

**REFRAKTER CEVHERLERDEN SİYANÜRLEME DIŐI ALTIN
ÜRETİM YÖNTEMLERİ****Gold Extraction Processes other than Cyanidation for the Treatment of Refractory Ores**Uğur Ulusoy^(*)
Ismail Girgin^(**)**Anahtar Sözcükler:** Refrakter Altın Cevherleri Tiyoüre Liçi, Tiyosülfat Liçi, Amonyak Liçi,
Klorür Liçi**ÖZET**

Siyanürleme prosesi cevher ve konsantrelerden altın ve gümüş kazanımında halen endüstriyel ölçekte en yaygın olarak kullanılmakta olan yöntemdir. Ancak, refrakter karakterli cevherlerin işlenmesinde karşılaşılan zorluklar, siyanürün toksik bir madde oluşunun insanlarda yarattığı endişeler ve siyanürlü artıkların çevreye verilmesinde uyulması gerekli olan kurallar prosesin dezavantajlarını oluşturmaktadır. Bunların bir sonucu olarak; yapılan araştırmalarda genel ilgi, siyanürden daha az toksik ya da toksik olmayan alternatif reaktiflerin kullanılabilirliği üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda tiyoüre ve türevleri, tiyosülfat, iyot-iyodür, klor ve amonyak siyanüre alternatif olarak denenen başlıca reaktifleri oluşturmaktadır. Bu derlemede, siyanüre alternatif olarak denenmiş reaktiflerin etkileşme mekanizmaları ile cevher, konsantre vb. doğal malzemelerle yapılmış çalışmalar da göz önüne alınarak, siyanürleme ile kıyaslamalı olarak verilmektedir.

ABSTRACT

Cyanidation is the most widely used industrial process for the recovery of gold and silver from ores and concentrates. But, difficulties encountered in the dissolution of refractory ores, public paranoia associated with the toxicity of cyanide and the environmental limitations imposed on cyanide disposal are the basic disadvantages of the process. Consequently, general research interest is concentrated in developing less toxic or preferably non-toxic substitutes for cyanide. For this purpose, thiourea and its derivatives, thiosulphate, iodine-iodide, chlorine and ammonia have been tested as potential alternatives to cyanide. In this article, comparative information with cyanide is given regarding the dissolution characteristics of gold and silver in cyanide alternative lixivants with emphasis on the leaching tests conducted for ores and concentrates.

^(*) Arař.Görv., C.Ü. Müh. Fak. Maden Mühendisliđi Bölümü, 58140, Sivas

^(**) Prof. Dr. H.Ü. Müh. Fak. Maden Mühendisliđi Bölümü, 06532, Beytepe-Ankara

1. GİRİŞ

Hidrometalurjinin temel uygulamalarından birisi olan siyanürleme prosesi yüz yılı aşkın bir süredir altın ve gümüş kazanımı amacıyla başarıyla kullanılmaktadır. Oldukça ince tane boyunda bile yeterince çözünme sağlanamayan (verim < % 80) malzemeler refrakter olarak kabul edilmektedirler. Refrakter özellik çok ince tane boyunda dissimine dağılmaya bağlı olarak fiziksel karakterli olabileceği gibi, siyanür ve/veya oksijen tüketimine neden olan gang minerallerine bağlı olarak kimyasal karakterli de olabilmektedir. Siyanürün toksik bir madde olmasından kaynaklanan sorunlar yanında, refrakter davranıma bağlı olarak da siyanür liçinde oldukça önemli zorluklarla karşılaşmaktadır (Henley, 1975; Haque, 1987; Demopoulos ve Papangelakis, 1989; Mc Clincy, 1990; White, 1990; Petersen, 1997). Doğrudan siyanürleme yoluyla verimli bir şekilde değerlendirilemeyen bu tür malzemeler siyanürleme öncesi kavurma (Arriagada ve Osseo-Asare, 1984; Smith, 1986), kimyasal oksitleme (Guay, 1980; Flatt vd., 1997), basınç altında oksitleme (Berezowsky ve Weir, 1989; Mason, 1990; Cvetkovski, vd., 1996), biyo-oksitleme (Lawrence ve Bruynesteyn, 1983; Attia ve El-Zeky, 1989; Harris ve Brierley, 1989; Iglesias ve Carranza, 1994; Taxiarchou vd., 1994; Brierley, 1995) gibi ön işlemlere tabi tutulmaktadır. Öte yandan, siyanürden daha az toksik olan reaktiflerle, altın ve gümüşün daha kısa- sürelerde (yüksek hızda) çözeltilmeye alınabilmesi konusundaki çalışmalara da hız verilmiş bulunmaktadır. Bu amaçla; tiyoüre ve tiyoüre türevi bileşikler, tiyosülfat, iyot-iyodür, klor ve amonyak kullanarak çeşitli araştırmalar yapılmış ve oldukça ilginç sonuçlar elde edilmiştir.

Bu derlemenin amacı, siyanüre alternatif olarak denenmiş reaktiflerin altın ve gümüşle etkileşme mekanizmaları ve gelecekte yapılabilecek endüstriyel uygulamalara temel oluşturacak şekilde cevher, konsantre vb. doğal malzemelerle yapılan çalışmalar

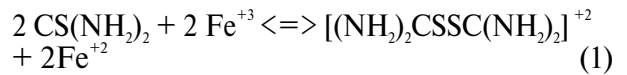
hakkında, mümkün olduğunca siyanürleme ile kıyaslamalı olarak, bilgi vermektir.

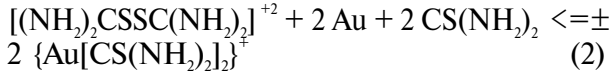
2. SİYANÜRLEME DIŞINDAKİ ALTIN ÜRETİM YÖNTEMLERİ

2.1. Tiyoüre Liçi

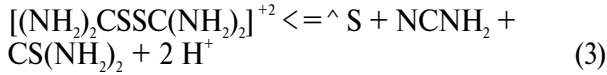
Altın ve gümüşün asidik tiyoüre çözeltilmesinde çözüldüğü ilk kez 1941 yılında Plaksin ve Kozhukhova tarafından açıklanmıştır (Groenewald, 1976). Bu konuda saf metaller, cevherler, konsantreler ve artık malzemelerden altın ve gümüş kazanımına yönelik çeşitli araştırmalar yapılmıştır (Chen vd., 1980; Schulze, 1984; Eisele vd., 1988; Gündiler ve Huyhua, 1986; Zhu, 1992; Açma vd., 1993; Bruckard vd., 1993; Yüce vd., 1994; Tükel vd., 1996; Ubaldini vd., 1996; Abbruzzese vd., 1997).

Asidik ortamda altın ve gümüş tiyoüre ile etkileşerek $Au[CS(NH_2)_2]_2^+$ ve $Ag[CS(NH_2)_2]_3^+$ şeklinde katyonik kompleksler oluşturmaktadır. Çözünme hızını artırmak için bir oksitleyiciye gereksinim duyulmakta ve bu amaçla da Fe^{+3} tuzları, H_2O_2 , Na_2O_2 vb. oksitleyiciler kullanılabilir. Yapılan çalışmalar en iyi sonucun Fe^{+3} tuzları ile elde edildiğini ve çözünme hızının da nitrat ve klorür ortamına kıyasla sülfat ortamında daha yüksek olduğunu göstermektedir. Ancak, kullanılan oksitleyiciler tiyoüreli de oksitlemekte ve formamidin disülfür oluşturmaktadır. Koşullara bağlı olarak tiyoürenin oksitlenmesi kademeli olarak kükürt ve sülfat oluşumuna kadar devam edebilmektedir. Örneğin, Fe^{+3} tuzları kullanılması durumunda tiyoüre, formamidin disülfüre yükseltgenmekte ve oluşan formamidin disülfür de altın ve gümüşü katyonik kompleksler oluşturarak çözmektedir (Tepkime 1 ve 2).





Formamidin disülfür, özellikle sıcaklık ve pH'a bağlı olarak, koloidal kükürt, siyanamid ve tiyoüreye dönüşebilmekte (Tepkime 3) ve oluşan koloidal kükürt ise çözünmemiş taneciklerin yüzeyini kaplayarak çözünmeyi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu nedenle de; sıcaklığın, pH'm ve ortamdaki formamidin disülfürün (Fe^{+3} derişiminin) çok iyi bir şekilde denetlenmesi gerekmektedir.



Bu sonuçlar dikkate alındığında, siyanürleme liçi alkali ortamda oksitleyici olarak oksijen kullanılarak, tiyoüre liçi ise asidik ortamda Fe^{+3} , H_2O_2 , Na_2O_2 vb. yoğun faz oksitleyiciler kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Siyanürleme liçinde anyonik kompleksler oluşurken, tiyoüre liçinde katyonik kompleksler oluşmaktadır.

Groenewald (1976) tarafından Güney Afrika altın cevheri kullanılarak, cevherde mevcut demirden kısmen oksitleyici olarak yararlanılma yanında, oksitleyici olarak H_2O_2 kullanılarak asidik tiyoüre liçi deneyleri yapılmıştır. Bu deneylerde ton cevher başına 1,4 kg tiyoüre (1,2 M) ve 0,5 kg H_2SO_4 kullanılması durumunda bir saatlik liç süresi sonunda altının % 98'inin çözeltiye alınabileceği anlaşılmıştır. Tiyoüre derişiminin 0,1 M olması durumunda (0,4 kg tiyoüre/ton cevher) ise aynı sonuca ancak 8 saatlik bir liç süresi sonucunda ulaşılabilir. Böyle bir uygulamada, siyanürleme prosesi ile kıyaslandığında, tek dezavantajın daha fazla reaktif tüketimi olduğu sonucuna varılmıştır.

Chen vd. (1980), 50 ppm altın ve 250 ppm gümüş içeren bakır konsantresi kullanarak siyanürleme ($\text{NaCN}=\%5$, $\text{CaO}=\%0,5$) ve asidik tiyoüre (tiyoüre= $\%1$, $\text{H}_2\text{SO}_4=\%0,5$, $\text{Fe}^{+3}=\%0,1$) liçi deneyleri yapmışlar ve asidik tiyoüre kullanılması durumunda altının % 12,2

ve gümüşün de % 10,8 kez daha hızlı çözündüklerini göstermişlerdir. Ayrıca, çözünme tepkimesinin kütle transferine dayandığı ve tepkimenin düşük derişimlerde Fe^{+3} iyonlarının difüzyonu ile kontrol edildiği sonucuna varmışlardır.

Schulze (1984) %5 Pb, %6,8 Zn, %26,5 Fe, 315 g/t Ag ve 10,6 g/t Au içeren refrakter karakterli okside cevher üzerinde siyanürleme, asidik tiyoüre ve SO_2 emdirilmiş tiyoüre (SKW Prosesi) kullanarak kıyaslamalı liç deneyleri yapmıştır. Bu çalışmadan elde edilen genel sonuçlar Çizelge 1'de verilmektedir.

Tiyoüre liçinde SO_2 kullanılması durumunda çok daha iyi sonuçlar alınmakta ve bu durum ortama SO_2 ilavesinin tanecik yüzeylerinin kaplanma eğilimini azaltmasına ve tiyoürenin kimyasal parçalanmasını engellemesine bağlanmaktadır. Sonuçta, daha seyreltik tiyoüre derişimlerinde daha az reaktif tüketilerek çok daha etkili bir çözünme sağlanmakta ve elementel kükürt ve siyanamide dönüşen tiyoüre artıkları da gübre olarak kullanılabilir için herhangi bir çevre sorununa neden olmadığı ifade edilmektedir.

Gündiler ve Huyhua (1986) tarafından düşük tenörlü New Mexico cevheri ($\text{Au}=0,686$ g/t, $\text{Ag}=12,35$ g/t, $\text{Fe}=\%1,97$, $\text{Pb}=\%0,014$, $\text{Zn}=\%0,025$, $\text{Cu}=\%0,0062$) üzerinde siyanür ($\text{NaCN}=0,015$ M, $\text{NaOH}=0,001$ M) ve asidik tiyoüre kullanılarak (tiyoüre= $0,04$ M, $\text{KHSC}=\%0,01$ M, $\text{pH}=1,5$) kolon liçi testleri yapılmıştır. Optimum koşullarda, siyanürleme işleminde altının % 83,2'si ve gümüşün % 19,7'si, asidik tiyoüre işleminde ise altının % 96'sı ve gümüşün de % 3,4'ünün kazanılabileceği anlaşılmıştır. Gümüş kazanımındaki verim düşüklüğü oluşan elementel kükürdün muhtemelen sülfürlü minerallerin yüzeyini kaplaması olasılığına dayandırılmıştır.

Ubal dini vd. (1996) tarafından 5 g/t Au içeren dissémine bir cevher üzerinde yapılan siyanürleme ve tiyoüre liçi deneylerinde % 85

Cizelge 1. Siyanürleme, Asidik Tiyöüre ve SKW Prosesinin Kıyaslanması (Schulze, 1984)

Parametre	Siyanürleme	Asidik Tiyöüre	Tiyöüre-SC>2
Liç Süresi, Saat	24	24	5,5
Reaktif Tüketimi, Kg/t	7	34,4	0,57+6,5 kg/t SO ₂
Altın Kazanım Verimi, %	81,2	24,7	85,4
Gümüş Kazanım Verimi, %	38,6	1,0	54,8

altın kazanma verimine siyanürlemede 36 saat sonunda ulaşılırken, tiyöüre liçinde bu sürenin 6 saate düşebileceği anlaşılmıştır. Çevre açısından daha az sorun yaratması, çözüldüğü elden geçiriminin daha kolay olması yanında, tiyöürenin, altın ve gümüşe karşı daha seçimli davrandığı sonucuna varılmıştır.

Tiyöüre kullanarak ülkemiz cevherleri üzerinde de çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Tükel vd. (1996) tarafından Ovacık altın cevheri (Au= 14,09 g/t, Ag=60,75 g/t, SiO₂ = % 94,77) üzerinde yapılan çalışmada tiyöüre liçinin siyanürlemeye kıyasla 9,6 kez daha hızlı gerçekleştiği anlaşılmıştır. Ancak, reaktif tüketiminin daha fazla olduğu, tepkime parametrelerinin çok daha hassas bir şekilde denetlenmesi gerektiği ve asidik ortamda ağır metal iyonlarının daha fazla çözünmesi olasılığının çevre açısından sorunlar yaratabileceği değerlendirilmesi yapılmıştır. Yüce vd. (1994) tarafından altın içeren Küre bakır cevheri (Au=1,7 g/t, Ag=6 g/t) ve konsantresi (Au=5 g/t, Ag=21 g/t) kullanılarak yapılan çalışmalarda en iyi sonucun 10 g/l tiyöüre ve 2 g/l demir (III) sülfat kullanılması durumunda alınabileceği, gümüş kazanımı veriminin en fazla % 42 olduğu ve ortamda mevcut bakırın önemli ölçüde tiyöüre tüketimine neden olduğu belirlenmiştir. Bir kıyaslama yapıldığında; tiyöüre liçinin verim ve tepkime hızı açısından siyanürlemeden çok daha iyi olduğu, ancak, reaktif tüketiminin daha fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

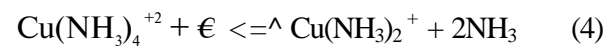
Tiyöüre liçi çözüldüklerindeki altının kazanımı konusunda da katyonik kompleksin aktif karbon üzerine adsorpsiyonu ve desorpsiyonu (Abbruzzese vd., 1997), pülp içinde karbon liçi (Schmidt vd., 1993), toz aktif karbon

üzerine adsorblamayı takiben yüklü karbonun flotasyon yoluyla ayrılması (Zouboulis vd., 1994) ve katyonik kompleksin iyon flotasyonu yoluyla kazanımı (Zouboulis vd., 1993) üzerine de çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

2.2. Amonyak Liçi

Refrakter karakterli sülfürlü cevherlerin siyanürleme öncesi kavurma işlemine tabi tutulması sırasında oluşan SO₂ gazı çevre sorunlarına neden olmaktadır. Basınç altında oksitleme işlemleri ise yüksek sıcaklıklarda ve korozif asidik koşullarda çalışma gerektirmesi yanında, daha sonraki siyanürleme işleminin alkali ortamda yapılması nedeniyle bazı zorlukları beraberinde getirmektedir. Söz konusu sakınca ve zor koşullar ortadan kaldırmak amacıyla ucuz, az toksik, az korozif, geri kazanımı kolay ve iyi bir kompleks oluşturucu olan amonyak çözüldükleriyle doğrudan altın ve gümüş kazanımı üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Grybos ve Samatus, 1982; Guan ve Han, 1996; Dasgupta vd., 1997; Han vd., 1997).

Amonyaklı ortamda altın yükseltgenerek Au(NH₃)₂⁺ şeklinde bir katyonik kompleks oluşturmakta ve yükseltgenme işlemi de Cu⁺², O₂, Od", H₂O₂, Co^{+y} vb. oksitleyicilerle kolaylıkla sağlanabilmektedir. Örneğin, oksitleyici olarak Cu⁺² iyonlarının bulunduğu amonyaklı ortamda gerçekleşen etkileşmeler Tepkime 4 ve 5 te verilmektedir.



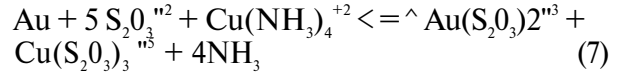
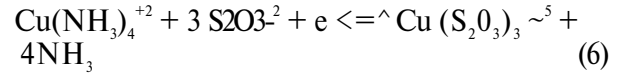
Han vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada;

2-4 mol/dm³ amonyak, 0,5-2 mol/dm³ amonyum tuzu içeren çözeltilerde gerçekleştirilen ve oksitleyici olarak da kısmen oksijen (oksijen kısmi basıncı 400 kPa) ve Cu⁺² kullanılan basınç liçi uygulamalarında refrakter karakterli cevherlerden altın ve gümüşün %95'inin 2-4 saat arasında çözeltiye alınabileceği anlaşılmıştır. Çözünmenin sıcaklığa çok bağlı olduğu ve yeterli bir çözünme hızına 120°C'nin üzerinde ulaşılacağı ifade edilmektedir. Çözünme tepkimesinin karıştırma hızına pek bağımlı olmadığı ve kimyasal karakterli olduğu, kullanılan oksitleyici cinsine bağlı olarak da, aktivasyon enerjisinin 49-90 kJ/mol arasında değiştiği belirlenmiştir. Kullanılan oksitleyicilerin etki sıralaması ise Cu⁺² > O₂ > H₂O₂ > O₃ olarak belirlenmiştir.

2.3. Tiyosülfat Liçi

Siyanüre kıyasla daha az toksik olması ve iyi bir kompleks oluşturucu ve yabancı katyonlardan daha az etkilenme özelliği dikkate alınarak altın ve gümüş kazanmamda tiyosülfat üzerinde durulmuş ve bu konuda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Ziperrian vd., 1988; Hemmati vd., 1989; Langhans vd., 1992; Abbruzzese vd., 1995; Panayotov, 1997).

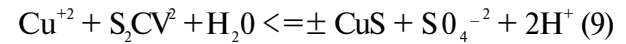
Tiyosülfat liçi Cu⁺² iyonlarının katalizör etkisi altında amonyaklı ortamda altının Au⁺³ şeklinde anyonik bir kompleks oluşturmasına dayanmaktadır. Amonyak ve tiyosülfat gibi iki iyi kompleks oluşturucu ligandın bulunduğu ortamın kimyası oldukça karmaşık olup, liç koşullarının oldukça iyi denetlenmesi gerekmektedir. Çözünme olayının gerçekleşebilmesi için Cu(NH₃)₄⁺² kompleksinin tiyosülfat ortamında indirgenerek Cu(S₂O₃)₃⁻⁵ kompleksini oluşturması (Tepkime 6) ve altının da oksitlenerek bakır tiyosülfat kompleksinde bakırın yerini alması gerekmektedir (Tepkime 7).



Altın tiyosülfat kompleksi pH 8.5-10.5 aralığında kararlı olup, etkin bir çözünmenin sağlanması için yükseltgenme potansiyelinin doymuş hidrojen elektroduna kıyasla 150-200 mV arasında olması gerekmektedir. pH'm daha yüksek değerlerde olması durumunda ise kararlı olan kompleks, Tepkime 8 uyarınca, Au(NH₃)₂⁺ olmaktadır. Söz konusu ortamda oksijen kullanılarak metalik formdaki altını yükseltmek mümkün olamamaktadır.



Amonyaklı ortamda demir oksitler, silika, silikatlar ve karbonatlar çözünmediği için ve Cu⁺² iyonları tarafından da altın kolaylıkla oksitlenebildiği için seçimli olarak ve oldukça yüksek bir hızda çözünme sağlanabilmektedir. Sıcaklık artışı çözünmeyi olumsuz yönde etkilemekte ve 25 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda verim azalmaktadır. Bu durum, sıcaklık artışı ile tiyosülfatın S²⁻, S₄O₆²⁻ ve SO₃²⁻ ye parçalanması sonucu oluşan CuS' ün tanecik yüzeylerini kaplamasına (Tepkime 9) bağlanmaktadır.



Langhans vd. (1992) tarafından düşük tenörlü okside Nevada altın cevheri (Au=1,48 g/t, Ag=1,76 g/t, Si=% 39, Fe=% 3,13, Al=% 3,0) üzerinde kıyaslamalı olarak siyanür ve tiyosülfat (tiyosülfat=0,2 M, sülfat=0,00025 M, Cu⁺²=0,01 M, NH₄OH=0,09 M) kullanılarak liç deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarına göre, ton cevher basma 0,21 kg siyanür kullanılan siyanürleme işleminde 24 saatlik süre sonunda altının % 86'sı kazanılırken; ton cevher başına 0,4 kg tiyosülfat kullanılan işleminde ise 48 saatlik süre sonunda altının % 83'ünün kazanılabileceği anlaşılmıştır. Abbruzzese vd. (1995) tarafından Dominik

Cumhuriyeti cevheri (Au=5,16 g/t, Ag=1 g/t) ve Panayotov (1997) tarafından pirit flotasyon konsantresi (Au=7-10 g/t) üzerinde gerçekleştirilen laboratuvar ölçekli çalışmalarda da benzer sonuçlar elde edilmiştir.

2.4. İyot-tyodür Liçi

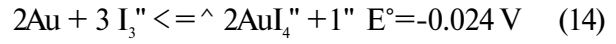
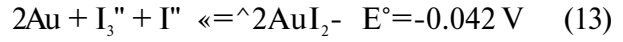
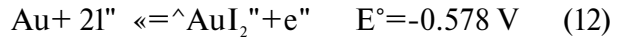
Altının, ortam koşullarına bağlı olarak klorür, bromür ve iyodürle çeşitli kompleksler oluşturduğu (Hiskey ve Atluri, 1988) ve oluşan komplekslerin kararlılığının $r > Br > Q$ olduğu belirlenmiştir. İyot, kuvvetli bir oksitleyici olmamasına karşın, bromdan daha az uçucu olması, sulu ortamda iyodürle birlikte bulunabilmesi ve altını oksitleyebilmesi nedenlerinden ötürü halojen sistemleri içerisinde üzerinde en fazla durulanı olmuştur. Bu konuda, altının iyot-iyodür ortamındaki çözünürlük eğiliminin belirlenmesine ve çeşitli kaynaklardan kazamına yönelik olarak çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Davis ve Tran, 1991; Qi ve Hiskey, 1991; Davis vd., 1993; Angelidis vd., 1993; Qi ve Hiskey, 1993; Marun vd., 1997).

İyot-iyodür ortamında altının çözünmesi elektrokimyasal karakterli olup, iyodür ortamında iyodun çözünürlüğü artarak Tepkime 10 uyarınca tri-iyodür oluşmaktadır. Oluşan tri-iyodür iyodüre indirgenerek



Tepkime 11 katodik tepkimeyi, altının yükseltgenerek Au^+ kompleksini oluşturması da anodik tepkimeyi (Tepkime 12) oluşturmakta ve toplam çözünme de Tepkime-13 ile ifade edilmektedir. Ortam koşullarına bağlı olarak Au^{+3} de kompleks oluşturma eğiliminde olup, Tepkime 14 uyarınca çözünmesi söz konusu olmaktadır.

Her iki toplam çözünme tepkimesinin potansiyeli de negatif olmakla birlikte ortamdaki iyot ve iyodür derişimlerine bağlı olarak potansiyeller pozitif değerlere



ulaşabilmekte ve termodinamik açıdan gerçekleşebilir tepkimeler olmaktadır. Bu nedenle, altının iyot-iyodür ortamındaki liçinde iyot ve iyodür derişimlerinin çok iyi denetlenmesi ve pH'ın da 11 in altında tutulması gerekmektedir.

Angelidis vd. (1993) halojenler dikkate alındığında altının iyodürle AuI_2^- , diğer halojenlerle ise $AuXV$ şeklinde kompleks oluşturma eğiliminden ötürü iyot-iyodür liçindeki reaktif tüketiminin daha az olduğunu belirtmektedirler. Ayrıca, iyot-iyodür liçindeki çözünme tepkimesinin etkin olmayan karıştırma koşullarında bile kimyasal kontrollü olduğunu, çözünme hızının iyot-iyodür derişimi yanında ortamın iyon şiddetine de bağlı olduğunu ve çözünme hızının ise Fe^{+3} , As^{+3} , Zn^{+2} ve Mn^{+2} iyonlarından etkilenmemesine karşılık, Cu^{+2} , Pb^{+2} ve Ag^+ iyonlarından olumsuz yönde etkilendiğini ifade etmektedirler.

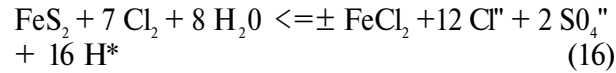
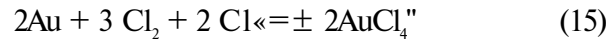
Marun vd. (1997) tarafından yapılan çalışmada; ana mineralleri pirit, sfalerit, galen ve kalkopirit olan ve altının kuvarsla birlikte bulunduğu flotasyon bask konsantresi (Au=57,6 g/t, Ag=39,4 g/t, Cu=% 0.15) kullanılarak kıyaslamak olarak siyanür ve iyot-iyodür liçi yapılmıştır. 2×10^{-2} M iyot ve 10^{-1} M Ki çözültisi ile gerçekleştirilen liç işleminde 2 saatlik süre sonunda altının % 63'ü çözültiye alınabilirken, 1.1×10^{-1} M siyanür derişiminde bu değere ancak dört saatlik süre sonunda ulaşılabilmiştir. Ancak, iyot-iyodür liçinin tersine, süre artışı ile siyanür liçinde bir artış gözlenmektedir. Siyanürlemeye kıyasla en önemli farklılık, bakırın, iyot-iyodür ortamında yaklaşık üç kat

daha az çözünme eğiliminde olmasındadır ve bu durum da özellikle sülfürlü cevherlerin liçinde önem kazanmaktadır.

2.5. Klor Liçi

Çözünme hızının yüksek olması, ucuz olması ve çözünme mekanizmasının oldukça basit olması dikkate alınarak cevher, konsantre ve artık malzemelerden klorlama yoluyla altın kazanımı konusunda çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Filmer vd., 1984; Greaves vd., 1990; Vinals vd., 1991; Ximing vd., 1992).

Klor ortamında altının çözünmesi Tepkime 15 uyarınca gerçekleşmekte ve anyonik bir kompleks oluşmaktadır. Ancak, ortamda mevcut metal sülfürler de (özellikle pirit) klorla etkileşmekte ve önemli ölçüde klor tüketimine neden olmaktadır (Tepkime 16).



Ximing vd. (1992) tarafından yapılan çalışmada sülfürlü konsantre (Au=50,4 g/t, Ag=24,5 g/t, SiO₂=% 37,95, Fe₃O₄=% 28,9, S=% 20,59, Cu=% 3,19) ve kavrulmuş sülfürlü konsantre (Au=54,7 g/t, Ag=24,5 g/t, Cu=% 4,47, S=% 2,99) klor liçine tabi tutulmuştur. Liç ortamına anyonik karakterli reçine ilave edilerek liç içerisinde reçine (RIL) tekniği kullanılarak çözeltiye alma ve çözeltiden kazanım adımları birleştirilmiştir. Sabit karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylerde optimum koşullar ise; sıcaklık: 15-20 °C, pulp yoğunluğu: 0,33 kg/l, klor akış hızı: 6,0-20,6 g/h, HCl derişimi: %2-3 ve reçine: %1,8 olarak belirlenmiştir. Sülfürlü konsantredeki altının % 98,9 verimle çözeltiye alınması mümkün olmakla birlikte sıcaklığın 90 °C a yükseltilmesi gerektiği ve klor tüketiminin de 4,5 kg/kg cevher gibi oldukça yüksek bir değerde olması gerektiği sonucuna varılmıştır. Buna karşılık, kavrulmuş numunede % 97,9 altın kazanım verimine 20 °C sıcaklıkta ve ton

cevher başına 35 kg klor tüketimiyle ulaşılabilmektedir. Sonuçta, liç içinde reçine uygulamasının ilk yatırım maliyetinin ucuzluğu nedeniyle sülfürlü cevherlere başarıyla uygulanabileceği, klor tüketimini azaltmak için uygulamanın kavurma işlemini takiben yapılması gerektiği ve reçineye yüklenen altının da % 99 verimle asidik tiyoüre çözeltisiyle kazanılabileceği değerlendirilmiştir.

Vinals vd. (1991), kompleks pirit cevherlerinin sülfatlayıcı kavurma işlemine tabi tutulması sonucu elde edilen plumbojarosit içeren hematit artıklarındaki altın, gümüş ve kurşunun F₂Cl-CaCl₂ ortamında kazanımı olanaklarını araştırmışlardır. Gümüşün % 70'inin plumbojarosit fazında bulunduğu bu malzemedeki altın, gümüş ve kurşunun % 90-95 arasındaki verimlerle CaCl₂=300 g/l, katı/sıvı oranı 1 / 2,5, süre=1 saat ve potansiyel=900 mV optimum koşullarında kazanılabileceği anlaşılmıştır. HCl derişiminin 0,3-0,5 M arasında ve tüketim miktarının plumbojarosit miktarına eşdeğer olduğu, klor miktarının da ortamdaki elementel kükürt miktarına bağlı olarak 0,6-4 kg/t arasında olması gerektiği ve söz konusu koşullarda hematitin çözünmediği sonucuna varılmıştır.

3. SONUÇ

Refrakter karakterli altın cevherlerinin ekonomik olarak değerlendirilebilmesi için tek bir çözüm yolu bulmak olası değildir. Her malzemeye özgü farklı özellikler dikkate alınarak en uygun çözüm yolunun belirlenmesi gerekmektedir. Bazı durumlarda malzemenin bir oksitleme işleminden geçirilmesini takiben siyanürleme prosesi başarı ile uygulanabilirken, bazı durumlarda ön işlemlerden geçirme de yeterli olamamaktadır.

Refrakter özellikler yanında, siyanürün son derece toksik bir madde olması da çeşitli sorunlar yaratmaktadır. Siyanürleme prosesi, özellikle alkali ortamda çalışıldığı için, son

derece güvenli bir uygulama olmakla birlikte, gerekli önlemler alınmaması durumunda proses atıkları çok ciddi sorunlara neden olabilmektedir. Siyanürün son derece toksik bir madde olması insanların bu prosese bir önyargı ile yaklaşmalarına da neden olmaktadır. Tüm bu nedenler bir araya geldiğinde de siyanüre alternatif, tercihen toksik olmayan veya en azından daha az toksik olan, bir çözücü ile altın ve gümüşü çözeltiyeye alabilme konusunda oldukça yoğun araştırma geliştirme faaliyetleri sürdürülmektedir. Söz konusu araştırmalar içerisinde endüstriyel ölçekte kullanılabilirlik düzeyine en yaklaşmış olanının tiyüreye olduğunu söylemek mümkündür.

KAYNAKLAR

Abbruzzese, C., Fornari, P., Massida, R., Veglio, F. ve Ubaldini, S., 1995; "Thiosulphate Leaching for Gold Hydrometallurgy," *Hydrometallurgy*, 39, s. 265-276.

Abbruzzese, C., Fornari, P., Massida, R. ve Ubaldini, S., 1997; "A Complete Scheme of Treatment of Gold-Bearing Ores for Gold Recovery by Thiourea Leaching," *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, September 21-26, Vol.4, s. 357-365.*

Açma.E.,Arslan.F.,Wuth.W.,1993; "Silver Extraction From a Refractory Type Ore by Thiourea Leaching," *Hydrometallurgy*, 34, s. 263-274.

Angelidis, T.N., Kydros, K.A. ve Matis, K.A., 1993; "A Fundamental Rotating Disk Study of Gold Dissolution in Iodine-Iodide Solutions," *Hydrometallurgy*, 34, s. 49-64.

Arriagada, F.J. ve Osseo-Asare, K., 1984; "Gold Extraction From Refractory Ores: Roasting Behaviour of Pyrite and Arsenopyrite

Ores," V.Kudryk, D.A. Corrigan ve W.W. Liang (Editörler), *Precious Metals: Mining Extraction and Processing*. AIME, New York, s. 367-385.

Attia.Y.A. ve El-Zekhy.M.,1989; "Bioleaching of Gold Pyrite Tailings with Adapted Bacteria," *Hydrometallurgy*, 22, 291-300.

Berezowsky, R.M.G.S. ve Weir, D.R.,1989; "Factors Affecting the Selection of Pressure Oxidation for the Pretreatment of Refractory Gold Ores", *E&MJ International Gold Expo and Conference, Reno, Nevada, September 7-9, s. 1-18.*

Brierley, C.L., 1995; "Bacterial Oxidation-Master Key to Unlock Refractory Gold Ores," *E&MJ*, s. 42-44.

Bruckard, W.J., Sparrow, G.J. ve Woodcock, J.T., 1993; "Gold and Silver Extraction from Hellyer Lead-Zinc Flotation Middlings Using Pressure Oxidation and Thiourea Leaching," *Hydrometallurgy*, 33, s. 17-41.

Chen, C.K., Lung, T.N. ve Wan, C.C., 1980; "A Study of the Leaching of Gold and Silver by Acidothioureation," *Hydrometallurgy*, 5, s. 207-212.

Cvetkovski, C., Jovanovic, L. Ve Mitevka, N., 1996; "Recovery of Gold and Silver from Sulfide Refractory Gold Ore," *Proceedings of the 6th International Mineral Processing Symposium, Kuşadası, Turkey, 24-26 September, s. 549-552.*

Dasgupta, R., Guan, Y.C. ve Han, K.N., 1997; "The Dissolution Behaviour of Gold in Ammoniacal Solutions at 75°C," *Met. Trans. B*, 28B, s. 5-12.

Davis, A. ve Tran, T., 1991; "Gold Dissolution in Iodide Electrolytes," *Hydrometallurgy*, 26, s. 163-177.

Davis, A., Tran, T. ve Young, D.R., 1993;

"Solution Chemistry of Iodide Leaching of Gold," Hydrometallurgy, 32, s. 143-159.

Demopoulos, G.P. ve Papangelakis, V.G., 1989; "Recent Advances in Refractory Gold Processing," CIM Bulletin, 82(931), s. 85-91.

Eisele, J.A., Hunt, A.E. ve Lampshirë, D.L., 1988; "Leaching Gold-Silver Ores with Sodium Cyanide and Thiourea Under Comparable Conditions," BuMines RI 9181, 7s.

Filmer, A.O., Lawrence, P.R. ve Hoffman, W. A., 1984; "Comparison of Cyanide, Thiourea and Chlorine as Lixiviants for Gold," Proc. Symp. On Gold: Mining Metallurgy and Geology, Aust. Inst. Min. Metali., Melbourne, s. 279-288.

Flatt, J.R., Canterford, J.H. ve O'Neill, B.K., 1997; "Pyrite and Elemental Sulfur Kinetics in Nitric Acid as Relevant to Pre-oxidation of Refractory Gold Ores," Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, September 21-26, vol.4, s. 325-336.

Greaves, J.N., Palmer, G.R., White, W.W., 1990; "The Recovery of Gold From Refractory Ores by the Use of Carbon-in-Chlorine Leaching," JOM, 42(9), s.12-14.

Groenewald, T., 1976; "The Dissolution of Gold in Acidic Solutions of Thiourea," Hydrometallurgy, 1, s. 277-290.

Grybos, R. Ve Samotus, A., 1982; "The Dissolution of Silver in Oxygenated Aqueous Ammonia Solution- I.Effect of Oxygen and Ammonia Concentration," Journal of Less Common Metals, 84, s. 307-315.

Guan, Y.C. ve Han, K.N., 1996; "The Electrochemical Study on the Dissolution Behavior of Gold in Ammoniacal Solutions at Temperatures Above 100°C," J. Electrochem. Soc., 143 (6), s. 1875-1880.

Guay, W.J., 1980; "How Carlin Treats Gold by Double Oxidation," World Mining, 154, s. 47-49.

Gündiler, İ.H. ve Huyhua, H.J., 1986; "Thiourea Leaching of Gold and Silver," I. International Mineral Processing Symposium, İzmir, Turkey, s. 457-470.

Han, K.N. ve Fuerstenau, M.C., 1997; "Ammonia Leaching of Gold and Gold Bearing Ores," Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, September 21-26, Vol. 4, s. 367-379.

Harris.L. ve Brierley.J.A.,1989; "Biotechnology," Mining Magazine, October, s. 301-303.

Haque, K.E., 1987; "Gold Leaching From Refractory Ores-Literature Survey," Min. Proc. And Ext. Met. Review, 2, s. 235-253.

Hemmati, M., Hendrix, J.L. Nelson, J.H. ve Milasavljevic, E.B., 1989; "Study of the Thiosulphate Leaching of Gold from Carbonaceous Ore and the Quantitative Determination of Thiosulphate in the Leached Solution," Extraction Metallurgy'89 Symp., Inst. Min. Metali., London, s. 665-678.

Henley, K.J., 1975; "Gold Ore Mineralogy and Its Relation to Metallurgical Treatment," Minerals Science and Engineering, 7, s. 289-312.

Hiskey, J.B. ve Atluri, V.P., 1988; "Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Different Lixiviants," Miner. Process. Extract. Metali. Rev., 4, s. 95-134.

Iglesias.N. ve Carranza.F.,1994; "Refractory Gold-Bearing Ores: A Review of Treatment Methods and Recent Advances in Biotechnological Techniques," Hydrometallurgy, 34, s. 383-395.

- Langhans, J.W., Lei, K.P.V. ve Carnahan, T.G., 1992; "Copper-Catalyzed Thioussulphate Leaching of Low-Grade Gold Ores," *Hydrometallurgy*, 29, s. 191-203.
- Lawrence.R.W. ve Bruynesteyn.A.,1983; "Biological Pre-oxidation to Enhance Gold and Silver Recovery From Refractory Pyritic Ores and Concentrates, *CIM Bulletin*," September,76, (857), s. 107-110.
- Mason, P.G., 1990; "Energy Requirements for the Pressure Oxidation of Gold-Bearing Sulfides," *Journal of Metals*, 42 (9), s. 15-18.
- Marun, J.N., Meissl, R.J., Lara, R.F. ve Garcia, R.A., 1997; "Gold Bearing Ore Processing with Iodine-Iodide Solutions," *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, September 21-26, vol.4, s. 381-391.*
- McClincy, 1990; "Unlocking Refractory Gold Ores," *Journal of Metals*, 42 (9), s. 10-11.
- Panayotov, V., 1997; "Development and Implementation of Ecological and Non-Cyanide Technologies for Precious Metals Extraction," *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, September 21-26, Vol.4, s. 347-356.*
- Petersen, F.W., 1997; "The Characterisation of the Pregrobbing Phenomenon During Gold Extraction," *Proceedings of the XX International Mineral Processing Congress, Aachen, Germany, September 21-26, Vol.4, s. 403-409.*
- Qi, P.H. ve Hiskey, J.B., 1991; "Dissolution Kinetics of Gold in Iodide Solutions," *Hydrometallurgy*, 27, s. 47-62.
- Qi, P.H. ve Hiskey, J.B., 1993; "Electrochemical Behavior of Gold in Iodide Solutions," *Hydrometallurgy*, 32, s. 161-179.
- Schmidt, R., Moya, S.A Foerster, J.E. ve Varela, A.R., 1993; "Carbon Adsorption and Leaching of Gold by Acid Thiourea," *International Journal of Mineral Processing*, 38, s. 257-265.
- Schulze, R.G., 1984; "New Aspects in Thiourea Leaching of Precious Metals," *Journal of Metals*, 36 (6), s. 62-65.
- Smith, E.H., 1986; "Metalurgy and Minerals Processing Plant at St. Joe's El Indio Miné in Chile," *Minerals Engineering*, 38 (10), 971-979.
- Taxiarchou, M., Adam, K. ve Kontopoulos, A.,1994; "Bacterial Oxidation Conditions for Gold Extraction from Olympias Refractory Arsenical Pyrite Concentrate," *Hydrometallurgy*, 36, s.169-185.
- Tiikel, Ç., Çelik, H., İpekoğlu, Ü., Tanrıverdi, M. ve Mordoğan, H., 1996; "Leaching of Ovacık Gold Ore with Cyanide and Thiourea," *Proceedings of the 6th International Mineral Processing Symposium, Kuşadası, Turkey, 24-26 September, s. 567-572.*
- Ubal dini, S., Massidda, R., Abbruzzese, C, Veglio, F. ve Toro, L., 1996; "Gold Recovery from Finely Disseminated Ore by Use of Cyanidation and Thioureaation," *Proceedings of the 6th International Mineral Processing Symposium, Kuşadası, Turkey, 24-26 September, s. 559-562.*
- Vinals, J., Nunez, C. ve Carrasco, J., 1991; "Leaching of Gold, Silver and Lead from Plumbojarosite-Containing Hematite Tailings in HCl-CaCl₂ Media," *Hydrometallurgy*, 26, s. 179-199
- White, L., 1990; "Treating Refractory Gold Ores," *Mining Engineering*, s. 168-174.
- Ximing, Li., Jiajun, Ke., Xinhui, M. ve Bin, Li., 1992; "Chlorine Leaching of Gold-Bearing

Sulphide Concentrate and Its Calcine,
Hydrometallurgy, 29, s. 205-215.

Yüce, A.E., Önal, G. ve Hendrix, J.L., 1994;
"Thiourea: An Alternative Lixiviant for Gold
and Silver Extraction," Proceedings of the 5th
International Mineral Processing Symposium,
Cappadocia, Turkey, 6-8 September, s. 417-
425.

Zhu, T., 1992; "The Redox Reaction Between
Thiourea and Ferric Iron and Catalysis of
Sulphide Ores," Hydrometallurgy, 28, s. 381-
397.

Zipperian, D., Raghavan, S. ve Wilson, J.P.,
1988; "Gold and Silver Extraction by
Ammoniacal Thiosulphate Leaching from a
Rhyolite Ore," Hydrometallurgy, 19 (3), s.361-
375.

Zouboulis, A.I., Kydros, K.A. ve Matis, K.A.,
1993; "Recovery of Gold from Thiourea
Solutions by Flotation," Hydrometallurgy, 34,
s. 79-90.

Zouboulis, A. I., Kydros, K. A. ve Matis, K.
A., 1994; "Flotation of Powdered Activated
Carbon with Adsorbed Gold (I)-Thiourea
Complex," Hydrometallurgy, 36, s. 39-51.

TÜRKİYE

12. KÖMÜR KONGRESİ

&

MADEN MAKNALARI VE DONANIM SERGİSİ

23-26 MAYIS 2000
ZONGULDAK / KDZ.EREÖLİ

KONORDA İŞİNECEK KONUMA

1. Kömür Madenciliğinde Ekonomik Politikalar ve Sosyal Sorunlar. Kömür madenciliğinde gelişmeler; demir-çelik, enerji vb. sektörler açısından üretim-tüketim politikaları. Teknoloji transferi ev etkileri. Kapatılan/özelleştirilen sahalarda sosyal sorunlar. Eğitim ve istihdam sorunları.
2. Kömür Madenciliğinin Bilim ve Teknolojisi. Arama ve değerlendirme. Araştırma-geliştirme çalışmaları. Teknolojik gelişmeler Kömür işletmelerinin özel sorunları ve çözümleri. Ürün çeşitlendirme.
3. İş güvenliği ve İşçi Sağlığı
Caz, toz, gürültü, yangın. İş kazaları ve meslek hastalıkları.
4. Çevre Sorunları

KAYIT VE KATILIM

Kongreye katılım ücreti 50.000.000 TL olup, ücrete bildiriler kitabı, eşantyonlar ve kokteyller dahildir.

YAZIŞMA ADRESLERİ

TÜRKİYE 12. KÖMÜR KONGRESİ
YÜRÜTME KURULU
P.K. 41
67000 ZONGULDAK
TEL: (0372) 251 13 55
FAX: (0372) 253 10 80

TMMOB Maden Mühendisleri Odası
Zonguldak Şubesi
Liman Cad. No: 9
67100 ZONGULDAK

WEB: <http://WWW.minifig-en9.org.tr>

E-mail: mmozong@superonline.com