fosfatlar ve fosfanatlardır. Alkali fosfor esterlerin ve aminlerin kullanıldığı altın kazanma testlerinde, alkali koşullarda (>pH 10), altın yüklü tiyosülfat çözeltilerinden yüksek altın kazanma verimlerine (%95) ulaşılmaktadır. Bunun yanı sıra tiyosülfat konsantrasyonu arttıkça altın kazanma verimi de yükselmektedir (Zhao vd., 1997; Aylmore ve Muir, 2001; Yen ve Liu, 2014). Ancak, seçimli olmaması ve yüksek konsantrasyonda altın ve gümüş içeren çözeltilere uygulanabilir olması yöntemin endüstriyel olarak kullanılabilirliğini azaltmaktadır.

1.5.5. Elektro-Kazanım Yöntemi

Elektro-kazanım yöntemi, doğru akım uygulanarak altın-tiyosülfat kompleksinden altının katotta indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Siyanür çözeltilerinden altının elektro-kazanımı, tiyosülfat çözeltileri ile karşılaştırıldığında çok daha hızlı gerçekleşmektedir. Siyanür çözeltilerinden altının elektro-kazanımı, bir saat içerisinde %99'a kadar ulaşmaktadır. Tiyosülfat, anot ve katot tepkimeleri sonucunda bozunmakta ve bu durum akım verimini olumsuz etkilemektedir. Tiyosülfat liçi sonrasında bu yöntemin uygulanabilirliğindeki bir diğer problem, çözeltide bulunan bakırın katotta indirgenerek katot safsızlığını olumsuz etkilemesidir. Bu nedenle yöntem bakır içeriği düşük ve altın konsantrasyonu yüksek çözeltiler için daha uygundur (Abbruzzese vd., 1995; Aylmore ve Muir, 2001; O'Malley, 2002; Grosse vd., 2003). Yüklü tiyosülfat çözeltisinden metallerin kazanımı için uygulanabilecek yöntemlerin avantajları ve dezavantajları Tablo 5'te özet halinde sunulmuştur.

Tablo 5. Yüklü tiyosülfat çözeltisinden altın kazanım yöntemlerinin avantaj ve dezavantajları

Yöntem	<u>Özellikleri</u>
İyon değişimi (Endüstriyel)	<p><u>Avantajlar</u> + Endüstriyel olarak uygulanmaktadır.</p> <p><u>Dezavantajlar</u> –Sıyırma işlemi karmaşık ve zordur. –İlk yatırım ve işletme maliyetleri yüksektir. –Altın dışındaki metal-tiyosülfat kompleksleri de reçineye adsorbe olarak kapasite ve seçimliliği düşürmektedir. –Tiyosülfatın bozunma ürünleri politiyonat iyonları da reçineye adsorbe olarak altın kazanımını azaltmaktadır. –Metaller çökerek reçineleri tıkalı yapmaktadır.</p>
Sementasyon (Pilot ölçekte test edilmiş)	<p><u>Avantajlar</u> + Bakır sementasyonunda kullanılan bakırın geri beslenen boş çözeltide katalizör görevi yapması.</p> <p><u>Dezavantajlar</u> –Pilot ölçekte denenmiştir ancak endüstriyel uygulaması yoktur. –Al ve Zn sementasyonunda bakırın altınla beraber çökmesi. –Al, Zn ve Fe sementasyonunda çözeltinin safsızlık içeriğinin artması.</p>

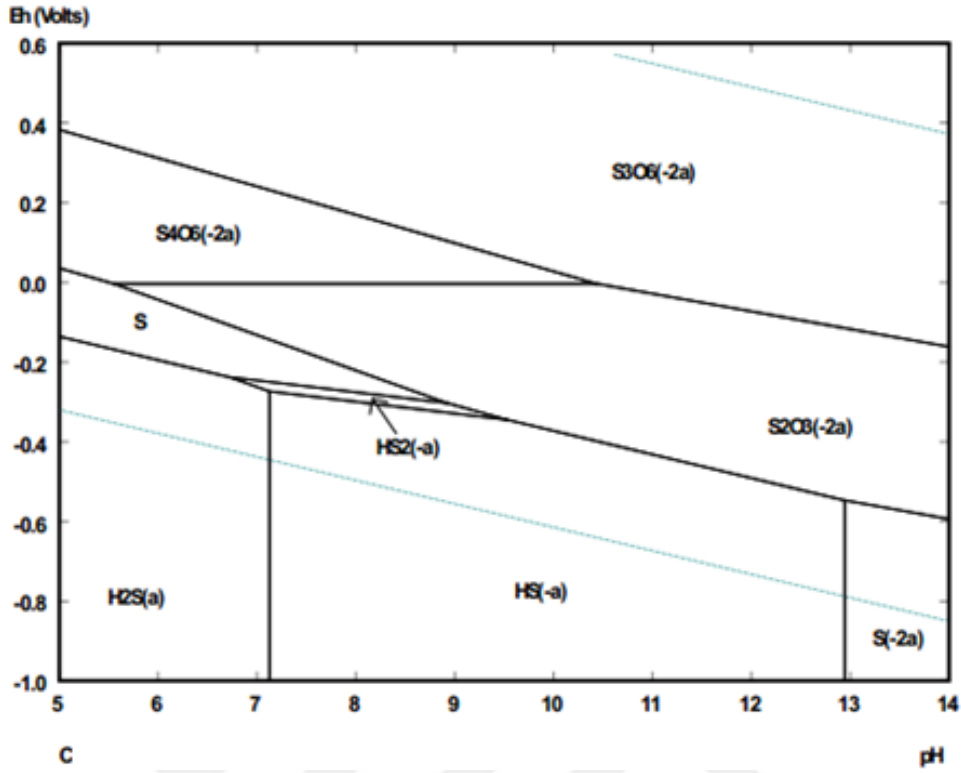
Tablo 5'in devamı

Yöntem	Özellikleri
Aktif karbon adsorpsiyonu	<p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> –Endüstriyel uygulaması yoktur. –Tiyosülfat çözeltisine siyanür ilavesi gereklidir. –Metal kazanma verimi düşük, saf aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi nispeten düşüktür.
Solvent ekstraksiyon	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + Yüksek seçiciliğe sahiptir. <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> –Endüstriyel uygulaması yoktur. –Maliyeti yüksektir. –Sadece berrak çözeltilere uygulanabilir ve öncesinde filtrasyon gereklidir. –Yüksek bakır varlığında düşük ekstraksiyon gerçekleştirilmektedir.
Elektro-kazanım	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + Yüksek konsantrasyonda altın içeren çözeltiler için uygundur. <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> –Bakır varlığı akım verimini olumsuz etkilemektedir. –Tiyosülfat anot ve katot reaksiyonlarında bozunmaktadır. –Seyreltik altın çözeltileri için uygun değildir.

1.6. Tiyosülfatın Bozunma Kimyası

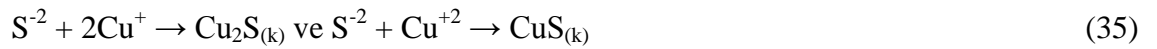
Tiyosülfat liçinin kimyasının tam olarak anlaşılammış olmasının sebeplerinden bir tanesi de tiyosülfatın liç işlemi esnasında bozunma olasılığıdır. Yüksek miktarda oksijen varlığında, tiyosülfat tetratiyonata ($S_4O_6^{2-}$) ve tritiiyonata ($S_3O_6^{2-}$) dönüşmekte ve dolayısıyla, tiyosülfat konsantrasyonu düştüğü için değerli metaller tekrar çökelebilmektedir. Tetratiyonat ve tritiiyonatta tekrar oksitlenerek sülfite (SO_3^{2-}), sülfat (SO_4^{2-}) ve disiyonata ($S_2O_6^{2-}$) dönüşebilmektedir (Feng ve van Deventer, 2003; Marsden ve House, 2006; Xia, 2008). Benzer şekilde, Chu vd., (2003), boş tiyosülfat çözeltisine (0,2 M) ve gerçek liç koşullarında, oksijen verilmesi durumunda ($200 \text{ cm}^3/\text{dk}$), tiyosülfatın oksitlenmesi sonucu, boş çözeltide başlangıçtaki tiyosülfat miktarının 1 saat içerisinde %40 azaldığını, gerçek liç koşullarında ise tiyosülfat miktarındaki azalmanın %10 (0,2 M'dan 0,18 M'a) olduğunu belirtmişlerdir.

Tiyosülfat Şekil 15'te de görüldüğü gibi <pH 9,5 olduğu koşullarda elementel sülfür (S) ve HS_2^- iyonuna dönüşmesi mümkündür (Xia, 2008).



Şekil 15. Tiyosülfatın sulu ortam içerisindeki Eh-pH diyagramı (0,4 Mol/kg S; 1 atm; 25°C) (Xia, 2008)

Liç ortamında bulunan sülfür iyonları ise düşük konsantrasyonda olsalar dahi altın ve bakır ile kompleks oluşturarak metallerin stabilitesini etkileyerek çökmesine neden olabilmektedirler (34 – 37) (Xia, 2008).



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında yapılan liç testlerinde Koza Altın İşletmeleri'ne ait Mastra (Gümüşhane) maden işletmesi cevher sahasının bakırlı zonlarından ve TÜPRAG Metal Madencilik'e ait Efemçukuru (İzmir) maden işletmesinin piritli altın flotasyon konsantresinden alınan numuneler kullanılmıştır. Mastra ve Efemçukuru altın yataklarının yer bulduru haritaları Şekil 16'de gösterilmektedir. Tez içerisinde Mastra numunesi, bakırlı altın cevheri (BAC), Efemçukuru numunesi, piritik altın konsantresi (PAK) olarak isimlendirilmiştir. Yapılan tüm deneysel çalışmalarda stok çözeltiler deiyonize su ile hazırlanmıştır. Deneylerde ve analizlerde kullanılan kimyasal ve özellikleri Tablo 6'da sunulmuştur.



Şekil 16. Mastra ve Efemçukuru altın yataklarının yer bulduru haritası

Tablo 6. Deneyselerde ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol. Ağır. (gr/mol)	Safılık (%)	Kullanım Amacı
Sodyum Tiyo. Pentahidrat	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	248,21	$\geq \%99$	Liç Testleri
Amonyum Tiyosülfat	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$	148,19	$\%98$	Liç Testleri
Amonyum Hidroksit	NH_4OH	1 L=0,91 kg	$\%25-30$	Liç Testleri
Bakır Sülfat Pentahidrat	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,68	$\%99,1-100,5$	Liç Testleri
Potasyum İyodat	KIO_3	214	$\%99,8-101$	S_2O_3 analizi
Potasyum İyodür	KI	166,01	$\%99,73$	S_2O_3 analizi
Nişasta	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$	-	$>\%97$	S_2O_3 analizi
Sülfürik Asit	H_2SO_4	1 L=1,84 kg	$\%95-98$	Yaş Kim. An.
Hidroklorik Asit	HCl	1 L=1,19 kg	$\geq \%37$	Yaş Kim. An.
Nitrik Asit	HNO_3	1 L=1,39 kg	$\%65$	Yaş Kim. An.
Perklorik Asit	HClO_4	1 L=1,68 kg	$\%70-72$	Yaş Kim. An.
Hidroflorik Asit	HF	1 L=1,13 kg	$\%38-40$	Yaş Kim. An.
Sodyum Sülfür	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	240,04	$\%37$	Çöktürme

2.1. Malzeme ve Ön Hazırlık İşlemleri

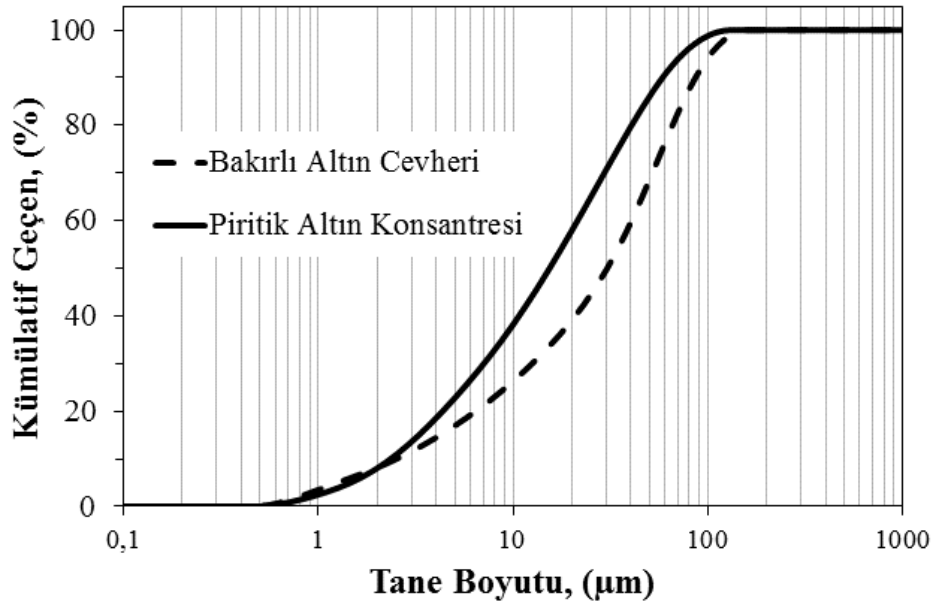
Bakırlı altın cevheri (BAC), deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere öncelikle çeneli kırıcıda -4 mm'ye kırılmış ve sonrasında öğütülerek harmanlanıp örnek bölücü ile bölünmüştür. Piritik altın konsantresi (PAK) ($d_{80} = 100 \mu\text{m}$) ise harmanlanarak bölünmüş ve öğütme işlemine hazır hale getirilmiştir. Öğütme işlemi çubuklu değirmende (Şekil 17) kuru olarak gerçekleştirilmiş olup numuneler için öğütme koşulları Tablo 7'de verilmiştir. Öğütme sonrasında numunelerin boyut dağılımı Şekil 18'de verilmiştir.



Şekil 17. Öğütme işleminde kullanılan çubuklu değirmen

Tablo 7. Numunelerin çubuklu değirmende öğütme koşulları (BAC: Bakırlı altın cevheri; PAK: Piritik altın konsantresi)

Numune Adı	Öğütülen Numune miktarı (gr)	Şarj oranı (%)	Dönme Hızı (dev/dk)	Süre (dk)	Ürünün d_{80} boyutu (μm)
BAC	1400	27,82	82	47,5	65
PAK	1200	21,55	82	30	40



Şekil 18. Öğütülen numunelerin boyut dağılımı

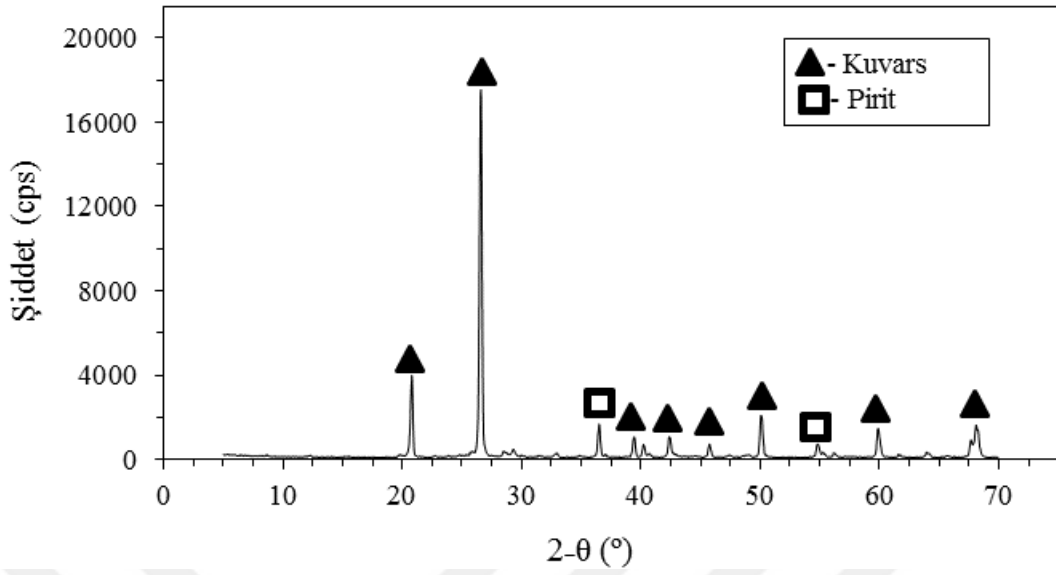
2.2. Cevher Karakterizasyon

Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin (BAC, PAK) detaylı kimyasal analizleri Acme Analytical Laboratuvarlarında yapılmıştır. Numunelerin içeriği Tablo 8’te verilmektedir. Numunelerin X-ışını difraktometre (XRD) analizleri ise Rikagu D/max-IIIC markalı cihazla (K.T.Ü. Fizik Bölümü) gerçekleştirilmiştir. BAC numunesinin tarayıcı elektron mikroskop (SEM) incelemesi ise SEM – Zeiss Evo LS-10 markalı cihaz ile (K.T.Ü. Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü) ve PAK numunesi tarayıcı elektron mikroskop (SEM) incelemesi ise SEM – FEI Quanta 600F marka cihaz ile Activation Laboratories Ltd. (ISO 17025 ve CAN-P1579 sertifikalı) analiz laboratuvarında gerçekleştirilmiştir.

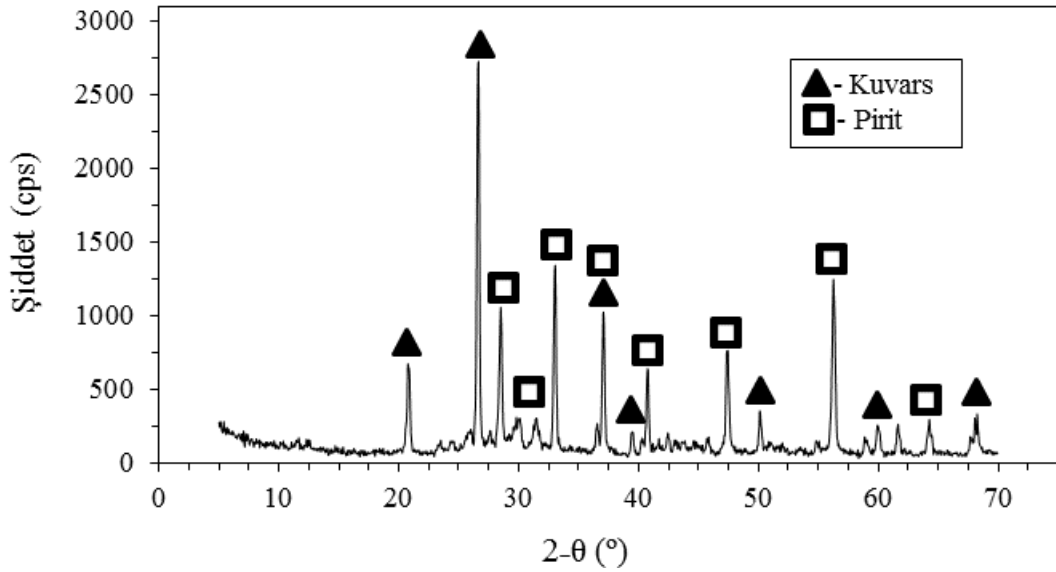
XRD analizleri, Cu-K_{α1} radyasyonu ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi 2- θ için 5-70° aralığında ve 6°/dk tarama hızında (0,005° aralık) gerçekleştirilmiştir. XRD analizleri sonucunda BAC ve PAK numuneleri içerisinde kuvars (SiO₂) ve pirit (FeS₂) mineralleri (Şekil 19 ve Şekil 20) saptanmıştır.

Tablo 8. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin içerikleri

Bileşik içeriği (%)	BAC		PAK		Element içeriği (%)	BAC		PAK	
SiO ₂	85	32,6	Au (g/ton)	56	62				
Al ₂ O ₃	2,76	2,57	Ag (g/ton)	10	110				
Fe ₂ O ₃	3,90	26,6	Zn	0,36	3,14				
MgO	-	0,46	Cu	1,48	0,31				
CaO	0,07	3,49	Fe	-	16,3				



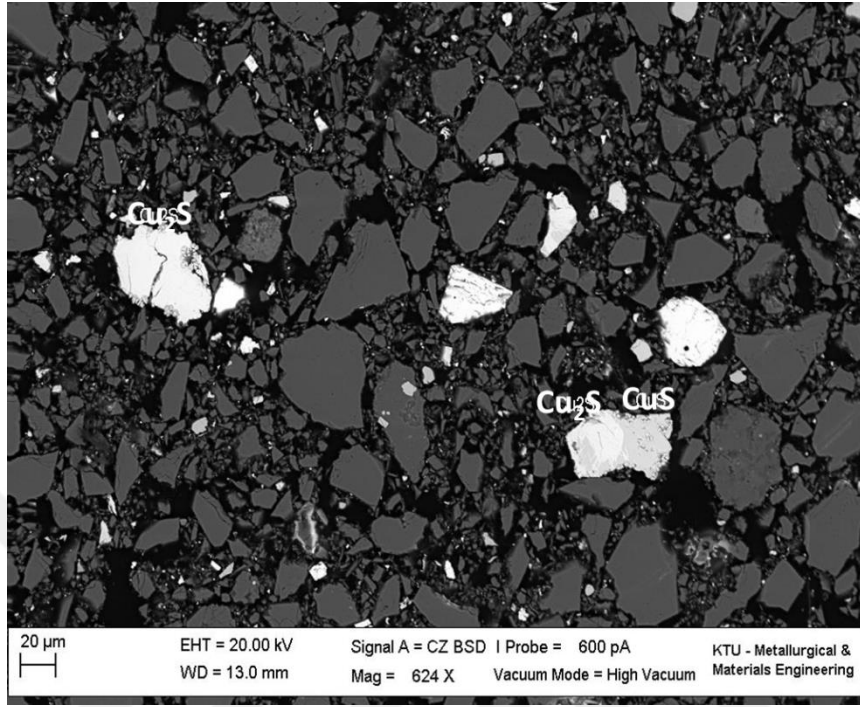
Şekil 19. Bakırlı altın cevherinin XRD analiz sonucu



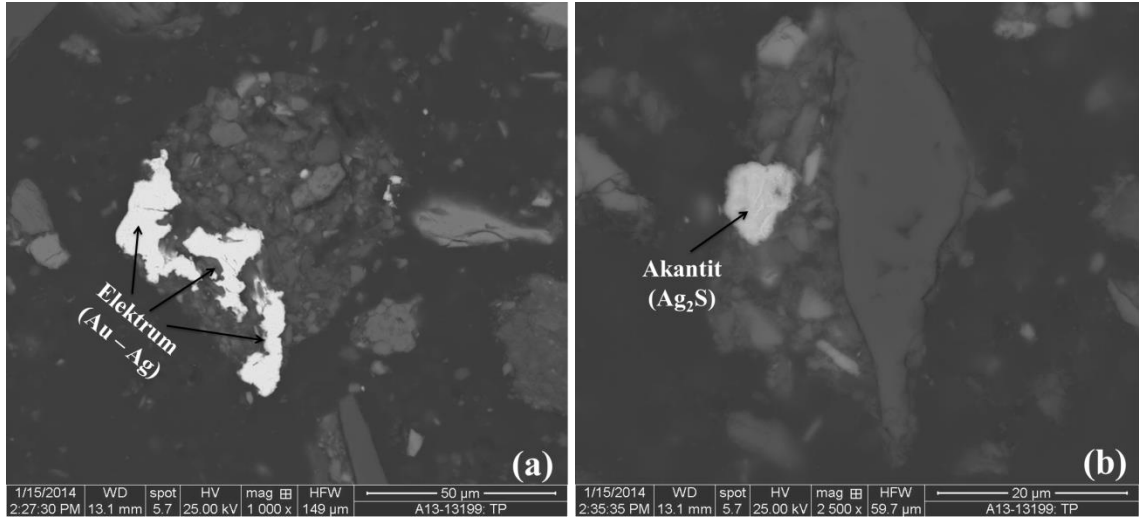
Şekil 20. Piritik altın konsantresinin XRD analiz sonucu

SEM analizleri sonucunda BAC numunesi içerisinde kovellin (CuS) ve kalkozin (Cu_2S) mineralleri tespit edilmiştir. Ayrıca, aynı numunenin sülfürlü minerallerinin flotasyonu sonucunda elde edilen konsantrenin SEM analizinde ise kalkopirit (CuFeS_2), pirit (FeS_2) ve sfalerit (ZnS) mineralleri belirlenmiştir (Şekil 21) (Bas vd., 2015). PAK numunesinde ise pirit (%32,65 FeS_2), sfalerit (%5,37 ZnS), galen (%2,12 PbS), anglezitin

(% 1,13 PbSO_4) yanı sıra, arsenopirit (FeAsS), kalkopirit (CuFeS_2), kovellin (CuS) ve bornit (Cu_5FeS_4) belirlenmiştir (Şekil 22).



Şekil 21. Bakırlı altın cevheri (BAC) taramalı elektron mikroskop görüntüsü



Şekil 22. Piritli altın konsantresi (PAK) taramalı elektron mikroskop görüntüsü, (a) elektrum; (b) akantit tanesi

2.3. Liç Testleri

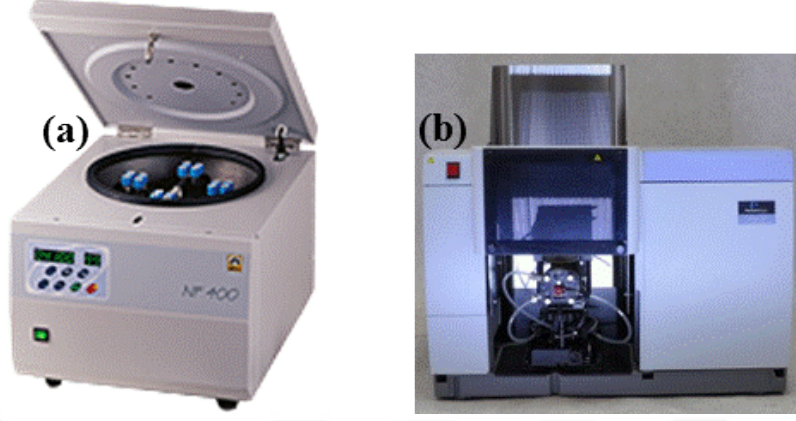
Öğütülen cevherlerin liç testleri eş zamanlı yapılan 4 adet 24 veya 8 saatlik testler halinde gerçekleştirilmiştir. Deneyle, içerisinde girdap önleyici donanıma sahip 1 litrelik beherler ile yapılmıştır. Karıştırma işleminde, dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı (Şekil 23) ve paslanmaz çelikten imal edilmiş, PTFE kaplı, eğik kanatlı pervaneler (45° eğimli 4 kanat) kullanılmıştır. Karıştırma saat yönünde olup, pervanelerin kanatları pulpü aşağı doğru pompalamaktadır. Tüm deneylerde karıştırma hızı sabit tutulmuştur (600 dev/dk).



Şekil 23. Dijital hız göstergeli çoklu mekanik karıştırıcı

Deneylede başlangıç katı oranı %25 ağırlık/hacim (a/h) (120 g katı ve 360 mL çözelti) olarak ayarlanmıştır. Stok CuSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve NH_3OH çözeltileri ve deiyonize su kullanılarak çözelti hacmi istenilen koşullarda 360 mL'ye tamamlanmıştır. Deneyle sırasında belirli aralıklarla (0.5, 1, 2, 4, 8, 24 saat) pH ve sıcaklık değişimleri kontrol edilmiş ve kimyasal analiz için örnekler (8-12 mL) alınmıştır. Örnek, liç anında sistem durdurulmadan 15 ml'lik santrifüj tüplerine alınmış ve katı/sıvı ayırımı için 4000 dev/dk hızda 5 dakika santrifüj işlemine tabi tutulmuştur. pH'ın belirlenmesinde Thermo Orion 5 Star model pH metre kullanılırken, sıcaklık dijital derece ile ölçülmüştür. Katı/sıvı ayırımı için Nüve NF 400 markalı santrifüj cihazı kullanılmıştır (Şekil 24a). Katı/sıvı ayırımı sonrasında katı kısım liç sistemine tekrar aktarılırken, berrak liç çözeltisinin bir kısmı serbest tiyosülfat konsantrasyonunun tayini için iyodometrik titrasyona tabi tutulmuş, bir kısmı ise atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400, Şekil 24b) metal (Au, Ag, Cu) derişimlerinin tayini için doğrudan veya

seyreltilerek kullanılmıştır. Analizler kalibrasyon sonrası ($R^2 \geq \%99,9$) $\pm 0,001$ hassasiyet ile iki tekrarlı olarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 24. (a) Nüve NF 400 santrifüj cihazı; (b) Perkin Elmer AAnalyst 400 atomik absorpsiyon spektrometresi

Liç testleri sonrasında, basınçlı filtre ile filtrasyon işlemi gerçekleştirilerek, liç atığı ve yüklü liç çözeltisi birbirinden ayrılmıştır. Liç atığı etüvde kurutulmuştur. (50°C, 5 saat). Kurutulan atıktan, 5 g temsili örnek alınmış ve kral suyu (1 HNO₃: 3 HCl) ile çözündürme yapılarak, katı atıkta kalan metallerin tayini için AAS cihazında metal içeriklerine bakılmıştır. Liçte kullanılan besleme malzemesinin metal içerikleri liç sonundaki yüklü çözelti ve katı atığın metal içeriklerine göre hesaplanmıştır.

2.3.1. Bakırlı Altın Cevherine Uygulanan Liç Testleri

Deneyleerin tasarımında merkezi bileşik tasarım (MBT) uygulanmış olup, deneylerde üç parametrenin (Cu, S₂O₃ ve NH₃ konsantrasyonları) liç verimine etkileri araştırılmıştır. Tablo 9’da araştırılan parametreler ve seviyeleri, Tablo 10’da uygulanan deney tasarımı sunulmuştur.

Tablo 9. Bakırlı altın cevherinin tiyosülfat liç testlerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler	Seviyeler				
	En Düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En Yüksek
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
A, [Cu] (mM)	0	4,05	10,0	15,95	20,0
B, [S ₂ O ₃] (M)	0,20	0,36	0,60	0,84	1,0
C, [NH ₃] (M)	0,10	0,28	0,55	0,82	1,0

Tablo 10. Bakırlı altın cevherinin tiyosülfat liç testlerinde uygulanan deneysel tasarım

No.	Parametreler		
	A, [Cu] (mM)	B, [S ₂ O ₃] (M)	C, [NH ₃] (M)
1	-1 (4,05)	-1 (0,36)	-1 (0,28)
2	+1 (15,95)	-1 (0,36)	-1 (0,28)
3	-1 (4,05)	+1 (0,84)	-1 (0,28)
4	+1 (15,95)	+1 (0,84)	-1 (0,28)
5	-1 (4,05)	-1 (0,36)	+1 (0,82)
6	+1 (15,95)	-1 (0,36)	+1 (0,82)
7	-1 (4,05)	+1 (0,84)	+1 (0,82)
8	+1 (15,95)	+1 (0,84)	+1 (0,82)
9	-1,68 (0,00)	0 (0,60)	0 (0,55)
10	+1,68 (20,00)	0 (0,60)	0 (0,55)
11	0 (10,00)	-1,68 (0,20)	0 (0,55)
12	0 (10,00)	+1,68 (1,00)	0 (0,55)
13	0 (10,00)	0 (0,60)	-1,68 (0,10)
14	0 (10,00)	0 (0,60)	+1,68 (1,00)
15-19	0 (10,00)	0 (0,60)	0 (0,55)

2.3.2. Piritik Altın Konsantresine Uygulanan Liç Testleri

Deneyleerde, pirit içeriği yüksek altın cevherlerinde Cu, S₂O₃ ve NH₃ konsantrasyonlarının liç verimine etkisi araştırılmıştır (Tablo 11).

Tablo 11. Piritik altın konsantresine uygulanan tiyosülfat liç testleri

No.	Parametreler		
	[Cu] (mM)	[S ₂ O ₃] (M)	[NH ₃] (M)
1	0	0,1	0,2
2	20	0,1	0,2
3	0	0,75	0,2
4	20	0,75	0,2
5	-0	0,1	1,5
6	20	0,1	1,5
7	0	0,75	1,5
8	20	0,75	1,5

2.4. Çöktürme Testleri

Çöktürme testleri piritik altın konsantresinin liç işlemi sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilerine uygulanmıştır. Bu testlerde liç çözeltilerine sodyum sülfür (Na₂S) ilave edilmiş ve başta gümüş olmak üzere altın ve bakırın çökme eğilimleri takip edilmiştir.

Deneyleer çift tekrar olarak 50 ml'lik santrifüj tüplerinde 10 ml yüklü liç çözeltisi içerisine beş farklı dozajda (2 mM, 3,85 mM, 7,4 mM, 13,80 mM, 24,24 mM) Na₂S ilave edilerek gerçekleştirilmiştir. Santrifüj tüpleri içerisindeki çözeltilerin karıştırma işlemi, orbital çalkalayıcıda (Wiggen Hauser SI-100T, Şekil 25), 25°C'de, 185 dev/dk çalkalama hızında, yatay konumda, 1 saat çalkalanarak uygulanmıştır. Çalkalama işlemi sonrasında oluşan çökeleklerin ayrılması için önce 0,003 g/L non-iyonik flokülant (FA 920 PWG) ilave edilmiş, sonrasında 4000 dev/dk dönme hızında 5 dakika süreyle santrifüj (Nüve NF

400) işlemini yapılmıştır. Katı/sıvı ayrımı gerçekleştirildikten sonra çözelti içerisinde askıda kalabilecek çökeleklerin uzaklaştırılması için 0,45 µm gözeneklere sahip filtrelerden geçirilerek atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile metal içerikleri tayin edilmiştir.



Şekil 25. Wigen Hauser SI-100T orbital çalkalayıcı

2.5. Analizler

2.5.1. Yaş Kimyasal Analiz ve Çözeltilerden Metal Tayini

Fiziksel hazırlık işlemlerinden geçen bölünmüş numunelerden ve liç testleri sonrasında katı atıklardan alınan örnekler hassas terazi (0,0001g hassasiyet) ile tartılmıştır. Daha sonra bu numuneler içerisinden alınan 2'şer örnek (~5'er g) 200 ml'lik beherler içerisinde 200°C'de kral suyu (1 HNO₃: 3 HCl) (20 mL) ve ek olarak ortama ilave edilen hidroflorik asit (HF, 5 mL) ile perklorik asit (HClO₄, 5 mL) kullanılarak çözündürülmüştür. Çözündürülen örnekler kağıt filtreden geçirilerek 50 ml'lik jodelere alınmış ve AAS (Şekil 24b) cihazı ile metal içerikleri tayin edilmiştir.

Atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS, Perkin Elmer AAnalyst 400) ile metal tayininde, 1000 (±2) mg/L metal konsantrasyonunda standart çözeltiler (Merck) kullanılarak kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Kalibrasyon işleminde her metal için $\geq 0,999$ kalibrasyon katsayısı (R) koşulu sağlandıktan sonra numune okumaları (2 tekrarlı 2 okuma) yapılmıştır. Tüm çözeltilerin okumaları, içerdikleri metal konsantrasyonuna (Au, Ag, Cu) göre ya doğrudan ya da uygun seyreltmeler yapıldıktan sonra gerçekleştirilmiştir.

Seyreltmeler, yüklü liç çözeltileri için 0,5 M S_2O_3 ve 0,5 M NH_3 içeren çözelti, katıların kral suyu ile çözüldürülerek elde edilmiş çözeltileri ise 2 M HCl ile yapılmıştır. Metal içeriklerinin tayininde kullanılan dalga boyu, dalga aralığı, kalibrasyon aralığı ve alev başlığı açıları Tablo 12’de verilmiştir.

Tablo 12. AAS’de metal tayini için kullanılan parametreler

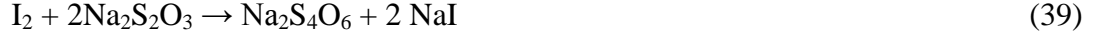
Metal	Dalga Boyu (nm)	Dalga Aralığı (mm)	Kalibrasyon Aralığı (ppm)	Alev Başlığı Açısı (derece)
Au	242,8	2,7 / 0,8	0,5 – 5	180
Ag	338,29	1,8 / 0,6	0,5 – 5	180
Cu	324,75	2,7 / 0,8	5 – 40	45

2.5.2. İyodometrik Titrasyon ile Tiyosülfat Tayini

Liç testlerinde alınan örnekler (8. ve 24. Saat) santrifüj cihazı ile katı/sıvı ayırımına tabi tutulduktan sonra elde edilen berrak çözeltilerdeki serbest tiyosülfat derişimi iyodometrik titrasyon ile belirlenmiştir. İyodometrik titrasyon işleminde, 25 ml’lik mezura alınan berrak çözelti, potasyum iyodat (0,017 M KIO_3), potasyum iyodür (% 10 KI) ve sülfürik asit (1M H_2SO_4) ile hazırlanan çözeltilere titre edilerek gerçekleştirilmektedir (Şekil 26).

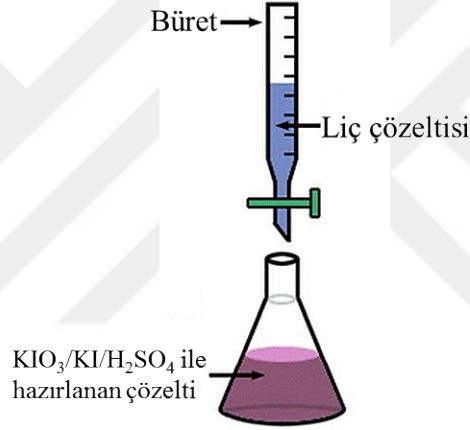
Çözeltinin hazırlanmasında 10 ml potasyum iyodat çözeltisi, 5 mL potasyum iyodür çözeltisi ve 2 mL sülfürik asit, 150 mL’lik behere koyularak distile su ile 50 mL’ye tamamlanmıştır. Asidik ortamda iyodat (IO_3^-), iyodür (I^-) ile tepkimeye girerek iyotu (I_2) oluşturmaktadır (38) (Jeffrey vd. 1989). Hazırlanan çözelti açık kahverengi/sarı renktedir ve tiyosülfat çözeltisi büretten damlatıldıkça renk açık sarıya dönüşmektedir. Burada, sodyum tiyosülfat ($Na_2S_2O_3$) iyot (I_2) ile tepkimeye girerek, tetratiyonat ($Na_2S_4O_6$) ve sodyum iyodür (NaI) oluşturmaktadır (39) (URL 1). Açık sarı renk oluştuğunda, dönüm noktasının net şekilde görebilmek için 3-4 damla indikatör çözeltilerinden (%1’lik nişasta, $(C_6H_{10}O_5)_n$) ilave edilmiştir. Nişasta iyot (I_2) ile koyu mavi/lacivert bir renk vermektedir. Titrasyon işlemine devam edilerek çözelti renginin, koyu mavi/lacivert renkten

renksiz/şeffafa döndüğü an, titrasyon sonlandırılmış ve harcanan tiyosülfat çözeltisinin hacmi belirlenerek örnekteki serbest $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeriği hesaplanmıştır (40).



$$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{(4,433 \times C_{\text{KIO}_3} \times V_{\text{KIO}_3})}{V_{\text{Ömek}}} \quad (40)$$

Burada; $C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ konsantrasyonu (g/L); C_{KIO_3} : KIO_3 konsantrasyonu (g/L); V_{KIO_3} : kullanılan stok KIO_3 hacmi (mL); $V_{\text{Ömek}}$: Harcanan örnek hacmi (mL)'dir.



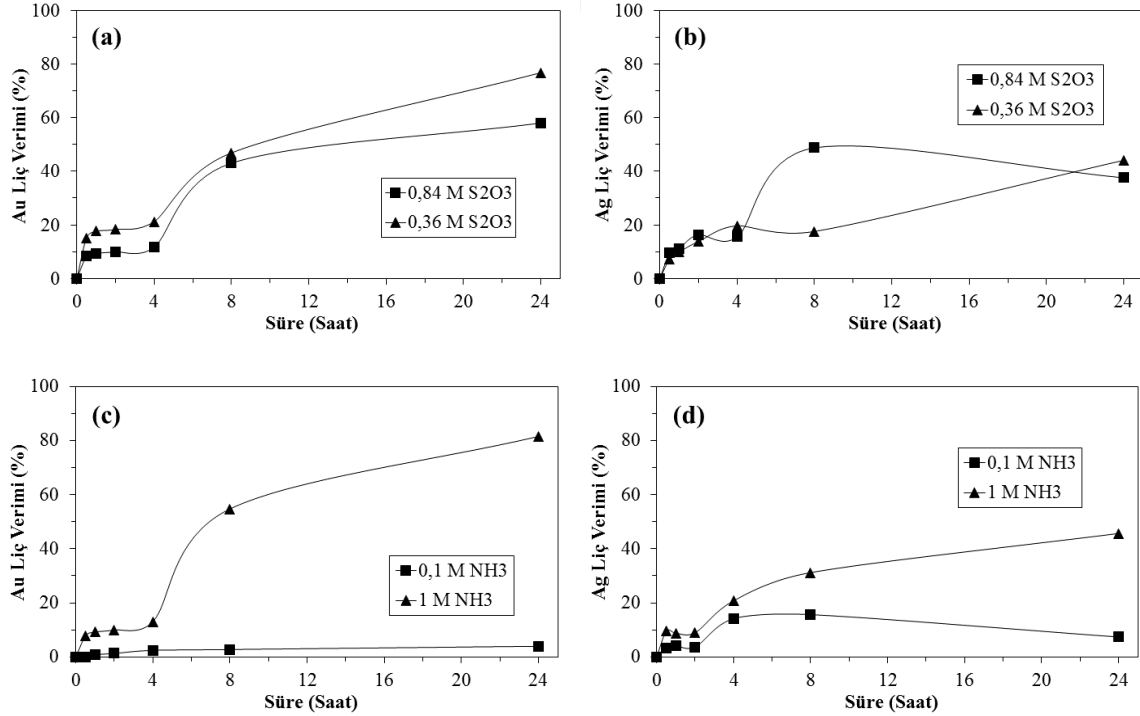
Şekil 26. İyodometrik titrasyon şematik gösterim

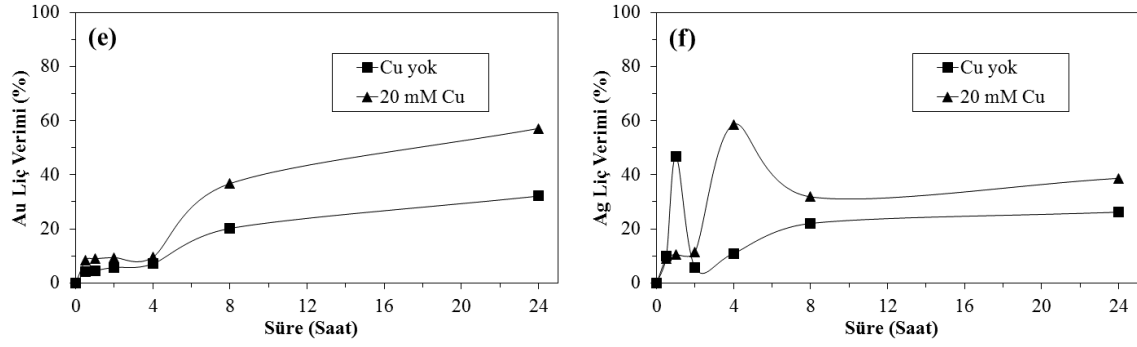
3. BULGULAR ve TARTIŞMA

3.1. Bakırlı Altın Cevherinden Altın/Gümüş Kazanım Testleri

Tasarım deneylerinin tümünde pH kontrol edilmiş olup, doğal pH'larında (pH 10-11,5) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde düzenli olarak gerçekleştirilen iyodometrik titrasyon (8 ve 24. saat) sonucunda, tiyosülfat tüketimleri <37 kg/ton olarak hesaplanmıştır.

Tasarım deneyleri içerisinde yapılan bazı testlerin sonucunda elde edilen liç grafikleri Şekil 27'de görülmektedir. Görüldüğü üzere, deney koşullarına bağlı olarak 24. saate kadar liç verimlerinde artış söz konusudur. Bu nedenle tasarım deneylerinin değerlendirilmesinde altın ve gümüş liç verimlerinin 24. saat verileri kullanılmıştır (Tablo 13).





Şekil 27. Bakırlı altın cevherinin tiyosülfat liçinde elde edilen bazı liç grafikleri (a) ve (b) (15,95 mM Cu; 0,82 M NH₃), (c) ve (d) (10 mM Cu; 0,6 M S₂O₃), (e) ve (f) (0,6 M S₂O₃; 0,55 M NH₃)

Tablo 13. Bakırlı altın cevherinin liç testlerinde Au/Ag liç verimleri (24. saat)

No.	[Cu]	[S ₂ O ₃]	[NH ₃]	Liç Verimi	
	(mM)	(M)	(M)	Au (%)	Ag (%)
1	4,05	0,36	0,28	18,8	29,6
2	15,95	0,36	0,28	21,5	33,4
3	4,05	0,84	0,28	14,5	17,3
4	15,95	0,84	0,28	12,2	18,0
5	4,05	0,36	0,82	68,1	41,2
6	15,95	0,36	0,82	76,8	46,3
7	4,05	0,84	0,82	56,7	34,7
8	15,95	0,84	0,82	58,0	39,3
9	0,00	0,60	0,55	32,1	26,2
10	20,00	0,60	0,55	57,1	38,7
11	10,00	0,20	0,55	56,2	31,8
12	10,00	1,00	0,55	52,8	32,5
13	10,00	0,60	0,10	3,99	7,79
14	10,00	0,60	1,00	81,5	46,2
15-19	10,00	0,60	0,55	75,1	31,7

İstatistiksel değerlendirme sonuçları Tablo 14 ve Tablo 15’te görülmektedir. Altın kazanma verimleri için, parametrelerin tümünün ana (lineer) etkilerinin %95 güven aralığında ($\alpha=0,05$) istatistiksel olarak anlamlıdır. Üç parametrenin de ikinci dereceden

etkilerinin söz konusu olduğu ancak birbirleri arasındaki etkileşimlerinin sonuçlara önemli bir katkısının olmadığı belirlenmiştir. Gümüş kazanma verimleri için ise sadece tiyosülfat ($B-S_2O_3$) ve amonyak ($C-NH_3$) parametrelerinin ana (lineer) etkilerinin önemli olduğu belirlenmiştir.

Altın liç verimi için, gerçekleştirilen istatistiksel analizde, matematiksel modelin çoklu determinasyon katsayısı (R^2) %97,7 olarak hesaplanmıştır (Şekil 28). Matematiksel modelin regresyon katsayıları incelendiğinde, bakırın (Cu) ve amonyağın (NH_3) olumlu, tiyosülfatın (S_2O_3) (-3,62) ise olumsuz etkisinin olduğu görülmektedir. Olumlu etki gösteren bakır (Cu) (+3,84) ve amonyaktan (NH_3) (+23,64) ise etki olarak amonyağın daha belirleyici olduğu anlaşılmaktadır.

Tablo 14. Bakırlı altın cevherinin liç testlerinde Au kazanma verimi sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

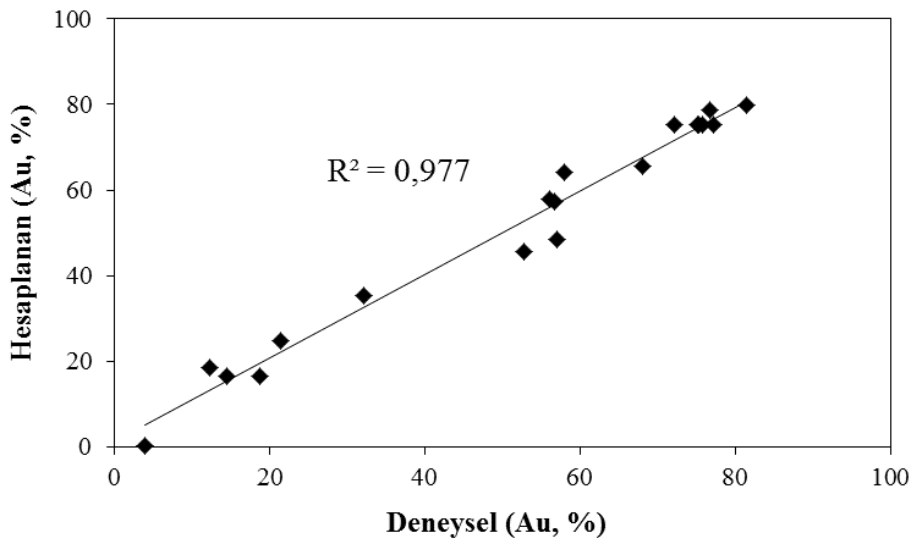
Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama	F Değeri	P Değeri
			Kareler Toplamı		
Model *	9	11967,4	1329,71	42,55	<0,0001
A-Cu	1	200,9	200,89	6,43	0,032
B- S_2O_3	1	179,2	179,23	5,74	0,040
C- NH_3	1	7630,1	7630,11	244,19	<0,0001
A*B	1	18,9	18,88	0,6	0,457
A*C	1	11,4	11,38	0,36	0,561
B*C	1	34,3	34,26	1,1	0,322
A ²	1	1901,8	1901,76	60,86	<0,0001
B ²	1	943,2	943,24	30,19	<0,0001
C ²	1	2120,8	2120,79	67,87	<0,0001
Hata	9	281,2	31,25		
Toplam	18	12248,6			

$$* \text{ Liç Verimi (\%Au)} = 75,31 + 3,84 A - 3,62 B + 23,64 C - 11,80 A^2 - 8,31 B^2 - 12,46 C^2 - 1,54 A*B + 1,19 A*C - 2,07 B*C$$

Tablo 15. Bakırlı altın cevherinin liç testlerinde Ag kazanma verimi sonuçlarına göre varyans analizi (ANOVA) tablosu

Kaynak	Serbestlik Derecesi	Kareler Toplamı	Ortalama		
			Kareler Toplamı	F Değeri	P Değeri
Model ⁺	9	1470,6	163,4	8,08	0,002
A-Cu	1	91,58	91,58	4,53	0,062
B-S ₂ O ₃	1	117,67	117,67	5,82	0,039
C-NH ₃	1	1193,46	1193,46	59,05	<0,0001
A*B	1	1,55	1,55	0,08	0,788
A*C	1	3,3	3,3	0,16	0,696
B*C	1	25,24	25,24	1,25	0,293
A ²	1	6,79	6,79	0,34	0,576
B ²	1	4,88	4,88	0,24	0,635
C ²	1	20,59	20,59	1,02	0,339
Hata	9	181,91	20,21		
Toplam	18	1652,51			

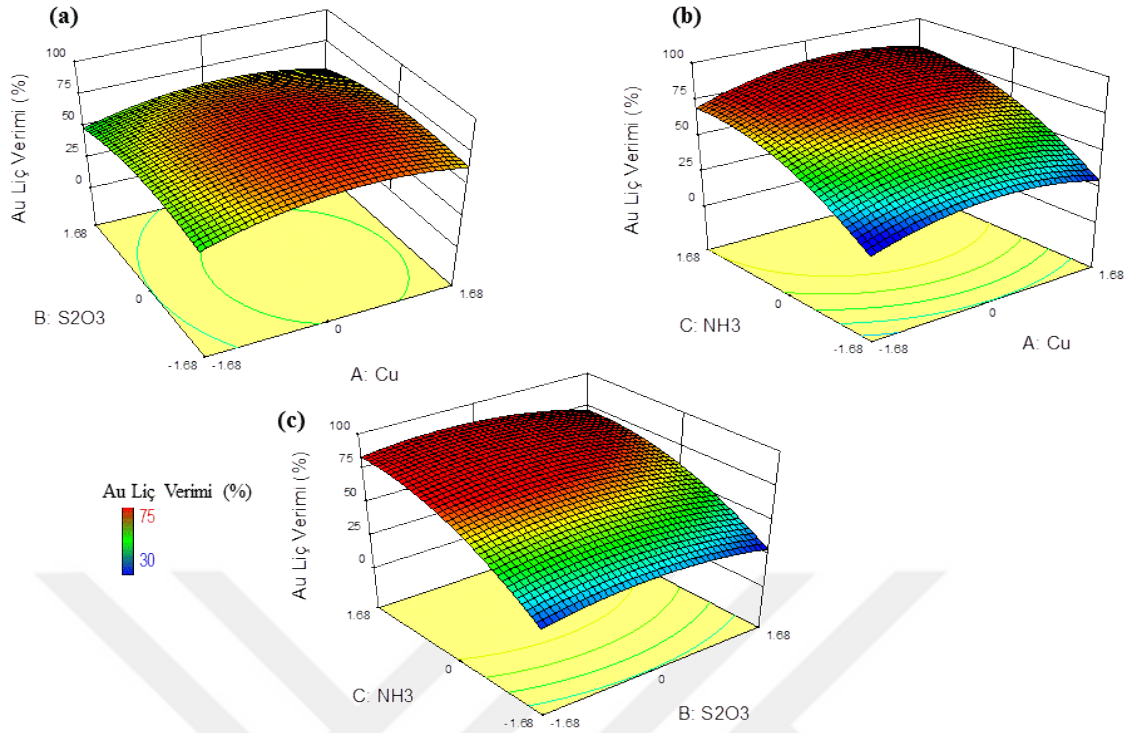
$$^+ \text{Liç Verimi (\%Ag)} = 31,59 + 2,59 A - 2,94 B + 9,35 C + 0,71 A^2 + 0,60 B^2 - 1,23 C^2 - 0,44 A*B + 0,64 A*C + 1,78 B*C \quad (R^2=\%88,99)$$



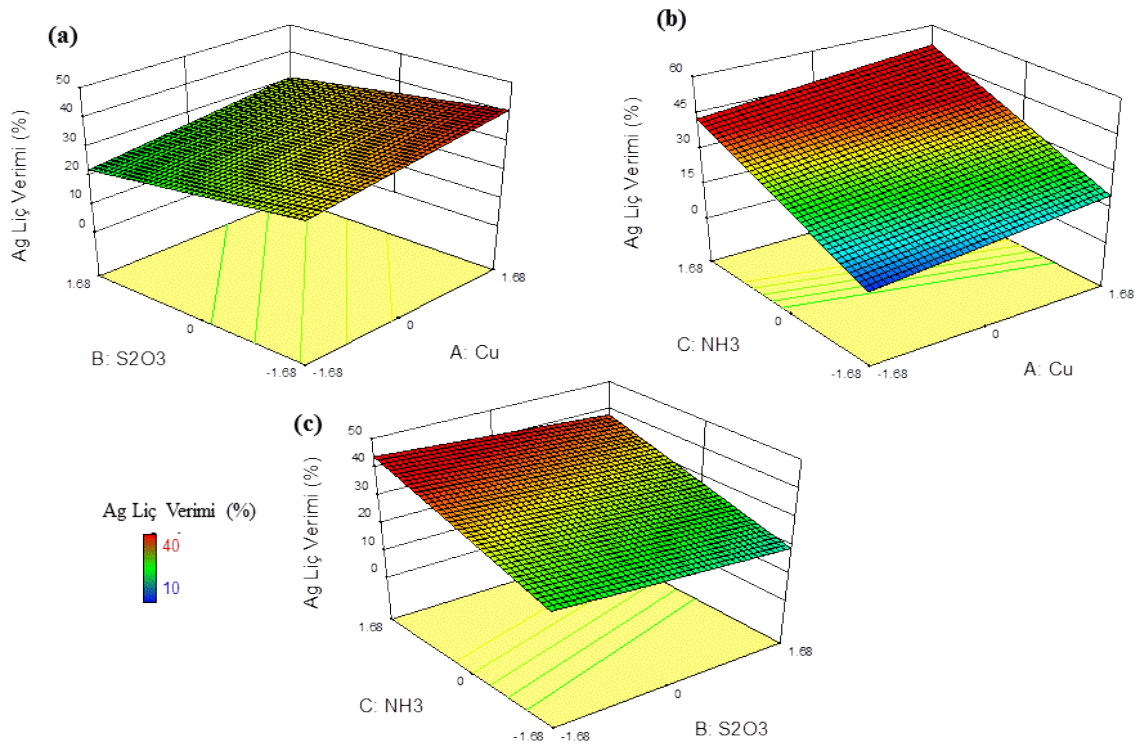
Şekil 28. Altın kazanma veriminin hesaplanan ve deneysel değerler arasındaki ilişki

Şekil 29'da altın ve Şekil 30'de gümüş için parametrelerin liç verimine ikili etkilerini gösteren yüzey grafikleri sunulmuştur. Yüzey grafiklerinde de görüldüğü üzere amonyak (NH_3) konsantrasyonunun liç verimine etkisi oldukça yüksektir (Şekil 29b ve Şekil 30b). Ancak tiyosülfat (S_2O_3) konsantrasyonundaki artışın liç verimini olumsuz yönde etkilediği Şekil 29a'da ve Şekil 30a'da görülmektedir. Benzer şekilde tiyosülfat (S_2O_3) konsantrasyonundaki artışın, altın/gümüş kazanma verimini olumsuz etkilediği bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Rath vd., 2003; Puente-Siller vd., 2014). Puente-Siller vd. (2014), 0,2 M, 0,25 M ve 0,3 M S_2O_3 konsantrasyonlarında liç testleri yapmış (pH 10.2, 0,05 M Cu, 8 saat) ve gümüş kazanma verimi 0,2 M S_2O_3 'da %89 iken, 0,3 M S_2O_3 'da %60'a düştüğünü belirtmiştir. Rath vd. (2003) ise tiyosülfatın etkisini araştırdığı bir çalışmada (1 M NH_3 , pH 11.1-11.4, 5 saat), tiyosülfat konsantrasyonunun 0,1 M, 0,5 M ve 1 M olması durumlarında altın kazanma veriminin kademeli olarak azaldığını tespit etmiştir. Rath vd. (2003), bu durumu yüksek tiyosülfat konsantrasyonlarında, amonyağın altın üzerine seçimli adsorpsiyonunun güçlüğüne bağlamıştır.

Metal kazanma (Au ve Ag) verimleri ile bakır konsantrasyonu arasındaki ilişkiye bakıldığında (Şekil 29a, Şekil 29b, Şekil 30a ve Şekil 30b) yüzey grafiklerinde yüksek oranlarda öneme sahip olmamakla birlikte, bakır konsantrasyonunun altın/gümüş kazanma verimlerini olumlu etkilediği gözlemlenmiştir. Bakır ilavesi ile altın kazanımında ~%25, gümüş kazanımında ise ~%12,5 artış tespit edilmiştir (Şekil 27). Genel olarak bakır konsantrasyonu arttıkça Au/Ag kazanımının artma eğiliminde olduğu görülmektedir (Şekil 29 ve Şekil 30).



Şekil 29. Parametrelerin altın liç verimine etkisi (%Au, 24. saat) (a) Cu(A)-S₂O₃(B), (b) Cu(A)-NH₃(C), (c) S₂O₃(B)-NH₃(C)



Şekil 30. Parametrelerin gümüş liç verimine etkisi (%Ag, 24. saat) (a) Cu(A)-S₂O₃(B), (b) Cu(A)-NH₃(C), (c) S₂O₃(B)-NH₃(C)

Bu çalışmada elde edilen sonuçların (Şekil 30 ve Şekil 31) aksine, Celep vd. (2014), tiyosülfat, amonyak ve bakırın liç verimine etkilerini araştırdıkları bir çalışmada; liç veriminin, tiyosülfat miktarının artmasına bağlı olarak arttığını belirtmişlerdir. Bu farklılık, kullanılan cevherin (Kaletaş/Türkiye) farklı kimyasal (281 ppm Cu) özelliklerine bağlanabilir. Yüksek bakır konsantrasyonunun olduğu koşullarda, hem tiyosülfatın bozunması hem de bakırın, bakır sülfür kompleksleri (Cu_xS_y) oluşturarak altın yüzeyine çökmesi gerçekleşebilmektedir (35). Ancak, tiyosülfat konsantrasyonunun olumsuz etkisinin nedenlerinin çeşitli karakterizasyon teknikleri ile detaylı olarak araştırılması ve ortaya konması gerekir.

3.2. Piritik Altın Konsantrelerinden Altın/Gümüş Kazanım Testleri

Deneyler 8 saat süreyle, doğal pH'ta gerçekleştirilmiştir. Yapılan deneylerin 8 saat sonundaki altın/gümüş kazanma verimleri ve tiyosülfat (S_2O_3) tüketimleri Tablo 16'te verilmiştir.

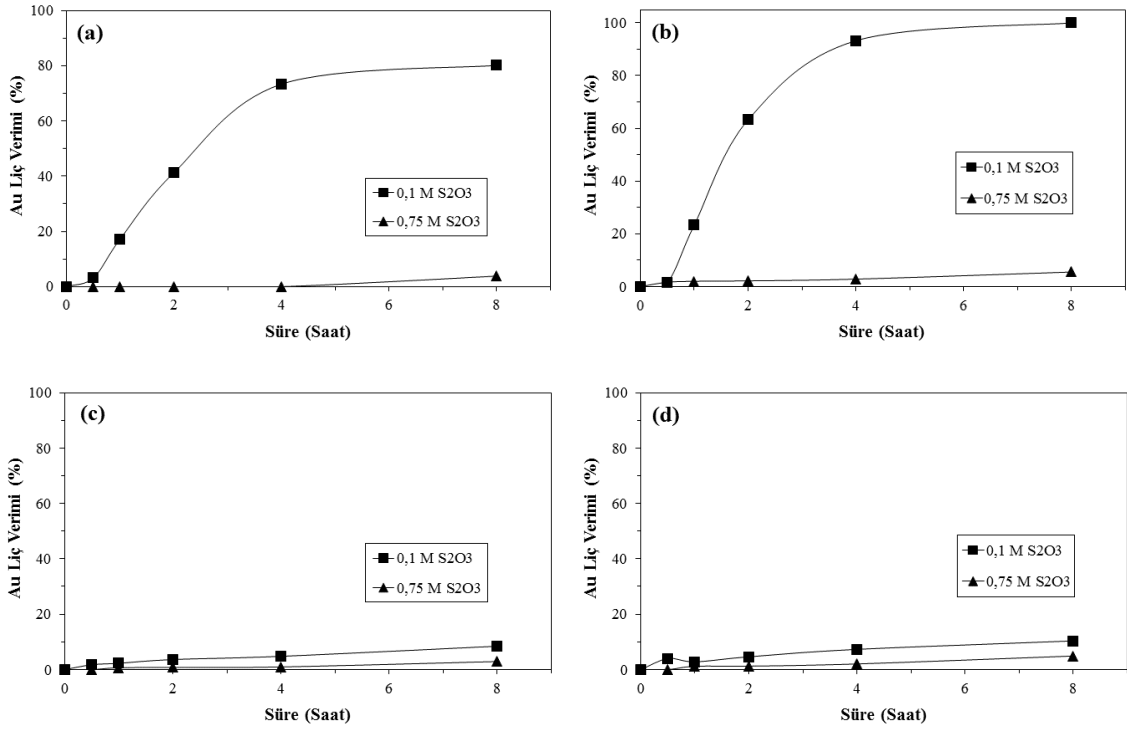
Tablo 16. Piritli altın cevherinin liç testlerinde Au/Ag liç verimleri (8. saat)

No.	[Cu]	[S_2O_3]	[NH_3]	Liç Verimi	
	(mM)	(M)	(M)	Au (%)	Ag (%)
1	0	0,1	0,2	10,3	11,7
2	20	0,1	0,2	8,43	18,1
3	0	0,75	0,2	4,89	14,5
4	20	0,75	0,2	2,89	24,0
5	0	0,1	1,5	100	28,0
6	20	0,1	1,5	80,1	11,3
7	0	0,75	1,5	5,51	15,7
8	20	0,75	1,5	3,81	21,4

Elde edilen liç sonuçlarının verileri ile tiyosülfat, amonyak ve bakırın liç verimine etkisi Şekil 31, Şekil 32 ve Şekil 33'te detaylı olarak incelenmiştir. Yapılan deneylerde tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın Şekil 31a ve Şekil 31b'de görüldüğü gibi altın

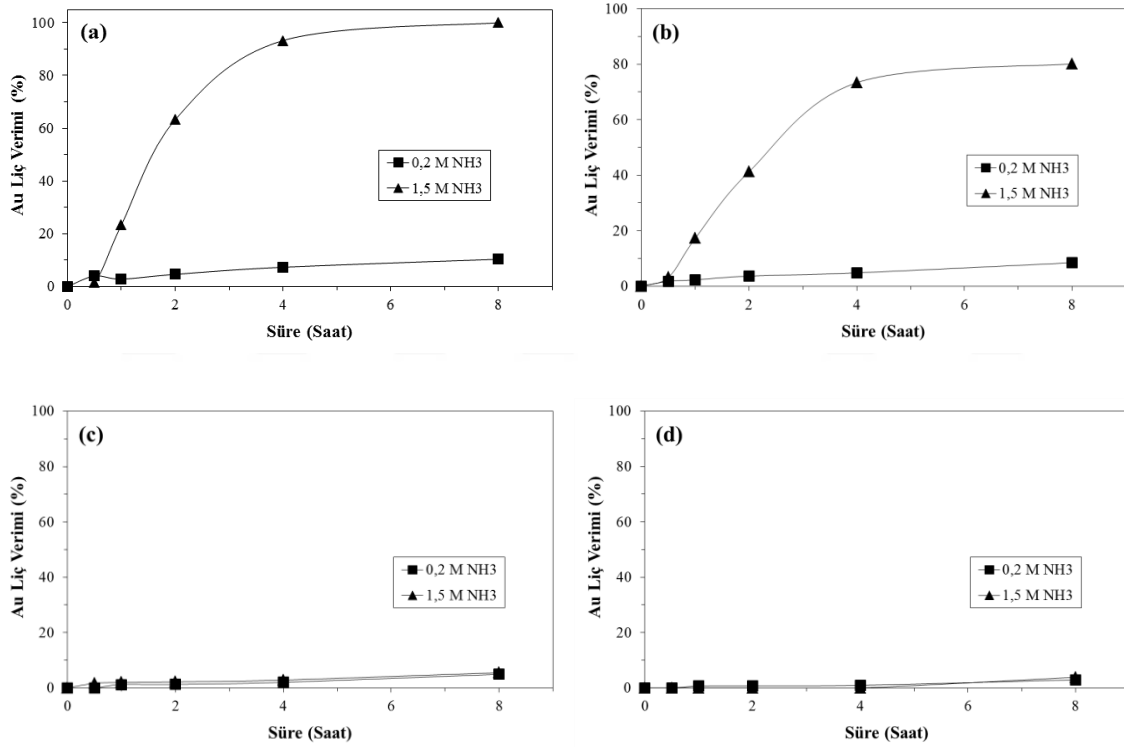
kazanma verimine olumsuz etkisi söz konusudur. Altın kazanma verimlerinin düşük olduğu koşullarda ise tiyosülfat konsantrasyonundaki artış verimin daha da düşmesine sebep olmaktadır (Şekil 31c ve Şekil 31).

Pirit varlığında tiyosülfat liçi ile altın kazanımının araştırıldığı çalışmalarda farklı sonuçlarla karşılaşılmıştır. Örneğin, Aylmore (2001) bir pirit konsantresinden (%31,9 Fe) altın kazanımında, tiyosülfat konsantrasyonunun (0,1 M – 0,8 M) etkisini araştırmış ve altın kazanma veriminin 96 saat sonunda %2'den %96'ya ulaştığını belirtmiştir. Xia (2008), %16 pirit varlığında 3 saatlik liç testleri sonucunda, tiyosülfat konsantrasyonunun 0,1 M'dan 0,3 M'a artması (%90) liç verimini olumlu etkilerken, daha yüksek konsantrasyonlarda (0,4 M ve 0,45 M) ise liç veriminin yaklaşık %10 düştüğünü belirtmiştir. Başka bir çalışmada ise pirit varlığında altın kazanma verimlerinin nasıl etkilendiğini araştıran Feng ve van Deventer (2006) pirit konsantrasyonundaki artışın (0,4 – 16 g/L), altın kazanımını azalttığını, ayrıca, piritin tiyosülfatı ($S_2O_3^{2-}$) bozundurarak tritiyonata ($S_3O_6^{2-}$) dönüştürdüğünü, bu nedenle, çözelti içerisindeki tritiyonat konsantrasyonunun, pirit konsantrasyonuna bağlı olarak arttığını belirtmiştir.



Şekil 31. Piritik altın konsantrelerinin tiyosülfat liçinde tiyosülfat konsantrasyonunun altın kazanımına etkisi (a) 20 mM Cu ve 1,5 M NH_3 ; (b) Cu yok ve 1,5 M NH_3 ; (c) 20 mM Cu ve 0,2 M NH_3 ; (d) Cu yok ve 0,2 M NH_3

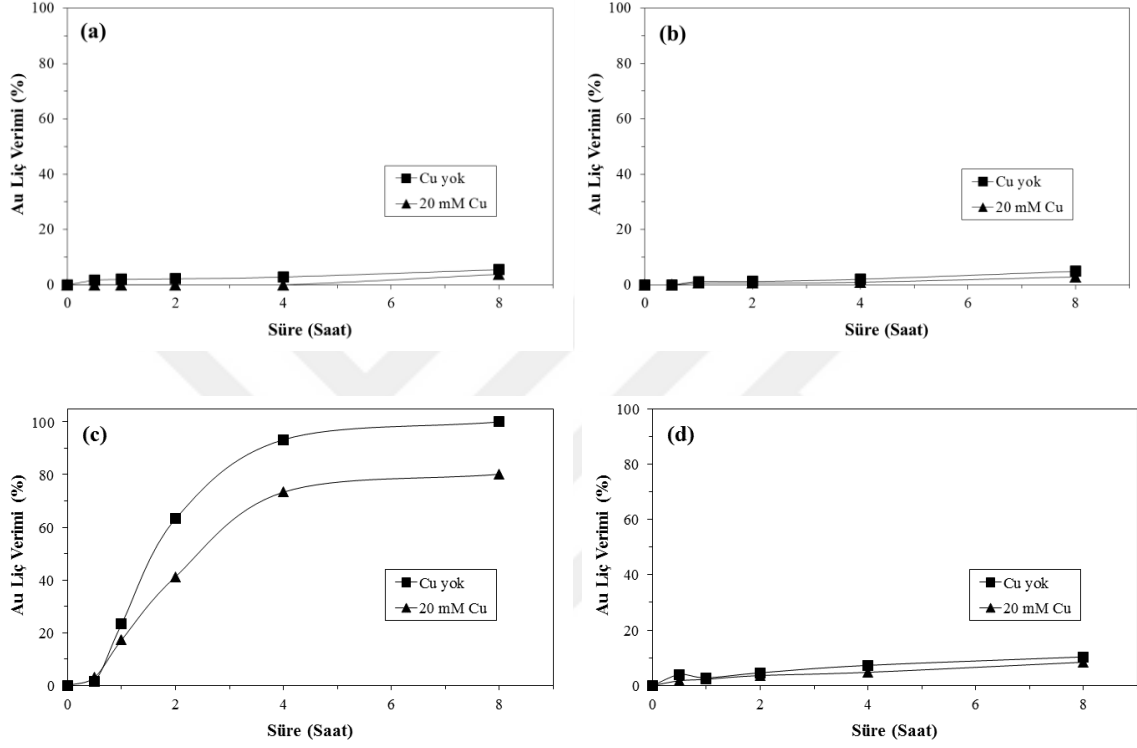
Tiyosülfat liçinde, amonyağın altın kazanma verimine olumlu etkisi bir çok araştırmacı tarafından kabul edilmektedir (Aylmore ve Muir, 2001, Akçil, vd., 2007, Bas, vd., 2011, Rath, vd., 2003, Senanayake, 2005, Aylmore, 2001). Şekil 32a ve Şekil 32b’de görüldüğü gibi amonyak konsantrasyonunun yüksek olduğu koşullarda liç veriminde yaklaşık 10 kat artış söz konusudur. Amonyak, tiyosülfat liçi için ideal pH’nın sağlanmasında (pH 10,5-11) etkili olması ve tiyosülfatın bozunmasını önlemesi/azaltması bu artışta önemli rol oynamaktadır. Tiyosülfat konsantrasyonunun yüksek olduğu koşullarda ise (Şekil 32c ve Şekil 32d), amonyak konsantrasyonundaki artışa rağmen verimlerde herhangi bir değişiklik gözlemlenmemiştir.



Şekil 32. Piritik altın konsantrasyonunun tiyosülfat liçinde amonyak konsantrasyonunun altın kazanımına etkisi (e) Cu yok ve 0,1 M S₂O₃; (f) 20 mM Cu ve 0,1 M S₂O₃; (g) Cu yok ve 0,75 M S₂O₃; (h) 20 mM Cu ve 0,75 M S₂O₃

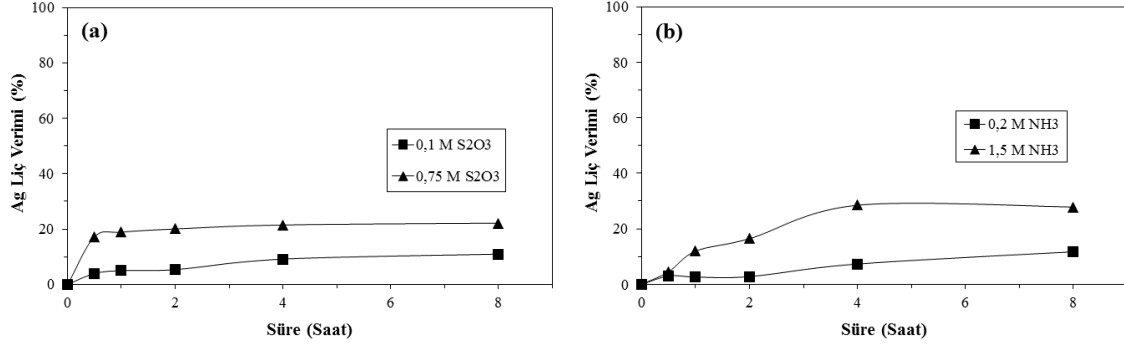
Bakırın liç verimine etkisinin sınırlı olduğu ancak bazı koşullarda verimi yaklaşık %20 düşürdüğü Şekil 33c’de görülmektedir. Benzer şekilde Xia (2008) yaptığı çalışmada %16 pirit ilave edilmiş ortamda farklı bakır konsantrasyonlarında (1,2-36 mM) deneyler gerçekleştirmiştir. 4 mM bakır içeren koşulda, 1,2 mM bakır içeren koşula göre, verimin

yaklaşık %10 artışı ve daha yüksek bakır konsantrasyonlarında önemli bir artışın olmadığını belirtmiştir. Birçok araştırmada da belirtildiği gibi (Xia, 2008; Akçıl vd., 2007; Aylmore, 2001) yüksek bakır konsantrasyonları, liç verimini olumsuz yönde etkileyebilmektedir.



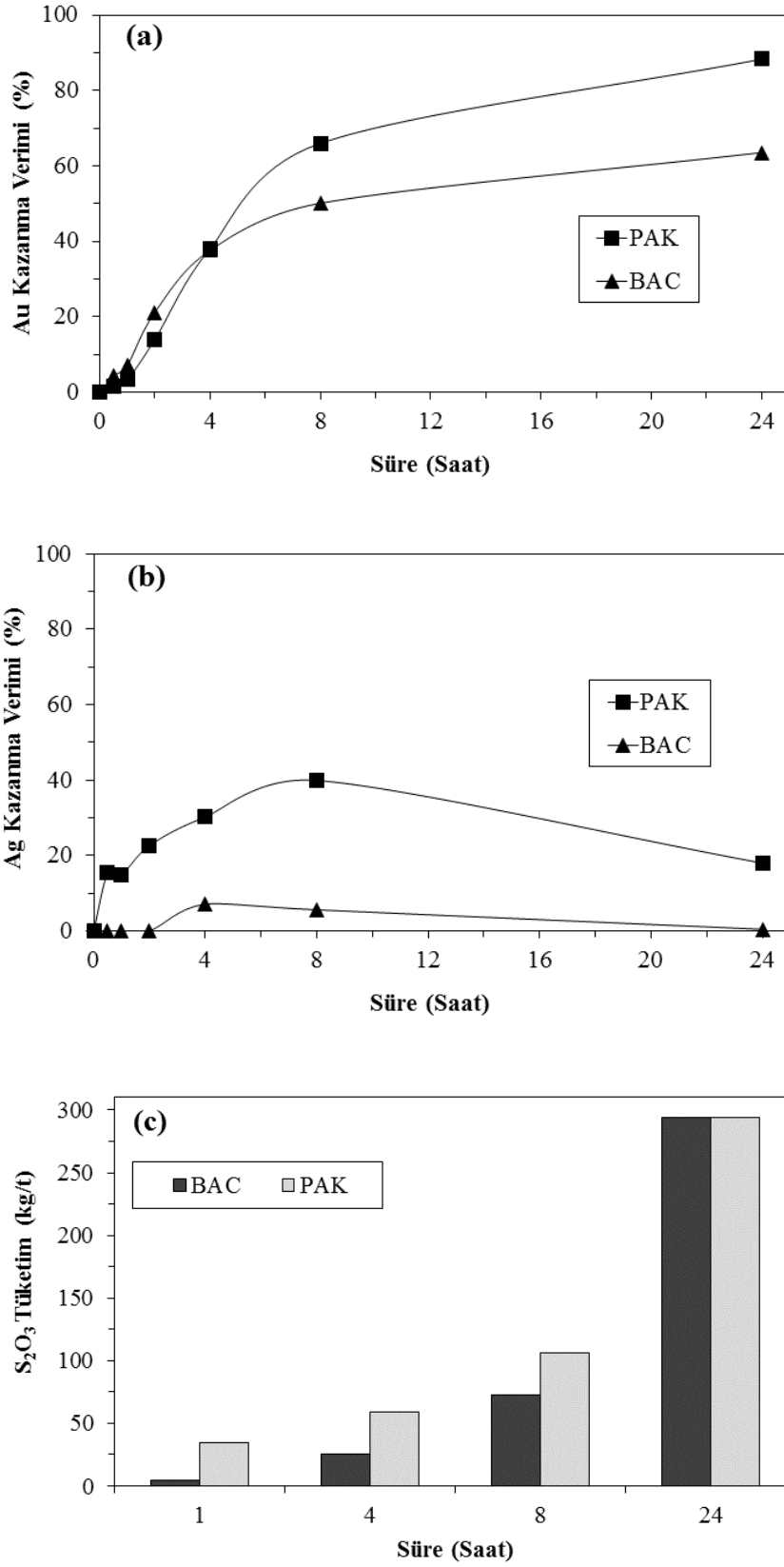
Şekil 33. Piritik altın konsantrasyonunun tiyosülfat liçinde bakır konsantrasyonunun altın kazanımına etkisi (a) 0,75 M S_2O_3 ve 1,5 M NH_3 ; (b) 0,75 M S_2O_3 ve 0,2 M NH_3 ; (c) 0,1 M S_2O_3 ve 1,5 M NH_3 ; (d) 0,1 M S_2O_3 ve 0,2 M NH_3

Gümüş kazanma verimleri altına kıyasla daha düşüktür (%11-%28) (Şekil 34). Tiyosülfat, amonyak ve bakır konsantrasyonlarının gümüş kazanma verimine etkileri arasında belirgin bir ilişki gözlenmemiştir.



Şekil 34. Piritik altın konsantresinin tiyosülfat liçinde parametrelerin gümüş kazanımına etkisi (a) 20 mM Cu ve 1,5 M NH₃; (b) Cu yok ve 0,1 M S₂O₃

Bakırlı altın cevheri ve piritli altın konsantresine yapılan liç testlerinde araştırılan parametrelerin Au/Ag kazanma verimlerine olan etkilerinin benzer olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle, bakırlı altın cevheri (BAC) ve piritik altın konsantresi (PAK) numunelerine aynı koşullarda (10 mM Cu, 0,3 M S₂O₃ ve 1 M NH₃, pH 8,8-9,5) liç testleri yapılmıştır. Deneysel sonuçlarda elde edilen altın/gümüş kazanma verimlerinin ve tiyosülfat tüketimlerinin karşılaştırması Şekil 35'de görülmektedir. BAC numunesi ile yapılan deney sonucunda altın kazanma veriminde % 63,5'e, PAK numunesinin deney sonucunda %88,3'e ulaşılmıştır (Şekil 35a). 24 saat sonunda gümüş kazanma verimleri (%17,9-%0,40, Şekil 35b), altın kazanma verimlerine göre oldukça düşüktür. Her iki deney için de 8. saat sonrasında gümüş kazanma verimlerinde düşüş gözlenmiştir. Bakırın çözünmesinin düşük seviyede (%22-30 Cu, 24 saat) olduğu belirlenmiştir. Tiyosülfat tüketimleri incelendiğinde, genel olarak PAK deneyinde tiyosülfat tüketimi BAC deneyine göre daha hızlı gerçekleşmektedir (Şekil 35c). Özellikle 1. saat sonunda PAK deneyinde tüketimin BAC deneyine göre ≈ 8 kat daha yüksek olduğu görülmüştür. Her iki deneyde de 24 saat sonunda tiyosülfat tüketimi en yüksek seviyeye ulaşarak tamamı tükenmiştir.

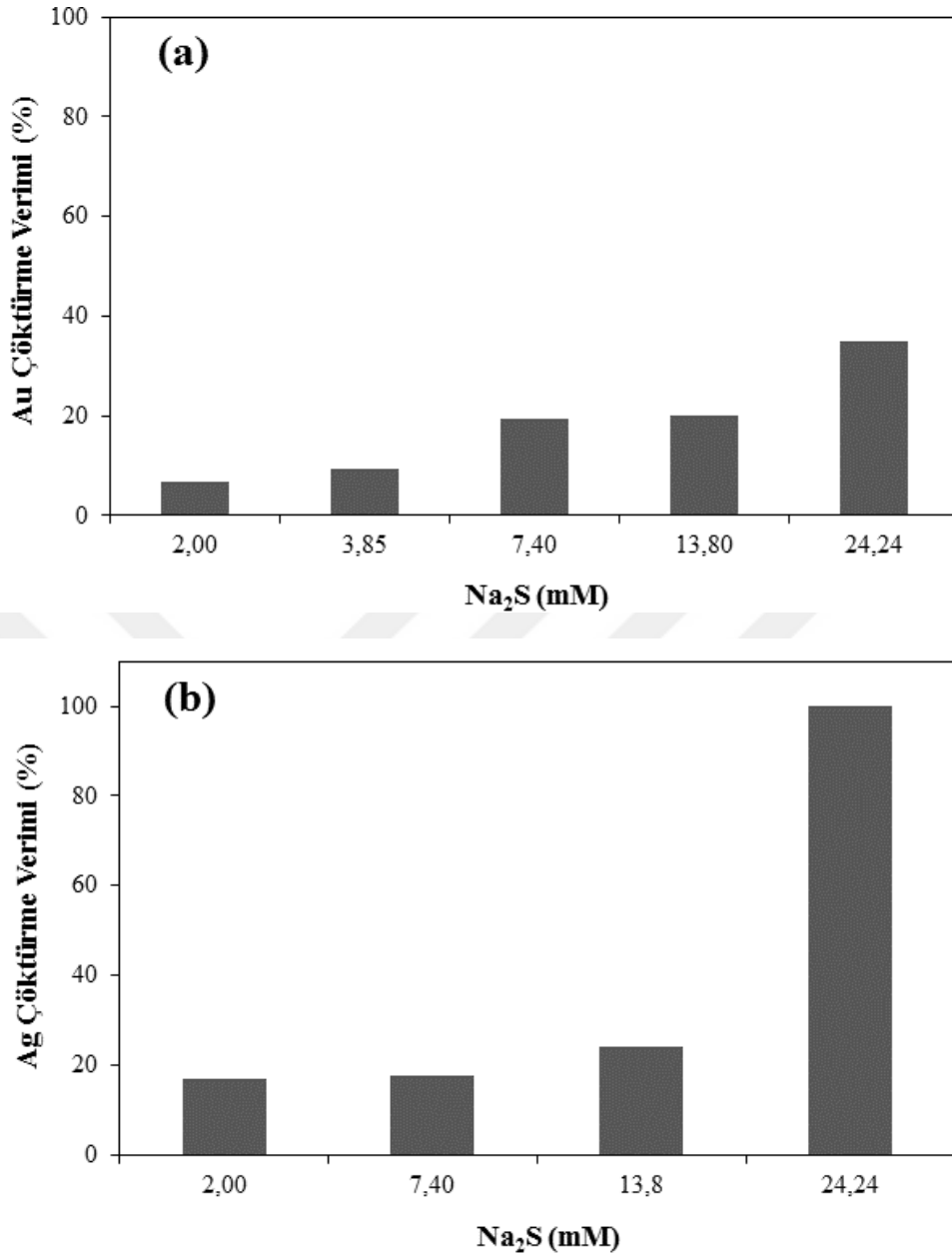


Şekil 35. Bakırlı ve piritli altın cevheri/konsantresinin, (a) Altın kazanma verimleri; (b) Gümüş verimleri; (c) Tiyosülfat tüketimleri, (10 mM Cu, 0,3 M S₂O₃ ve 1 M NH₃, pH 8,8-9,5)

3.3. Çöktürme Testleri

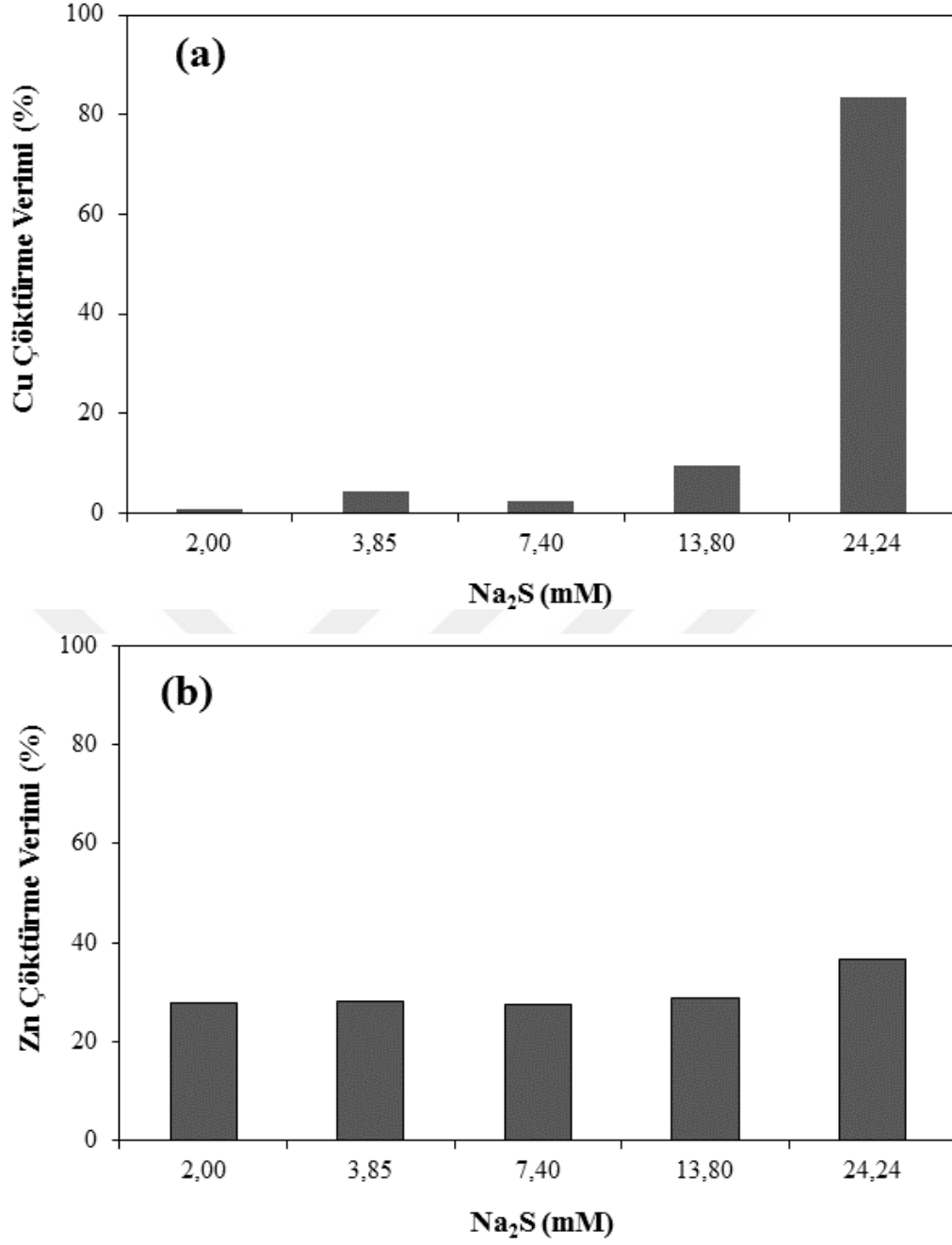
Tiyosülfat liçinin siyanür liçine kıyasla en önemli dezavantajı yüklü liç çözeltisinden metallerin kazanılması için uygun etkin bir yöntemin olmamasıdır. Bu nedenle tez kapsamında sodyum sülfür (Na_2S) ile metallerin çöktürülmesi çalışılmıştır. Çözelti içerisine sülfürlü kimyasalların (örn; NaHS , Na_2S veya H_2S gazı) ilave edilmesi ile ortamdaki sülfür iyonları (S^-) metallerin (Au , Ag , Cu , Zn) sülfür bileşikleri oluşturarak çökmesine neden olmakta ve çözeltinin saflaşmasını sağlamaktadır (Hackl vd., 2012) (34)-(37). Çöktürme testlerinde, piritli altın konsantresinin (PAK) liçinden elde edilen yüklü liç çözeltisi (Tablo 16, 5. deney, 9,5 ppm Au; 2,24 ppm Ag; 269 ppm Cu; 636 ppm Zn) kullanılmıştır. Şekil 36 ve Şekil 37’de metallerin (Au , Ag , Cu , Zn) çöktürme verimleri ayrıntılı olarak incelenmiştir. Çökeleklerin tarayıcı elektron mikroskop (SEM – Zeiss Evo LS-10) ile elde edilen görüntüleri Şekil 38’da sunulmuştur.

Şekil 36 ve Şekil 37’de görüldüğü gibi sodyum sülfür miktarı arttıkça metallerin çöktürme verimleri de (Zn hariç) artmaktadır. Çözeltiden altının çökme oranı, en düşük dozajda (2 mM Na_2S) %7 iken en yüksek dozajda (24,24 mM) %35’e ulaşmıştır. Yaklaşık 12 kat fazla Na_2S ilave edilmesi ile altın çöktürme verimi 5 kat artış göstermiştir. (Şekil 36a). Ancak gümüş ve bakır çöktürmelerinde oldukça yüksek verimler ve hatta en yüksek Na_2S dozajında gümüşün tamamı çöktürülmüştür. Gümüş çöktürme verimi en düşük dozajda bile %17 olarak gerçekleşmiştir.

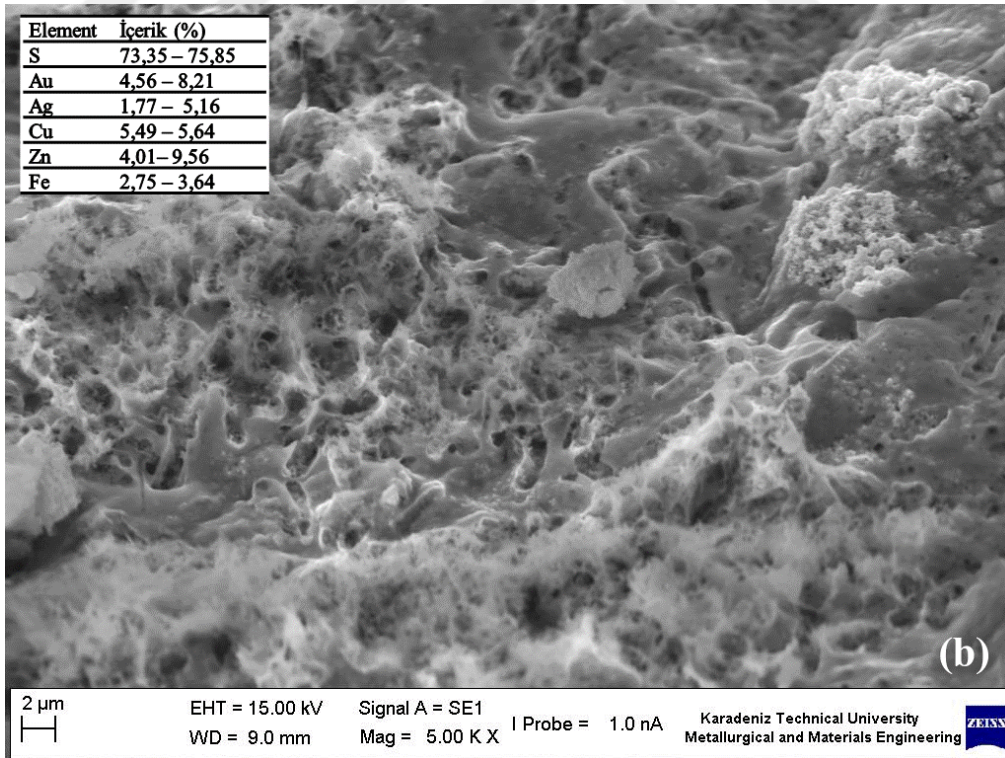
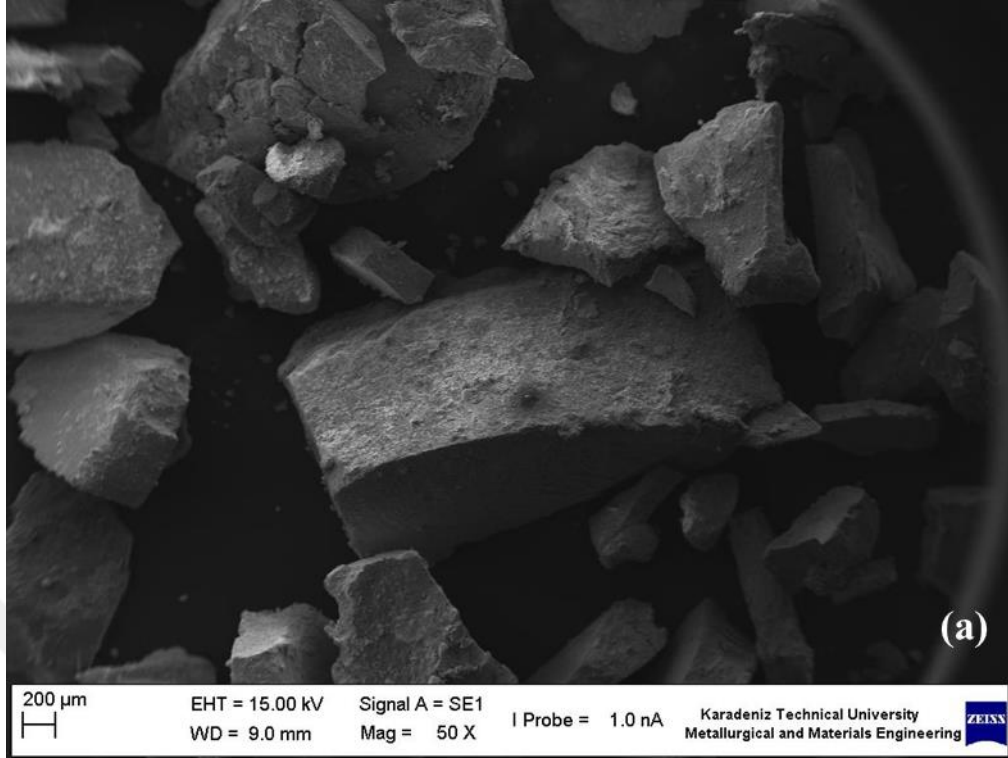


Şekil 36. Yüklü tiosülfat çözeltisinden (a) Altın çöktürme verimleri; (b) Gümüş çöktürme verimleri

Bakırın çökmesinde, 13,8 mM Na₂S ilavesinde %9,4 verim elde edilirken, Na₂S miktarındaki yaklaşık 2 kat artış ile verim %83,5'e çıkmaktadır (Şekil 37a). Çinkonun çökmesinde, ilave edilen Na₂S ilavesinin konsantrasyonunun çöktürme verimine etkisinin çok düşük olduğu görülmektedir (Şekil 37b). En düşük dozajda (2 mM Na₂S) çinko çöktürme verimi %30 iken en yüksek dozajda (24,24 mM Na₂S) verim %36,6'ya kadar ulaşılmıştır.



Şekil 37. Yüklü tiyosülfat çözeltisinden (a) Bakır çöktürme verimleri; (b) Çinko çöktürme verimleri



Şekil 38. Metal çökeleklerinin taramalı elektron mikroskop görüntüsü (a) 50 kat büyültme; (b) 5000 kat büyültme

Bu çalışmadaki bulgulara (Şekil 36 ve Şekil 37) benzer olarak, Fleming vd. (2001), sentetik, altın ve bakır içeren tiyosülfat çözeltisi içerisine NaHS ilave ettikten sonra, sülfür iyonlarının etkisi ile politiyonatların tiyosülfata indirgenliğini, bu sırada da metallerin (Au ve Cu) sülfür bileşikleri oluşturarak çöktüğünü belirtmiştir. Bu sonuçlara göre ortamdaki sülfür miktarının artırılması ile çözelti ortamında, bozulan tiyosülfatın yeniden oluşturulması ve metallerin çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılması gerçekleştirilebilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Au yüklü çözeltilerden Ag seçimli olarak kazanılabilir/uzaklaştırılabilir.



4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında, bakır içeriği ve pirit içeriği yüksek cevherlerden tiyosülfat liçi ile altın/gümüş kazanımı ve sodyum sülfür kullanımı ile tiyosülfat çözeltilerinden metallere kazanımı çalışılmıştır. Liç testlerinde tiyosülfat, amonyak ve bakır konsantrasyonlarının liç verimine etkileri irdelenmiştir.

Bakırlı altın cevherine uygulanan liç testleri sonucunda, üç parametrenin altın liç verimine etkisi, amonyak (NH_3) > bakır (Cu) > tiyosülfat (S_2O_3) şeklinde sıralandığı tespit edilmiştir. Amonyak konsantrasyonundaki artış, altın ve gümüş liç verimlerine olumlu olarak yansımaktadır. Tiyosülfat konsantrasyonunun artması liç verimini olumsuz etkilemektedir. Bakır konsantrasyonundaki artışın ise liç verimine etkisi sınırlıdır. Yapılan liç testlerinde en yüksek metal kazanma verimlerine amonyağın en yüksek konsantrasyonda olduğu koşulda (10 mM Cu, 0,6 M S_2O_3 , 1 M NH_3) ulaşılmıştır (%81,5 Au, %46,2 Ag).

Piritik altın konsantresine uygulanan liç testleri sonucunda, bakırlı altın cevheri liç testlerinde olduğu gibi tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın, altın kazanma verimini olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Amonyak konsantrasyonundaki artış altın kazanma verimini olumlu yönde etkilemektedir. Amonyagın yüksek olduğu koşullarda gerçekleştirilen testlerde en yüksek altın kazanma verimlerine ulaşılmıştır (%80-100 Au). Bakır varlığında altın kazanma veriminde düşüş (\approx %20) gözlenmiştir. Liç testlerinde gümüş kazanma verimlerinin altın kazanma verimlerine göre daha düşük seviyelerde olduğu ve amonyak, tiyosülfat ve bakır konsantrasyonlarının gümüş kazanma verimlerine etkisinin değişkenlikler gösterdiği görülmüştür.

Bakırlı altın cevheri ile piritik altın konsantresi numunelerine aynı koşullarda uygulanan liç testlerinde, piritik altın konsantresinin tiyosülfat tüketiminin bakırlı altın cevherine göre daha hızlı olduğu görülmüştür. Buna karşın 24 saat sonunda her iki liç testinde tiyosülfatın tamamı tükenmiştir. Piritli altın konsantresi deneyinde altın/gümüş kazanma verimleri bakırlı altın cevherine göre daha yüksektir (PAK için %88,3 Au, %17,9 Ag ve BAC için %63,5 Au, %0,4 Ag).

Yüklü tiyosülfat çözeltilerinden metallerin Na_2S ile çöktürülerek araştırılmıştır. Yapılan testlerde altın, gümüş ve bakır çöktürme verimlerinin, sülfür konsantrasyonunun artması ile artış gösterdiği ancak çinko (Zn) çöktürme veriminin belirli seviyelerde kaldığı (%30-36) gözlenmiştir. Sodyum sülfür miktarının ≈ 12 kat artması durumunda çöktürme verimlerinin, altın için ≈ 5 ve gümüş için ≈ 6 kat arttığı belirlenmiştir. Bakır çöktürme verimi ise $\leq 13,8$ mM Na_2S konsantrasyonlarında %10'un altında iken, test edilen en yüksek Na_2S konsantrasyonunda (24,24 mM Na_2S) %83,5'e yükselmiştir.

Elde edilen sonuçlar, bakırlı ve piritli cevherlerden/konsantrelerden tiyosülfat liçi ile yüksek altın/gümüş kazanımları elde edilebileceğini ve yüklü tiyosülfat çözeltilerinden gümüşün Na_2S ile seçimli olarak çöktürülebileceğini göstermiştir.

5. KAYNAKLAR

Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F. ve Ubaldini, S., 1995. Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy, Hydrometallurgy, 39, 265-276.

Ahlatcı, F., Koç, E., Kuzu, M., Yazıcı, E., Celep, O. ve Deveci, H., 2016. Sulphide Precipitation of Gold and Silver from Thiosulphate Leach Solutions (Kabul edilmiştir), XV. International Mineral Processing Symposium, İstanbul, Türkiye.

Akçay, M. ve Gündüz, Ö., 2004. Porphyry Cu–Au mineralisation Associated with a Multi-Phase Intrusion, and Related Replacement Fronts in Limestones in an Island Arc Setting Near The Gümüşhane Village (Artvin) in the Eastern Black Sea Province (Turkey). Chem. Erde - Geochem. 64, 359–383.

Akçil, A., 2001. Cyanide Versus Environment: Turkey's Final Decision, Mining Environmental Management, 9, 22-23.

Akçil, A., Çiftçi, H. ve Öztürk, T., 2007. Altın Kazanımında Tiyosülfat Liçi Uygulaması, Madencilik, 46, 4, 31-45.

Alp, İ., Celep, O., Deveci, H., Yılmaz, T. ve Duran, C., 2005. Evaluation of Refractory Behaviour of Kaletaş (Turkey) Gold Ore, The 19th International Mining Congress, İzmir, Turkey, 245-251.

Anderson, C.G., 2016. Alkaline Sulfide Gold Leaching Kinetics, Minerals Engineering, kabul edilmiş.

Arima, H., Fujita, T., Yen ve W.T. 2002. Gold Cementation from Ammonium Thiosulfate Solution by Zinc, Copper and Aluminium Powders, Materials Transactions, 43, 3, 485-493.

Arima, H., Fujita, T. ve Yen, W.T., 2004. Using Nickel as a Catalyst in Ammonium Thiosulfate Leaching for Gold Extraction, Materials Transactions, 45, 2,516-526.

Asamoah, R. K., Amankwah, R. K. ve Addai-Mensah, J. 2014. Cyanidation of Refractory Gold Ores: A Review, 3rd UMaT Biennial International Mining and Mineral Conference, Tarkwa, Ghana, Bildiriler Kitabı: 204-212.

Atluri, V.P. 1987. Recovery of Gold and Silver from Ammoniacal Thiosulfate Solutions Containing Copper by Resin Ion Exchange Method, Yüksek Lisans Tezi, Arizona Üniversitesi, Arizona, ABD.

Avrupa Birliği, 2015. Background Note on Cyanide in Gold Mining, Committee on The Environment, Public Health And Food Safety. 3. http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/envi/dv/envi20130925_info-cyanide_/envi20130925_info-cyanide_en.pdf, 31 Ağustos 2015.

Aylmore, M. ve Jaffer, A., 2012. Evaluating Process Options for Treating Some Refractory Ores, International Gold Conference Annual Gathering of The Global Gold Ore Processing Industry May 31-June 1, Perth, Western Australia, Bildiriler Kitabı: 249-283.

Aylmore, M.G., 2001. Treatment of A Refractory Gold-Copper Sulfide Concentrate by Copper Ammoniacal Thiosulfate Leaching, Minerals Engineering, 14, 6, 615-637.

Aylmore, M.G. ve Muir, D.M. 2001. Thiosulfate Leaching of Gold - A Review, Minerals Engineering, 14, 2, 135-174.

Bas, A.D., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2012. Treatment of A Copper- Rich Gold Ore by Ammonia Assisted Cyanide Leaching, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC), Eylul, New Delhi, Hindistan, 356-365.

Bas, A.D., Koc, E., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2015. Treatment of A Copper-Rich Gold Ore by Cyanide Leaching, Ammonia Pretreatment and Ammoniacal Cyanide Leaching, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 25, 597-607.

Bascombe, L., Mach, L. ve Altman, K.A., 2013. Technical Report on The Çöpler Mineral Resource Update Erzincan Province, Turkey, Canadian National Instrument 43-101, Alacer Gold.

Botz, M.M., Mudder, T.I. ve Akçil, A.U., 2005. Cyanide Treatment: Physical, Chemical and Biological Processes, Advances in Gold Ore Processing. Editörler: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier, 672-702.

Breuer, P., 2015, Gold Strike with Thiosulphate. CSIRO Journal - Resourceful. 7, 8.

Celep, O. 2011. Refrakter Cevherlerden Siyanür Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Celep, O., Alp, İ., Deveci, H. ve Vıçıl, M., 2009. Characterization of Refractory Behaviour of Complex Gold/Silver Ore by Diagnostic Leaching, Transaction of Nonferrous Metals Society of China, 19, 707-713.

Celep, O., Deveci, H., Alp, İ., Yazıcı, E., Dinç, D. ve Duran, C., 2014. Ammoniacal Thiosulfate Leaching of Gold from A Refractory Ore Using A Full Factorial Design, XXVII International Mineral Processing Congress, Santiago, Chile.

Choo, W.L. ve Jeffrey, M.I., 2004. An Electrochemical Study of Copper Cementation of Gold(I) Thiosulfate, Hydrometallurgy, 71, 351-362.

Chu, C.K., Breure, P.L. ve Jeffrey, M.I., 2003. The Impact of Thiosulfate Oxidation Products on The Oxidation of Gold in Ammonia Thiosulfate Solutions, Minerals Engineering, 16, 3, 265–271.

Dai, X., Simons, A. ve Breuer, P., 2012. A Review of Copper Cyanide Recovery Technologies for The Cyanidation of Copper Containing Gold Ores. Minerals Engineering, 25, 1–13.

DST, 2014. Cyanide-Free Process for Gold Extraction, Dundee Sustainable Technologies (DST), www.dundeetechnologies.com

Dunne, R., Levier, M., Acar, S. ve Kappes, R. 2009. Keynote Address: Newmont's Contribution to Gold Technology, World Gold Conference 2009, The Southern African Institute of Mining And Metallurgy, Gauteng, South Africa, Bildiriler Kitabı: 221-230.

E&MJ, 2016, The Current Status of Cyanide Regulations, <http://www.e-mj.com/features/1656-the-current-status-of-cyanide-regulations.html#.VtATpZu3Iw>, 2 Şubat 2016.

Eugene, W.W.L. ve Mejumdar, A.S., 2009. Gold Extraction and Recovery Processes Minerals, Metals and Materials Technology Centre (M3TC), Faculty of Engineering, National University of Singapore.

Euromines. 2015. EU Commission Confirms Sufficient Legislation in Place for Gold. European Association of Mining Industries, Metal Ores & Industrial Minerals. <http://www.euromines.org/news/eu-commission-confirms-sufficient-legislation-place-gold>, 31 Ağustos 2015.

Faraz, S., Hossna, D., Rezgar, B. ve Piroz, Z., 2014. Improved Recovery of A Low-Grade Refractory Gold Ore Using Flotation–Preoxidation–Cyanidation Methods, International Journal of Mining Science and Technology, 24, 4, 537–542.

Feng, D. ve van Deventer, J.S.J, 2003. Effect of Sulfides on Gold Dissolution in Ammoniacal Thiosulfate Medium, Metallurgical and Materials Transactions B, 34, 1, 5-13.

Feng, D. ve van Deventer, J.S.J, 2006. Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold in the Presence of Pyrite, Hydrometallurgy, 82, 3-4, 126-132.

Feng, D. ve van Deventer, J.S.J, 2010. Effect of Thiosulphate Salts on Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold, Hydrometallurgy, 105, 1-2, 120-126.

Flatman, S., Battersby, M., Imhof, R., Battersby, R.M. ve Ibrayev, S., 2010. The Leachox™ Refractory Gold Process – The Testing, Design, Installation and Commissioning of a Large Scale Plant at the VASGOLD Gold Mine, Kazakhstan, Precious Metals 2010, Falmouth, Cornwall, UK.

Fleming, C., Wells, J. ve Thomas, K.G. 2002. Process for Recovering Gold from Thiosulfate Leach Solutions and Slurries with Ion Exchange Resin, Patent No. US6344068 B1, 12.

Fleming, C.A, McMullen, J., Thomas, K.G. ve Wells, J.A., 2003. Recent Advances In The Development of An Alternative to The Cyanidation Process: Thiosulfate Leaching And Resin in Pulp, Minerals and Metallurgical Processing, 20, 1, 9.

Fleming, C.A., 1992. Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery, Hydrometallurgy, 30, 1-3, 127-162.

Fleming, C.A., 2011. Dealing with Cyanide-Soluble Copper in the Gold Mining Industry, Fray International Symposium on Metals and Materials Processing in a Clean Environment. Nov-Dec, Mexico, Bildiriler Kitabı: 173–190.

Fleming, C.A., McMullen J., Thomas, K.G. ve Wells, J.A. 2001. Recent Advances In The Development of An Alternative to the Cyanidation Process - Based on Thiosulphate Leaching and Resin in Pulp, SGS Mineral Services, Technical Paper, Mart, 11 syf.

Gos, S. ve Rubo, A., 2016, The Relevance of Alternative Lixiviants with regard to Technical Aspects, Work Safety and Environmental Safety, <http://technology.info mine.com/enviromine/publicat/cyanide.pdf>, 21 Mart 2016.

Gönen, N., Körpe, E., Yıldırım, M.E. ve Selengil, U., 2007. Leaching and CIL Processes in Gold Recovery from Refractory Ore with Thiourea Solutions, Minerals Engineering 20, 6, 559–565.

Grosse, A.C., Dicinoski, G.W., Shaw, M. ve Haddad, P.R. 2003. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors - A Review, Hydrometallurgy, 69, 1-3, 1-21.

Guerra, E. ve Dreisinger, D.B. 1999. A Study of The Factors Affecting Copper Cementation of Gold from Ammoniacal Thiosulphate Solution, Hydrometallurgy 51, 155–172.

Güneş, N. ve Akçıl, A., 1997. Altın Kazanımında Kimyasal Proseslerin İncelenmesi, Mühendislik Bilimleri Dergisi, 3,2, 389-392.

Habashi, F., 1967. Kinetics And Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution, Montano College of Mineral Science and Technology, Butte, Montana, April Bulletin, 59.

Habashi, F., 1999. A Textbook of Hydrometallurgy, Metallurgie Extractive Quebec Publications, Kanada, 739.

Hackl, R.P., Ji, J. ve West-Sells, P.G., 2012. Method for Thiosulfate Leaching of Precious Metal-Containing Materials, Patent No. US 8097227 B2.

Hilson, G. ve Monhemius, A.J. 2006. Alternatives To Cyanide in the Gold Mining Industry: What Prospects for The Future?, Journal of Cleaner Production, 14, 12-13, 1158-1167.

Hiskey, J.B. ve Lee, J., 2003. Kinetics of Gold Cementation on Copper in Ammoniacal Thiosulfate Solutions, Hydrometallurgy, 69, 45-55.

Jeffrey, M.I., Hewitt, D.M., Dai, X. ve Brunt, S.D., 2010. Ion Exchange Adsorption and Elution for Recovering Gold Thiosulfate from Leach Solutions, Hydrometallurgy, 100, 136-143.

Karavasteva, M., 2010. Kinetics and Deposit Morphology of Gold Cemented on Magnesium, Aluminum, Zinc, Iron and Copper from Ammonium Thiosulfate–Ammonia Solutions, Hydrometallurgy, 104, 119–122.

Kerley, B.J., 1981. Recovery of Precious Metals from Difficult Ores, Mayıs 26, US Patent 4,269,622.

Koza Altın, 2016. Mastra Altın Madeni, <http://kozaaltin.com.tr/wp-content/uploads/2011/12/MASTRA1.pdf>, 24 Mart 2016.

La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, Mineral Engineering, 7,10, 1213-1241.

Logsdon, M.J., Hagelstein, K. ve Mudder, T.I., 1999. The Management of Cyanide in Gold Extraction, International Council on Metals And The Environment, Ottawa, Ontario, Canada.

Lunt, D. ve Weeks, T., 2005. Process flowsheet selection. Advances in Gold Ore Processing. Editörler: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier, 73-96.

Mariana Resources Ltd., 2016. <http://marianaresources.com/projects/hot-maden/>, son erişim tarihi: 24 Mart 2016.

Marsden, J.O. ve House, C.L., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, SME, Colorado, 651 s.

Medusa, 2009. Software of Chemical Equilibrium Diagrams, 32, Bit Version Royal Institute of Technology Sweden.

MTA, 2016. Türkiye Altın Gümüş Cevherleşme Sahaları, http://www.mta.gov.tr/v2.0/images/turkiye_maden/maden_yataklari/b_h/altin_gumus.jpg, 23 Nisan 2016.

MTA, 2013. Türkiye Maden Rezervleri (Görünür + Muhtemel) http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri, 21 Mart 2016.

Mudder, T.I. ve Botz, M.M., 2004. Cyanide and Society: A Critical Review, EJMPEP,4,1, 62-74.

Muir, D.M. ve Aylmore M.G., 2004. Thiosulphate as An Alternative to Cyanide for Gold Processing - Issues and Impediments, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 113, 1, 2-12.

Mular, A.L., Halbe, D.N. ve Barratt, D.J., 2002. Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control Proceedings, 2. Baskı, Society for Mining, Metallurgy and Explorations, Inc., Littleton, Colorado, USA.

Nicol, M.J. ve O'Malley, G., 2002. Recovering Gold from Thiosulfate Leach Pulps via Ion Exchange, The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society, 54, 10, 44-46.

O'Malley, G.P. 2002. Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Anion Exchange Resins, Doktora Tezi, Murdoch University, Western Australia.

Oygür, V., 1996. Dünya Altın Madenciliği ve Türkiye'nin Altın Potansiyeli, Jeoloji Mühendisliği Dergisi, 49, 55-62.

Parker, G. K., Gow, R. N., Young, C. A., Twidwell, L. G. ve Hope, G. A. 2008. Spectroelectrochemical Investigation of The Reaction Between Adsorbed Cuprous Cyanide and Gold Thiosulfate Ions at Activated Carbon Surfaces, Hydrometallurgy 2008, Proceedings of the Sixth International Symposium, Society for Mining Metallurgy, and Exploration, Colorado, USA. Bildiriler Kitabı: 779-790.

Perry, R., Browner, R.E., Dunne, R. ve Stoitis, N., 1999. Low pH Cyanidation of Gold, Minerals Engineering, 12,12, 1431-1440.

Puente-Siller, D.M., Fuentes-Aceituno, J.C. ve Nava-Alonso, F., 2014. Study of Thiosulfate Leaching of Silver Sulfide in The Presence of EDTA and Sodium Citrate. Effect of NaOH and NH₄OH, Hydrometallurgy, 149, 1-11.

Rath, R.K., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M. ve Hirajima, T., 2003. Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Gold Ore, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, 3, 3, 344-352.

Rodriguez, L.G. ve Macias, F., 2009. To Cyanide or Not To Cyanide? Some Argentinean Provinces Banned Use of Cyanide in Mining Activities: Is This Prohibition Legal?, Rocky Mountain Mineral Law Foundation Journal, 46, 2, 237-252.

Sayiner, B., 2012. Siyanür Liçinde Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunda Çeşitli Metallerin Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

Sceresini, B. 2005. Gold-Copper Ore. Advances in Gold Ore Processing. Editörler: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier.

Senanayake, G., 2005. Catalytic Role of Ammonia in The Anodic Oxidation of Gold in Copper-Free Thiosulfate Solutions, Hydrometallurgy, 77, 287 – 293.

SGS, 2008. Thiosulphate Leaching - An Alternative to Cyanidation in Gold Processing, SGS Mineral Services, T3 SGS 869, Ekim, 2.

Sitando, O., Dia, X., Senanayake, G., Zhang, H., Nikoloski, A.N. ve Breure, P., 2015. Gold Dissolution in Non-Ammoniacal Thiosulphate Solutions: Comparison of Fundamentals And Leaching Studies, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, World Gold Conference 2015, 16.

- URL-1, <http://www.h2o2.com/technical-library/analytical-methods/default.aspx?pid=70>, 21 Mart 2016.
- URL-2, <http://www.sgs.com/en/mining/metallurgy-and-process-design/cyanidation-technologies/cyanide-leaching/carbon-and-resin-technologies-for-gold-recovery>, 19 Mart 2016.
- Walton, R., 2005. Zinc Cementation. *Advances in Gold Ore Processing*. Editörler: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier.
- Wan, R.Y., LeVier, K.M. ve Clayton, R.B. 1994. Hydrometallurgical Process for The Recovery of Precious Metal Values from Precious Metal Ores With Thiosulfate Lixiviant, Patent, No Us5354359 A, 22.
- Xia, C., 2008. Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions, Doktora Tezi, Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- Xu, B., Yang, Y., Jiang, T., Li, Q., Zhang, X. ve Wang, D., 2015. Improved Thiosulfate Leaching of A Refractory Gold Concentrate Calcine with Additives, *Hydrometallurgy*, 152, 214-222.
- Yazıcı, E.Y., 2005, Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyonu ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Yazıcı, E.Y., Ahlatci, F., Koc, E., Celep, O. ve Deveci, H., 2015. Pre-treatment of a Copper-rich Gold Ore for Elimination of Copper Interference, The European Metallurgical Conference (EMC), June, Düsseldorf, Germany, Bildiriler Kitabı: 601-613.
- Yen, W.T. ve Liu, K.J., 2014. Method of Gold Recovery from Thiosulfate Solution, International Mineral Processing Congress, Santiago, Chile, 2801-2807.
- Yigit, O., 2006. Gold in Turkey – A Missing Link in Tethyan Metallogeny, *Ore Geology Reviews*, 28, 147–179.
- Yu, H., Zi, F., Hu, X., Nie, Y., Xiang, P., Xu, J. ve Chi, H., 2015. Adsorption of The Gold-Thiosulfate Complex Ion onto Cupric Ferrocyanide (CuFC)-Impregnated Activated Carbon in Aqueous Solutions, *Hydrometallurgy*, 154, 111–117.
- Zhang, H. ve Dreisinger, D. B. 2002. The Adsorption of Gold and Copper onto Ion-Exchange Resins from Ammoniacal Thiosulfate Solutions, *Hydrometallurgy*, 66, 67-76.
- Zhang, S. ve Nicol, M.J., 2005. An Electrochemical Study of The Dissolution of Gold in Thiosulfate Solutions. Part II. Effect of Copper, *Journal of Applied Electrochemistry*, 35, 339–345.
- Zhao, J., Wu, Z.C. ve Chen, J.Y., 1997. Extraction of Gold from Thiosulfate Solutions with Alkyl Phosphorus Esters, *Hydrometallurgy*, 46, 3, 363-372.

Zhou, J., Jago, B. ve Martin, C., 2004. Establishing the Process Mineralogy of Gold Ores, *SGS Minerals Technical Bulletin*, 3, 1-16.

Zipperian, D., Raghavan, S. ve Wilson, J.P. 1988. Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulfate Leaching from A Rhyolite Ore, *Hydrometallurgy*, 19, 361-375.



6. EKLER

Ek Tablo 1. Bakırlı altın cevheri liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Au, 1.-7. Deney)

Süre (sa)	Au Liç Verimi (%)						
	1. Deney	2. Deney	3. Deney	4. Deney	5. Deney	6. Deney	7. Deney
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	7,6	9,5	3,8	3,4	6,5	15,2	7,8
1	9,0	12,9	4,7	4,4	8,5	17,7	8,9
2	10,8	15,0	5,3	5,4	11,1	18,3	10,2
4	11,6	16,6	6,4	7,6	11,6	21,2	14,3
8	12,5	13,8	9,3	10,1	44,6	46,9	47,7
24	18,8	21,5	14,5	12,2	68,1	76,7	56,7

Ek Tablo 2. Bakırlı altın cevheri liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Au, 8.-13. Deney)

Süre (sa)	Au Liç Verimi (%)					
	8. Deney	9. Deney	10. Deney	11. Deney	12. Deney	13. Deney
0	0	0	0	0	0	0
0,5	8,3	4,1	8,4	29,4	9,1	0,00
1	9,4	4,6	9,0	35,7	11,3	0,84
2	10,0	5,8	9,4	37,5	13,8	1,33
4	11,8	7,1	9,6	39,6	19,4	2,48
8	43,0	20,2	36,8	40,4	37,1	2,79
24	58,0	32,1	57,1	56,2	52,8	3,99

Ek Tablo 3. Bakırlı altın cevheri liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Au, 14.-19. Deney)

Süre (sa)	Au Liç Verimi (%)					
	14. Deney	15. Deney	16. Deney	17. Deney	18. Deney	19. Deney
0	0	0	0	0	0	0
0,5	7,8	8,3	6,8	10,1	14,1	13,7
1	9,2	9,8	7,3	11,6	15,4	16,7
2	10,0	9,9	7,4	12,0	16,4	18,6
4	13,1	10,5	9,2	13,8	17,2	19,84
8	54,7	20,6	39,6	49,0	56,6	47,02
24	81,5	75,7	75,3	77,2	72,2	75,12

Ek Tablo 4. Bakırlı altın cevheri liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Ag, 1.-7. Deney)

Süre (sa)	Ag Liç Verimi (%)						
	1. Deney	2. Deney	3. Deney	4. Deney	5. Deney	6. Deney	7. Deney
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	3,9	12,0	6,2	9,4	5,6	7,6	13,6
1	3,6	4,5	7,3	24,8	1,8	10,4	12,8
2	4,9	6,8	7,6	14,5	6,9	14,5	11,8
4	7,5	15,0	8,3	16,5	13,0	20,7	34,9
8	23,1	72,0	35,5	34,9	22,3	18,4	32,0
24	29,6	33,4	17,3	18,0	41,2	46,2	34,7

Ek Tablo 5. Bakırlı altın cevheri liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Ag, 8.-13. Deney)

Süre (sa)	Ag Liç Verimi (%)					
	8. Deney	9. Deney	10. Deney	11. Deney	12. Deney	13. Deney
0	0	0	0	0	0	0
0,5	10,0	9,9	9,2	4,9	13,4	3,5
1	11,8	46,8	10,6	5,2	13,9	4,3
2	17,1	5,6	11,6	6,4	17,0	3,9
4	16,3	10,9	58,6	10,5	24,4	15,0
8	51,0	22,0	31,9	13,7	32,4	16,5
24	39,3	26,2	38,7	31,8	32,5	7,8

Ek Tablo 6. Bakırlı altın cevheri liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Ag, 14.-19. Deney)

Süre (sa)	Ag Liç Verimi (%)					
	14. Deney	15. Deney	16. Deney	17. Deney	18. Deney	19. Deney
0	0	0	0	0	0	0
0,5	9,7	6,6	9,9	15,6	13,8	7,8
1	8,9	16,2	11,4	11,5	14,5	8,4
2	9,1	10,2	12,2	13,4	14,4	10,5
4	21,0	23,2	14,8	14,7	19,4	13,2
8	31,5	23,2	26,0	31,1	33,6	25,4
24	46,2	33,2	28,2	32,8	30,5	33,6

Ek Tablo 7. Piritik altın konsantresi liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Au)

Süre (sa)	Au Kazanma Verimi (%)							
	1. Deney	2. Deney	3. Deney	4. Deney	5. Deney	6. Deney	7. Deney	8. Deney
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	3,96	1,73	0,00	0,00	1,60	3,16	1,63	0,00
1	2,81	2,27	1,19	0,65	23,31	17,27	2,01	0,00
2	4,60	3,62	1,24	0,75	63,24	41,29	2,17	0,00
4	7,29	4,79	2,03	0,95	93,23	73,35	2,83	0,00
8	10,34	8,43	4,89	2,89	100,0	80,13	5,51	3,81

Ek Tablo 8. Piritik altın konsantresi liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Ag)

Süre (sa)	Ag Kazanma Verimi (%)							
	1. Deney	2. Deney	3. Deney	4. Deney	5. Deney	6. Deney	7. Deney	8. Deney
0	0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	3,02	4,86	8,44	15,71	4,54	3,97	12,82	17,22
1	2,63	3,66	8,86	15,69	11,96	5,00	13,59	18,89
2	2,79	9,12	9,25	16,69	16,45	5,37	13,56	20,04
4	7,32	30,69	9,92	17,05	28,49	9,15	14,56	21,50
8	11,73	29,56	11,21	23,88	27,85	10,97	15,15	22,14

Ek Tablo 9. Sodyum sülfür (Na₂S) ile metallerin çöktürme verimleri

Metal Çöktürme Verimleri (%)				
Na₂S (mM)	Au	Ag	Cu	Zn
2,00	6,9	16,9	0,8	27,8
3,85	9,2	56,6	4,4	28,2
7,40	19,5	17,5	2,4	27,4
13,8	19,9	24,0	9,4	28,8
24,24	34,8	100,0	83,5	36,6

Ek Tablo 10. BAC ve PAK liç işlemi sonrası metal kazanma verimleri (%Au,%Ag)

Süre (sa)	Au Kazanma Verimi (%)		Ag Kazanma Verimi (%)	
	BAC	PAK	BAC	PAK
0	0	0	0	0
0,5	4,17	1,64	0	15,3
1	7,01	3,24	0	22,6
2	21,1	13,9	7,06	30,1
4	37,6	38,0	5,57	39,9
8	50,1	66,0	0,40	17,9
24	63,5	88,3	0,40	21,8

Ek Tablo 11. BAC ve PAK liç işlemi tiyosülfat tüketimleri

Süre (sa)	S₂O₃ Tüketim (kg/t)	
	BAC	PAK
1	0	0
2	34,5	4,52
4	58,8	25,2
8	105,9	72,6
24	294,0	294,0

ÖZGEÇMİŞ

Fırat AHLATCI, 16 Şubat 1989'da Çorum'da doğdu. İlköğrenimini Bahçelievler İlköğretim, lise öğrenimini Çorum Atatürk Lisesinde (yabancı dil ağırlıklı) tamamladı. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde lisans eğitimine başlayan Fırat AHLATCI, 2012 yılında eğitimini bölüm üçüncülüğü ile tamamladı. 2010 yılı yaz döneminde açık işletme ve cevher zenginleştirme stajını Çankırı Bentonit Sanayi A.Ş. (ÇANKIRI) firmasında, yeraltı işletme stajını ise Park Teknik A.Ş. (Çayırhan, ANKARA) firmasında tamamladı. 2013 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Anabilim Dalı'nda yüksek lisans eğitimine başladı. 2014 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde araştırma görevlisi olarak görevine başladı. Tamamlanan ve süren dahil olmak üzere 1 adet TÜBİTAK (1001) ve 1 adet Bilimsel Araştırma Projesi'nde (K.T.Ü. B.A.P.) bursiyer/araştırmacı olarak görev almıştır. Yabancı dili İngilizce'dir.