

Tiyöire Yöntemine Göre Altın Özütlemedesinde Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Oranı İle Cevher Tane
Boyutu, Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkilerinin İncelenmesi

Tuğba Ölçer

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran 2010

Investigation of the Effects of Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Ratio, Ore Particle Size, Leaching
Time and Temperature on the Gold Leaching By Thiourea Solutions

Tuğba Ölçer

MASTER OF SCIENCE THESIS

Department of Metallurgical Engineering

June 2010

Tiyöire Yöntemine Göre Altın Özütlemedesinde Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Oranı İle Cevher Tane
Boyutu, Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkilerinin İncelenmesi

Tuğba Ölçer

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

1. Danışman : Prof. Dr. Remzi GÜRLER
2. Danışman : Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Haziran 2010

ONAY

Metalurji Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans öğrencisi Tuğba Ölçer'in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı "Tiyoüre Yöntemine Göre Altın Özütlemesinde Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Oranı İle Cevher Tane Boyutu, Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Remzi GÜRLER

İkinci Danışman : Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Yüksek Lisans Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Remzi GÜRLER

Üye: Prof. Dr. Orhan Şerif KOMAÇ

Üye: Prof. Dr. Sermet KABASAKAL

Üye: Doç. Dr. Necmi GÖNEN

Üye: Y. Doç. Dr. Uğur SELENGİL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Nimetullah BURNAK

Enstitü Müdürü

Tiyöüre Yöntemine Göre Altın Özütlemesinde Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Oranı İle Cevher Tane Boyutu, Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkilerinin İncelenmesi

Tuğba ÖLÇER

ÖZET

Bu çalışmada, daha önceki araştırmalarda elde edilen sonuçlar da dikkate alınarak, Fe²⁺/Fe³⁺ molar oranı ile cevher tane boyutu, liç sıcaklığı ve süresinin altın özütlemesine etkisi incelenmiştir. Altın örnekleri olarak piyasadan temin edilen % 99,5 saflıkta altın levhasından hazırlanan yaklaşık % 80'i < 100 µm boyutlu alt tozu, cevher deneyleri için ise M.T.A. Genel Müdürlüğü tarafından bulunan ve daha önceki yıllarda yapılmış olan doğrudan siyanürleme ve tiyöüre ile altın kazanımında çok olumlu sonuçlar alınamayan "Gümüşhane-Kaletaş Altın Cevheri" örnekleri kullanılmıştır.

DeneySEL çalışmaların sonucunda, metalik altın çözündürme deneylerinde Fe²⁺ ilavesi ile süre artışına bağlı olarak altın çözünme oranında da bir miktar artış sağlanmış, ancak bu artış altın çözünmesinde belirgin bir üstünlük sağlayabilecek düzeyde gerçekleşmemiştir. Liç Sıcaklığının altının özütleme verimine etkisinin incelenmesinde, liç sıcaklığı altın özütleme veriminde 30 °C'da yaklaşık % 20 oranında bir artışla belirleyici bir etki göstermektedir. Cevher tane boyutunun altın özütlemesine etkisinin incelendiği deney sonucuna göre en yüksek liç verimi 38 µm tane boyutu için elde edilmiştir. Liç süresinin altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinde ise, Fe²⁺/ Fe³⁺ : 0,1/4 molar oranlarında, elde edilen sonuçlara göre, Liç çözeltisine Fe²⁺ eklenmesiyle altın özütleme veriminde düzenli bir artış sağlanmış, ancak metalik altın numunesinde olduğu gibi, istenilen boyutlarda etki gözlenmemiştir.

Cevher örnekleri üzerine yapılan tiyöüre ile altın özütlemesinde yüksek oranda TU ve D_{III}S tüketilmesine karşın altın özütleme verimleri beklenen yüksek düzeylerde gerçekleşmemiş, en yüksek liç verimi, 38 µm tane boyutu, 2 saatliç süresi ve oda sıcaklığı koşullarında % 67,89 olarak elde edilebilmiştir. Beklenen yüksek düzeylerde altın özütleme verimine ulaşamaması, Gümüşhane- Kaletaş cevherinin refrakter tipi yapısal özelliklerine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Bu cevher yatağının değerlendirilebilmesi için cevherin mineral yapısında bulunan ve altın özütlemesinde sorun yaratan As, S ve organik karbon bileşiklerinin kavurma işlemi ile ortamdaki uzaklaştırılması gerekmektedir.

Anahtar Kelimeler: Altın, Tiyöüre, Siyanür, Katıdan Özütleme, Tiyöüre ile Altın Özütlemesi.

Investigation of the Effects of Fe²⁺/Fe³⁺ Molar Ratio, Ore Particle Size, Leaching
Time and Temperature on the Gold Leaching By Thiourea Solutions

Tuğba ÖLÇER

SUMMARY

In this study, the effects of Fe²⁺/Fe³⁺ molar ratio, ore particle size, leaching time and temperature on the gold leaching were investigated. The results obtained from previous studies were also taken into account. The gold samples used in the experiments were prepared from commercially obtained high-purity (~ 99,5 %) gold plates. The Gümüşhane- Kaletaş gold ore was used in the ore experiments. This ore was explored previously by Minerals and Mining Investigation and Exploration Institute (M.T.A.). On the other hand, the results of direct cyanidation and thiourea methods applied on this ore were not satisfactory according to the previous studies.

According to the results of experimental studies, some increase was achieved in the gold dissolving rate due to the extended time by Fe²⁺ addition during the metallic gold dissolving experiments. However, this increase was not sufficient to obtain a significant advantage in gold dissolving. On the other hand, the leach temperature of 30°C exerted a significant effect on the gold leaching efficiency providing a 20 % increase. The results of the experiments performed to investigate the effect of ore particle size on the gold leaching represented that the highest gold leaching efficiency was reached in case of 38 µm particle size. The effect of leaching time on the gold leaching was also investigated and it was found that a steady increase was achieved in gold leaching efficiency by adding Fe²⁺ ions on the leaching solution at the Fe²⁺/Fe³⁺ molar ratio of 0,1/4; but this could not be considered as a required influence as in the metallic gold sample.

The expected higher gold leaching efficiency values could not be reached despite high TU and D_{III}S consumptions. The highest leaching efficiency was 67.89 % at the conditions of 38 µm particle size, 2 hours leaching time and room temperature. This situation is due to the fact that the Gümüşhane- Kaletaş gold ore is a refractory ore. It is necessary to remove the As, S and organic carbon in the mineral structure of the ore.

Keywords: Gold, Thiourea, Cyanide, Leaching, Leaching with Thiourea Solutions

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenim süresince yapmış olduğu tüm katkılardan ve sağladığı olanaklardan dolayı danışmanlarım Prof. Dr. Remzi GÜRLER ve her konuda bilgi ve desteğini esirgemeyen Doç. Dr. Necmi GÖNEN'e,

Deneysel çalışmamda metalik altın numunesini toz haline getirmede yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. İbrahim ÇELİKÜREK ve Yrd. Doç. Dr. Bedri BAKSAN'a, cevher deneylerinde yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Uğur SELENGİL'e,

Bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan '200915004' nolu projemize verdiği desteklerden dolayı Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na,

Ayrıca her an yanımda olan, desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşlarım ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
2. ALTIN.....	3
2.1. Altının Tarihçesi	3
2.2. Altının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3. Altının Yer Kabuğunda Bulunuşu.....	5
2.4. Önemli Yatak Tipleri ve Oluşum Süreçleri.....	6
2.4.1. Hidrotermal altın yatakları.....	6
2.4.2. Silika karbonatlı altın yatakları	7
2.4.3. Plaser altın yatakları.....	7
2.4.4. Metamorfik kayalar içindeki altın yatakları.....	7
2.5. Altının Kullanım Alanları.....	8
2.6. Altın Cevheri Yataklarının Oluşumu.....	9
2.6.1. Dünyada altın yatakları, üretimi ve tüketimi.....	10
2.6.2. Türkiyede altın yatakları, üretimi ve tüketimi.....	12
2.7. Cevherlerden Altın Üretim Teknolojisi.....	15
2.7.1. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler.....	17
2.7.1.1. Flotasyon.....	17
2.7.1.2. Özgül ağırlık farkına göre ayırma (Gravitasyon).....	18
2.7.2. Kimyasal Yöntemler.....	18
2.7.2.1. Amalgamasyon.....	19
2.7.2.2. Siyanürleme.....	19

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
3. SİYANÜRLEME YÖNTEMİYLE ALTIN ÜRETİMİ.....	20
3.1. Siyanür ile Özütlemenin Kimyası ve Kinetiği.....	21
3.2. Katıdan Özütleme (Siyanürleme).....	25
3.2.1. Perkolasyon ve yığın liç.....	26
3.2.2. Karıştırmalı tank liç.....	27
3.3. Altının Çözeltiden Kazanılması.....	29
3.3.1. Çinko tozu ile çöktürme.....	29
3.3.2. Aktif karbona soğurma.....	30
3.3.2.1. CIC (Carbon in column).....	30
3.3.2.2. CIP (Carbon in pulp).....	31
3.3.2.3. CIL (Carbon in leach).....	31
3.3.3. İyon değiştirme.....	32
3.3.4. Elektroliz.....	33
3.4. Siyanüre Alternatif Reaktifler.....	33
4. TIYOÜRE İLE ALTIN ÖZÜTLEMESİ.....	35
4.1. Tiyöüre İle Altın Özütleme Kimyası.....	37
4.2. Tiyöürenin Bozunması.....	39
4.3. Tiyöüre İle Altın Özütlemesi Kinetiği.....	39
4.4. Tiyöüre İle Özütlemeye Önemli Parametreler.....	40
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	42
5.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	42
5.2. Deneysel Çalışma Yöntemi ve Numune Hazırlama.....	44
6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	54
6.1. Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Oranının Tiyöüre (TU) Yükseltgenmesine Etkisi.....	54
6.2. Metalik Altın Çözündürülmesinde Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Oranının Etkisi.....	57
6.3. Cevher Tane Boyutunun Özütlemeye Etkisi.....	61

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
6.4. Liç Sıcaklığının Özütlemeye Etkisi.....	62
6.5. Liç Süresinin ve Fe ²⁺ / Fe ³⁺ Molar Oranının Özütlemeye Etkisi.....	64
7. GENEL SONUÇLAR.....	67
EK AÇIKLAMALAR.....	69
A. KUPELASYON YÖNTEMİ, TİYOÜRE VE DEMİR İYONU (Fe ³⁺) TAYİNİ.	69
A.1. Kupelasyon Yöntemi.....	69
A.2. Tiyoure Tayini.....	70
A.3. Demir İyonu (Fe ³⁺) Tayini.....	71
B. TİYOÜRE YÖNTEMİYLE METALİK ALTIN ÖZÜTLEME ÇÖZELTİSİNDE OLUŞAN SARI ÇÖKELEĞİN XRD SONUCU.....	73
C. ALTIN ÖZÜTLEMESİ DENEYLERİNDE KULLANILAN CEVHERİN XRD SONUCU.....	74
D. ALTININ SİYANÜRLEMİY İLE ÖZÜTLENDİĞİ BAZI ÜRETİM TESİSLERİ.....	75
E. GÜMÜŞHANE-KALETAŞ CEVHERİNİN MİNERALojİK ANALİZİ VE ATEŞ ZAYIYATI.....	77
8. KAYNAKLAR DİZİNİ.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. 2004-2005 Yılı Dünya altın rezervi (metal ton) (U.S.Geological Survey, Mineral commodity Summaries, 2006: Küçük, 2007).....	12
2.2. Türkiye'nin önemli altın cevheri yatakları (MTA 2006: Küçük,2007).	14
2.3. 2001-2009 yılları arasında Türkiye'de altın üretim miktarları (Altın Madencileri Derneği, 2008).....	14
2.4. Altın cevheri ve üretim prosesleri (Gönen, 1999).....	16
3.1. Altın üretim şeması (Mudder, et al., 2001).....	22
3.2. pH'a bağlı olarak CN / HCN dengesi (Mudder, et al., 2001).....	24
3.3. Ovacık-Bergama-İzmir-Türkiye işletmesinde tesisin genel görünümü (Küçük, 2007).....	28
3.4. Dünya altın üretiminde altının çözeltiden kazanılması (Yüce, 1995).....	32
4.1. Tiyöüre (http 5, 2010).....	35
5.1. Numune hazırlamada kullanılan, a) Halkalı öğütme cihazı ve b) numune bölücü (sekizleme).....	44
5.2. Altın deneysel çalışma örneklerinin hazırlanması akım şeması.....	45
5.3. Cevher altın deneyleri çalışma örneklerinin hazırlanması akım şeması	47
5.4. Yaş elek analizi sonucu elde edilen numune örnekleri.....	48
5.5. a) Öğütülmemiş cevher ve b) Halkalı öğütme cihazı kullanılarak öğütülmüş cevher	49
5.6. Cevherden altın özütlenmesinde liç deneyi düzeneği.....	50
5.7. Cevherden altın özütlenmesinde liç sonrası süzme düzeneği.....	51
5.8. Liç sıcaklığının altın özütlemesine etkisinin incelenmesinde kullanılan deney düzeneği.....	52
6.1. Farklı Fe^{2+}/ Fe^{3+} molar oranlarında $D_{III}S$ ve TU tüketim hızlarının zamana bağlı değişimi a) TU, b) $D_{III}S$	56

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam)

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
6.2. Metalik altın çözüldürülmesinde, farklı Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranlarında $D_{III}S$ ve TU tüketim hızlarının zamana bağlı değişimi a) TU, b) $D_{III}S$	59
6.3. Farklı Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranlarında metalik altının çözünme oranları.....	60
6.4. Altın özütleme veriminin tane boyutu büyüklüğüne göre değişimi.....	62
6.5. Sıcaklığın altın özütleme verimine etkisi.....	63
6.6. Cevherden altın özütlemesinde farklı Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranlarında altın özütleme verimi.....	66
A.1. Metal + Curuf.....	69
A.2. Kupel potada kurşun uçurulması.....	69
A.3. Kupel fırını.....	69
A.4. Hassas terazi (6 hassasiyetli).....	69
B.1. Tiyöüre yöntemiyle metalik altın özütleme çözeltisinde oluşan sarı çökeleğin XRD sonucu.....	73
C.1. Altın Özütlemesi deneylerinde kullanılan cevherin XRD sonucu.....	74
D.1. Koza altın işletmeleri tesisi (http 1 : Karadağ, 2008).	75
D.2. Newmont Gold Company'e ait Nevada Carlin altın madeni (http 4 , 2008).....	75
D.3. Kışladağ-Eşme-Uşak-Türkiye'de uygulanan yığın liçi işleminde liç alanı uzaktan görüntüsü, Haziran 2006 (Küçük, 2007).....	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Çeşitli bölgelerde altın yataklarına örnekler (Bache1987, Küçük, 2007).....	11
2.2. Türkiye'deki işletilebilir altın yataklarının rezervleri (Şubat 2000 itibariyle) (D.P.T., 2001: Selengil, 2005).....	15
4.1. Tiyöürenin özellikleri (Selengil, 2005).....	36
5.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri.....	43
5.2. Kullanılan cihazlar ve markaları.....	43
5.3. Sentetik altın deney numunesinin kuru elek analizi dağılımı.....	46
5.4. -150µm, -75µm, -38µm'lik deneyselçal ışma örneklerinin yaş elek analizi.....	48
6.1. Fe ²⁺ /Fe ³⁺ molar oranı bağlı olarak tiyöüre yükseltgenme deneylerinin veri ve sonuçları.....	55
6.2. Metalik altın çözündürülmesinde Fe ²⁺ / Fe ³⁺ molar oranının etkisi deneylerinin veri ve sonuçları.....	58
6.3. Cevher tane boyutunun altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları.....	61
6.4. Liç sıcaklığının altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları.....	63
6.5. Liç süresinin altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları.....	65
6.6. Fe ²⁺ eklenmesiyle liç süresinin altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları.....	65
E.1. Gümüşhane Kaletaş cevherinin mineralojik analizi ve ateş zayıyatı.....	77

1. GİRİŞ

Siyanürleme yöntemi, cevherlerden altın üretiminde yaklaşık yüzyılı aşkın bir süredir yaygın olarak kullanılmaktadır. 1970 'li yıllardan itibaren düşük derişimde altın içeren özütleme çözeltilerinin aktif karbona yüzey soğurma (adsorption) ile zenginleştirilmesi temeline dayanan yeni siyanürleme süreçleri geliştirilmiş ve bu yöntemin altın üretimindeki payı % 85 düzeylerine ulaşmıştır (Örgül and Atalay, 2002; Gönen, 1992).

Katı-sıvı özütleme yöntemine dayanan ve cevherin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlı olarak üç farklı şekilde geliştirilen süreçlerden CIP (Carbon In Pulp), uzun süreli karıştırmalı özütlemelerde (özütleme süresi >10 saat) uygulanmakta, özütleme işleminin tamamlanmasından sonra bulamaç (pulp) içine yaklaşık 1-3 mm boyutlu aktif karbon ilave edilerek sıvı fazdaki altın aktif karbonun gözenekli yüzeyinde soğurulmaktadır. CIL (Carbon In Leach) süreci ise karıştırmalı özütleme işleminin yaklaşık 10 saatten daha kısa sürelerde tamamlanması ya da cevherlerde bulunabilecek humuslu organik maddeler ile kil minerallerinin etkisiyle sıvı fazdaki altının zamanla artık katı faz yüzeyine geri soğurulması durumlarında uygulanmaktadır. Bu süreçte, aktif karbon özütleme sırasında sisteme verilerek çözünme ve yüzey soğurma eş zamanlı olarak aynı karıştırma tankında gerçekleştirildiğinden ekonomik açıdan tasarruf da sağlanmaktadır. CIC (Carbon In Column or Carbon In Clear Solution) süreci, örneğin yığın özütlemelerde olduğu gibi, katı artık ve özütleme çözeltilerinin ayrı ayrı elde edilebildiği durumda kullanılmakta, özütleme çözeltisi, içinde aktif karbon bulunan yüzey soğurma kolonlarından geçirilerek içerdiği altın aktif karbon tarafından tutulmaktadır. Bu süreçlerin son aşamasını, altın yüklü aktif karbonların uygun bir sulu çözelti ile geri soğurulması (desorption) oluşturmakta ve geri soğurma sonucunda başlangıçtaki özütleme çözeltilerinin altın derişiminin yaklaşık 1000 kat zenginleşmesi sağlanabilmektedir (Bayraktar, 1995; Tümer, 1993; Selengil, 2005).

Teknolojik ve ekonomik olarak özellikle düşük tenörlü ve küçük tane boyutlu altın içeren kuvarslı epitermal cevherlerden altın üretimi için günümüzde tek seçenek olan siyanürleme yönteminin en önemli sakıncası, gerekli önlemlerin alınmaması durumunda siyanürlü katı-sıvı özütleme artıklarının neden olabileceği zararlı çevresel etkilerdir (Tükel, et al., 1996; Smith and Mudder, 1991; Gönen, et al., 2004).

Son yıllarda tüm Dünya'da artan çevre duyarlılığı da dikkate alınarak tiyoüre, tiyosülfat, klor, asit ve bakteriyel özütleme gibi siyanürlemeye alternatif olabilecek yeni yöntem ve süreçlerin geliştirilmesi konusunda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Ancak, henüz hiçbir endüstriyel boyutta genel uygulanabilirlik kazanamamıştır (Selengil, 2005).

2. ALTIN

Altın, insanlığın kıymetli metalleri tanıyıp kullanmaya başladığından itibaren çeşitli uygarlıkların doğmasında ve devrini tamamlamasında etkili bir güç kaynağı ve en önemli metal olma özelliğini korumaktadır (Önal ve Yüce, 1998).

Altın, ortalama 35 km. kalınlığa sahip yer kabuğunda en az bulunan elementlerden biridir. Yer kabuğunda ortalama 0,0048 g/ton (4,8 ppb) düzeyinde bulunmaktadır. Altın okyanus sularında litrede 0,002 mg düzeyindedir (Küçük, 2007, Selengil, 2005).

2.1. Altının Tarihçesi

Anadolu'da binlerce yıl önce üretildiği bilinen altın, çok eski çağlardan bu yana sahip olduğu temel işlevleriyle en gözde metallerden birisi olmuştur. Altının bu önemli işlevlerini, ziynet eşyası olarak kullanımı, servet biriktirme ve mübadele aracı oluşu yanında kolay işlenebilme özelliği, dayanıklılığı ve pek çok endüstri dalında yaygın kullanımı teşkil etmektedir.

Tarihte bilinen kayıtlara göre Mısır hükümdarları zamanında M.Ö. 3200 yıllarında altın darphanelerde eşit boyda çubuklar halinde çekilerek para olarak kullanılmıştır. Altın, M.Ö.100 yılına kadar dere yataklarından ilkel yöntemlerle elde edilmiştir. Amalgamasyon yönteminin bulunmasıyla altın üretiminde önemli bir aşama kaydedilmiş; 1783 yılında İsveç'te Scheele'nin siyanür çözeltisinin altını çözdüğünü keşfetmesinden sonra altın üretiminde çok önemli bir dönem başlamıştır. Altının siyanürle üretilmesi endüstriyel anlamda ilk kez 1889'da Yeni Zelanda'da ki Crown Mine'da gerçekleştirilmiştir (Avşaroğlu, 2004).

Osmanlılar dönemi boyunca işletilen altın-gümüş madenleri hazine için zenginlik kaynağı olmuştur. Cumhuriyetimizin ilk yıllarında, madenler sanayileşmenin ana unsuru olarak görülmüş ve işletilmeleri doğrultusunda ciddi girişimler gerçekleştirilmiştir.

1914 yılında I. Dünya Savaşı'nın başlamasıyla birlikte durdurulan Çanakkale-Kartaldağı-Astyra madeni Anadolu'da işletilen son altın madenidir (DPT, 2001; Selengil, 2005). Aslında bu eski maden yatakları günümüzde altın arama çalışmalarına kılavuzluk yapmaktadır. Jeolojik yapısı ile Türkiye'de ekonomik olarak işletilebilecek altın, gümüş yataklarının olabileceği olasılığı, yeni verilerin eklenmesi ile kuvvetlenmiştir. Cumhuriyet döneminde, 1933 'te kurulan ilk madencilik kurumu Altın Arama ve İşletme İdaresi'dir (D.P.T., 2001; Yüce, 1995; Selengil, 2005).

2.2. Altının Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

Altın metalik bir element olup, adı Latince parlayan şafak anlamındaki "Aurum" kelimesinden gelmektedir. Kimyasal sembolü Au'dur. Bir kütle halindeyken parlak-sarı renkli bir metaldir (Esen, 2010). Doğada doğal olarak bulunan altın, parlaklığıyla ve rengiyle, cilalı taş devrinde kayalardaki çatlaklarda bulunan bakır gibi, alüvyonlar içindeki altın en tanınan metal olmuştur ve bu özellikleriyle insanoğlunun dikkatini çeken ilk metaller arasında yer almıştır (Özenbaş, 1993; Küçük, 2007).

Altın simgesi; Au, atom numarası; 79, atom ağırlığı; 196,967, özgül ağırlığı; 19,3 g/cm³ (20°C 'de), ergime sıcaklığı 1063°C, kaynama sıcaklığı 2970°C olan, yüzey merkezli kübik kristal yapıya sahip, kendine has parlak sarı renkli, yumuşak ve çok kolay şekil alabilen, oldukça ağır bir metaldir. Altın, gümüş ve bakır ile birlikte periyodik çizelgenin IB grubunda yer almaktadır.

Doğada oldukça az ama neredeyse katışıksız halde bulunan altını yer kabuğundaki ortalama derişimi 0,0048 g/ton'dur. Altın derişiminin 1 g/ton'a ulaştığı yerler günümüzde "altın rezervi" olarak tanımlanmaktadır (Selengil 2005).

Sülfürik asit, hidroflorik asit, fosforik asit, çok yüksek konsantrasyonlar hariç halojeniz nitrik asit ve pratikte tüm organik asitlerin seyreltik ya da derişik çözeltileri kaynama sıcaklığında olsalar dahi altına etki edememektedirler.

Hidrohalojenik asit, nitrik asit, hidrojen peroksit ve kromik asit, serbest halojen gibi bir oksidan ile birleştirildiği takdirde elde edilen çözelti içinde altın çözünür (Esen, 2010).

Altının analizi, altının ilk bulunduğu duruma bağlı olarak üç şekilde yapılır. Filiz ve cevherlerde "ateş analizi"; metalurjik alaşımlarda "kupelasyon" yöntemleri kullanılır. Çözeltilerde ise organik çözücülerle özütleme yöntemleri kullanılarak ICP (İndüktif Eşleşmiş Plazma) ya da AAS (Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi) 'de altın analizi yapılmaktadır. Bu analiz yöntemleri, aslında birbirlerini tamamlayıcı özellikler taşır (Selengil, 2005).

2.3. Altının Yer Kabuğunda Bulunuşu

Altın yerküremizin litosferinin yapısında en az bulunan elementlerdendir. Diğer elementlerde olduğu gibi altın litosferin belirli yerlerinde toplanıp altın yataklarını oluşturarak metal yoğunlaşması bulunur. Bu metal yoğunlaşmasının olduğu yerlerde altın mineralleşmeleri görülür. Doğada bulunuş çokluğuna göre önemli altın mineralleri özellikleri ile aşağıda sıralanmıştır (Çilingir, 1996; Esen, 2010).

- **Nabit Altın (Au) :** Genelde az miktarda gümüş içerir. Bazen tel halinde, lifsel plaka ve pul pul olarak kuvars damarları içinde benekler halinde, nadiren oktader kristaller halinde bulunur. Dövülerek tel ve levha haline getirilebilir. Sertliği (Mohs) 2,5-3; özgül ağırlığı 15-19gr/cm³ arasında değişmektedir.

- **Elektrum (Au,Ag)** : Ortalama %34-35 Ag içeren bir altın-gümüş izomorfudur. Kübik sistemde sarı yada gümüş beyazı renklerinde olabilir. Sertliği 2-3, özgül ağırlığı 12-15gr/cm³ arasındadır.
- **Kalaverit (AuTe₂)** : %43,2 Au, %56,4 Te bileşiminde monoklinik sistemde kristallenmiştir. Pirinç sarıdan, gümüş beyazına değişen renklerde; 2,5-3 sertliğe ve 9,1-9,4 gr/cm³ özgül ağırlığa sahiptir.
- **Krennerit [(Au,Ag)Te₂]** : %32,99 Au, %7,22 Ag ve %59,79 Te içerir. Ortorombik sistemde kristallenen mineralin sertliği 2,5; özgül ağırlığı 8,62gr/cm³tür.
- **Silvanit [(Au,Ag)Te₄]** : %24,19 Au, %13,22 Ag ve %65,59 Te bileşimindedir. Monoklinik sistemde gümüşü beyaz renktedir. Özgül ağırlığı; 8,07-8,24 g/cm³,tür.
- **Petzit (AuAg₃Te₂)** : %25,5 Au, %42 Ag, ve %32,5 Te bileşimindedir. Kübik sistemde kurşuni griden çelik grisine değişen renklerde izlenir. Özgül ağırlığı 9,1gr/cm³tür (Karaca, 2004; Selengil,2005; Çilingir,1996).

2.4. Önemli Yatak Tipleri ve Oluşum Süreçleri

Altın yataklarını başlıca dört gruba ayırabiliriz. Bunlar 1. Hidrotermal altın yatakları 2. Silika karbonatlı altın yatakları 3. Plaser tipi altın yatakları 4. Metamorfik kayalar içindeki altın yatakları (Karaca, 2004).

2.4.1. Hidrotermal altın yatakları

Hidrotermal altın yataklarının çoğu, granitik ve alkali granitik bileşimli plütonik, subvolkanik ve volkanik kayalardır. Oluşum sıcaklıkları bakımından çoğunlukla

düşük sıcaklıklarda (<200°C) oluşmuş epitermal yataklardır. Bu tip yataklar, bileşimleri bakımından da altınlı kuvarslı oluşumlar, altınlı sülfütlü kuvarslı oluşumlar, altınlı gümüşlü kuvarslı oluşumlar gibi değişik isimler altında gruplanabilirler (Karaca,2004).

2.4.2. Silika karbonatlı altın yatakları

Bu kayaçlar içinde yer yer silis türevleri (amorf silis, kriptokristalin, siderit, dolomit gibi) hakim bileşenler durumundadır. Sert sarı renkli toprağimsi bir görünüme sahiptirler. Oluşum süreçleri ve altının burada nasıl zenginleştiği şu anda bile tam olarak anlaşılmamaktadır.

2.4.3. Plaser tipi altın yatakları

Kayaçlar ve cevherleşmeler içinde nabit halde (altın ve diğer bazı elementlerin birlikte bulunma hali) veya tellürlü ve sülfürlü mineraller bulunan altın tanecikleri, yüzeysel bozunma sırasında nabit altın, altın tanecikleri halinde serbestleşir. Altın kimyasal bozunma ve fiziksel parçalanmaya dayanıklı bir soy metal olması ve yüksek yoğunluğu nedeniyle plaser yatakların en yaygın bileşenlerindedir. Plaser tipi altın yatakları işletilmeleri ve zenginleştirilmeleri kolay olduğundan üretimde önemli paya sahiptirler.

2.4.4. Metamorfik kayaçlar içindeki altın yatakları

Metamorfik kayaçlar içinde değişik zamanlarda değişik süreçlerde oluşmuş altın yatakları gözlenebilmektedir. Bunların en önemliler metamorfizma geçirmiş altınlı konglomeralar içindeki yataklardır. Ancak metamorfik kayaçlar içinde, küçük boyutlu olmalarına karşın arsenopirit damarlarına bağlı hidrotermal altın yataklarının sayısı da az değildir. Au içeriği 8-20ppm (ortalama 10 ppm) kadardır (Karaca, 2004).

2.5. Altının Kullanım Alanları

Altının ilk çağlarda üretim biçimi ve kullanım alanına baktığımızda, insanların doğal gereksinimleri olan eşyaların yapımında kullanılmıştır. Bu konuda yapılan birçok tarihi kazı bunu ortaya koymaktadır. Altının parlak renkli oluşu, doğal olarak gümüş ve bakırla bir arada olan alaşımlarının çeşitli renkliliği ve teknik özellikleri altına ilgiyi artırmıştır (Küçük, 2007).

Korozyona karşı direncinden, açık doğa koşullarında kararmamış olmasından zamanla süs eşyalarının ve takıların yapımında kullanılmaya başlamıştır. Bu özellikleri altının değerini sürekli korumasına neden olduğundan daha sonra para ve madalya yapımında da kullanılmaya başlanmıştır (Küçük, 2007).

Tıpta, ilaç sanayisinde ve diş hekimliğinde de sıkça kullanılmaktadır. Örneğin tıpta kanser ve diğer bazı hastalıkların tedavisinde koloidal altın süspansiyonu kullanılır. Diş hekimliği ve tıpta kullanılan altın, saf halde ya da alaşım halinde kullanılır. Alerji yapmaması, leke tutmaması, kararmaması, Ag, Cu, Pt, Pd ile alaşımlarının mekanik özelliklerinin iyi olması, soy olmaları, orta seviyedeki ergime sıcaklığı ve uygun yaslanma direnci nedeniyle diş hekimliğinde kullanılmaktadır (Selengil, 2005).

1989 rakamlarına göre dünya altın stokları 80 000 ton olduğu varsayılmaktadır. Sonrasında üretilen altın ile oransal olarak ele alınıp birleştirildiğinde dünyada yaklaşık olarak altın stoklarının 100 000 ton dolayında olması beklenir. Bunun resmi rakamlara göre %30 merkez bankalarında stoklanırken, bir kısmı dolaşım halindedir. Dolaşım halinde olan altının bir kısmı da kuyumculuk alanında külçe ya da işlenmiş kuyumcu altını (bilezik, küpe, vs) olarak alınıp satılmaktadır (Küçük, 2007).

2.6. Altın Cevheri Yataklarının Oluşumu

Altın doğada cevher oluşumları içerisinde bulunmaktadır. Çeşitli hidrotermal ve jeotermal olaylar altının yer kabuğunda cevherleşmesini sağlamıştır. Elementlerin çoğu gibi altın da, az miktarda da olsa bütün kayaçların yapısında, genellikle başka elementlerle kimyasal bileşikler oluşturmaksızın, yalın halde bulunur. Yalnız tellürlerle, bazen de selenyum ve bizmutla birleşmiş olabilir. Cevher sayılabilecek ölçüde altın içeren büyük kayaç kütlelerine çok ender rastlanır. Bu kayaçların dışında, anlamlı miktarda altın içeren başlıca iki tür oluşum vardır: Altının kuvars ve pirit ile bir arada bulunduğu hidrotermal damarlar ve altınlı kayaçların ufalanmasıyla oluşan, katılaşmış ya da katılaşmamış haldeki alüvyonlu çökellerdir.

Zengin altın damarlarının nasıl oluştuğu tam olarak bilinmemekle birlikte, altının öteki minerallerle birlikte Yer'in derinliklerinden üst katmanlara doğru, yarı katı çözeltiler halinde taşındığı ve sonradan bu katmanlarda çökeldiği sanılmaktadır.

Kayaçların yapısındaki altın genellikle gözle seçilemeyen dağınık tanecikler, bazen gözle görülebilecek büyüklükte pullar çok ender olarak da damar ya da kütleler halinde bulunur. En önemli altın cevherleri, bileşiminde yüzde 40 oranında altın bulunan ve kırmızımsı sarı renkte bir altın-tellür bileşiği olan kalaverit ile yüzde 28'den fazla altın içeren ve çelik grisi renginde bir altın- gümüş bileşiği olan silvanittir.

1B grubu elementi olan altın jeokimyasal özellikleri açısından gümüş (Ag) ve bakır'a (Cu) benzer özellikler gösterir. Altını çözme özelliğine sahip olan çözeltiler uygun basınç ve sıcaklığa erişince yer kabuğundaki altını çözerek bünyelerine alır taşırlar. Hidrotermal çözeltiler derinden yukarılara doğru çıktıkça sıcaklık, basınç ve pH değişimleri nedeni ile oksidasyon güçleri de azalmakta ve redükleyici ortamlara göç etmelerinde, taşıdıkları altın kayaçların içinde ya da yüzeyinde çökelmektedir (Küçük, 2007).

Altın hidrotermal yataklarda Hg, Bi, Sb, As, Se, Te, Cu ve Ag ile manyetik yataklarda ise sadece platin grubu elementleri (Ru, Rh, Pd, Os, İr, Pt) ile bulunur. Altının yeryüzüne yakın 0-500 metre derinliklerde, dolayısıyla hidrotermal su sıcaklığının 250°C'nin altında olduğu evrede büyük ve zengin yataklar oluşabileceğini göstermiştir (Küçük, 2007).

Dünyadaki jeotermal aktiviteler sonucu hidrotermal su yatakları (birkaç milyon yıl önce aktivitesi biten ve günümüzde aktivitesini sürdürenler dahil) ülkemizle ilişkilendirildiğinde benzerlik göstermektedir.

1. Ülkemizde tersiyer yaşlı volkanik fonksiyonların yaygın olması
2. Aktif jeotermal sistemlerin birçok yörede bulunması
3. Hidrotermal Sb, Hg, Pb, Zn, ve Cu yataklarının varlığı

altın için uygun jeolojik verilerdir. Ülkemizde tespit edilen altın yatakları bunu doğrulamaktadır (Küçük, 2007).

2.6.1. Dünyada Altın Yatakları, Üretimi ve Tüketimi

Yukarıda oluşumu açıklanan, altın yatakları jeolojik olarak oluşma biçimine göre detaylı isimlendirilmektedir. Ancak temel olarak altın yataklarını 4 temel başlık altında değerlendirilmektedir.

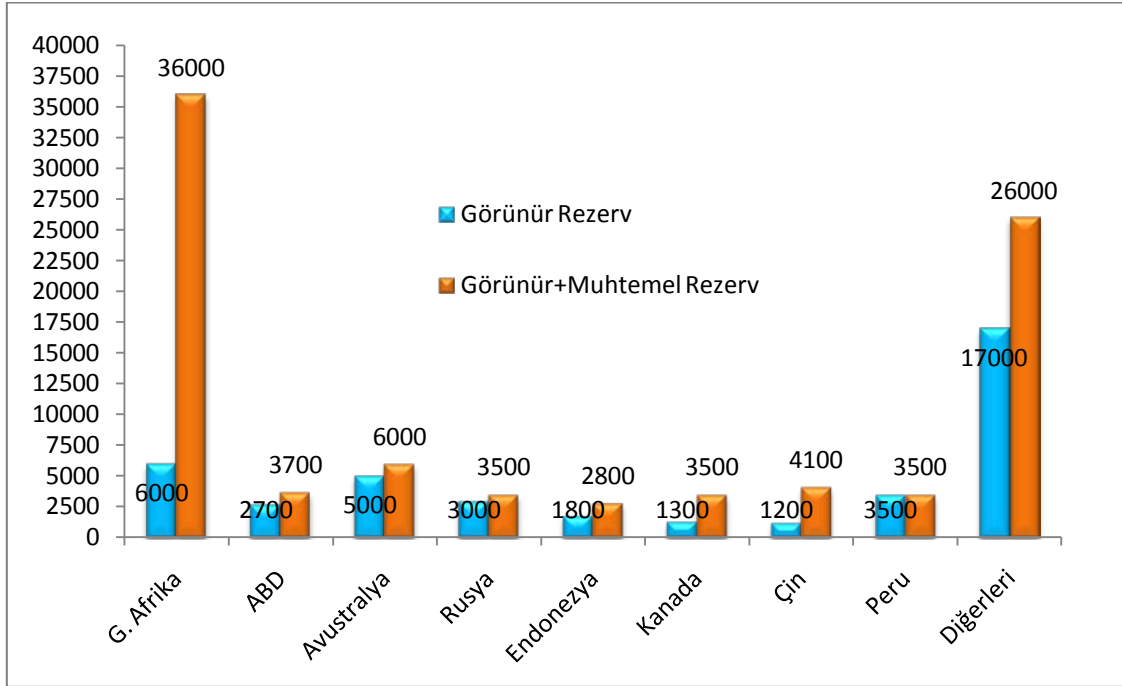
- ❖ Makaslama bölgelerinde yer alan yüksek sıcaklıkta oluşmuş (mezotermal) altınlı kuvars damarları.
- ❖ Jeotermal sistemlerle ilgili düşük sıcaklıkta oluşmuş (epitermal) altın yatakları
- ❖ Bünyesinde altın da bulunduran, magmatik etkinlikle doğrudan ilişkili masif sülfid profiri bakır ve skarn yatakları.
- ❖ Birincil cevherleşmelerden türemiş plaserler (Oygür,1987: Küçük, 2007).

Çizelge 2.1.'de dünyanın çeşitli bölgelerinde söz konusu olan altın cevherleşmesinin örnekleri yer almaktadır. Son yıllarda daha çok işletme teknolojisinin seçimi, altın işletilmecilerini epitermal yataklara yöneltmiştir.

Çizelge 2.1. Çeşitli bölgelerde altın yataklarına örnekler (Bache1987, Küçük, 2007)

Yatak Cinsi	Mezotermal	Epitermal	Magmatik	Plaser	Kompleks
Bulunduğu Bölge	A.B.D.	Okyanusya	Okyanusya	Avusturalya	A.B.D.
	Afrika	A.B.D.	A.B.D.	G. Amerika	Kanada
	Avusturalya	L. Amerika	L. Amerika		Asya
	Kanada	Asya	Asya		
	Asya				
	Avrupa				

Dünya işlenebilir altın rezervi için kullanılan rakam 40-50 bin ton olarak yaygın kaynaklarda yer almaktadır. 2005 yılı verilerine göre belirlenmiş önemli altın rezervi miktarları Şekil 2.1' de yer almaktadır.



Şekil 2.1. 2004-2005 Yılı Dünya altın rezervi (metal ton) (U.S.Geological Survey, Mineral commodity Summaries, 2006; Küçük, 2007).

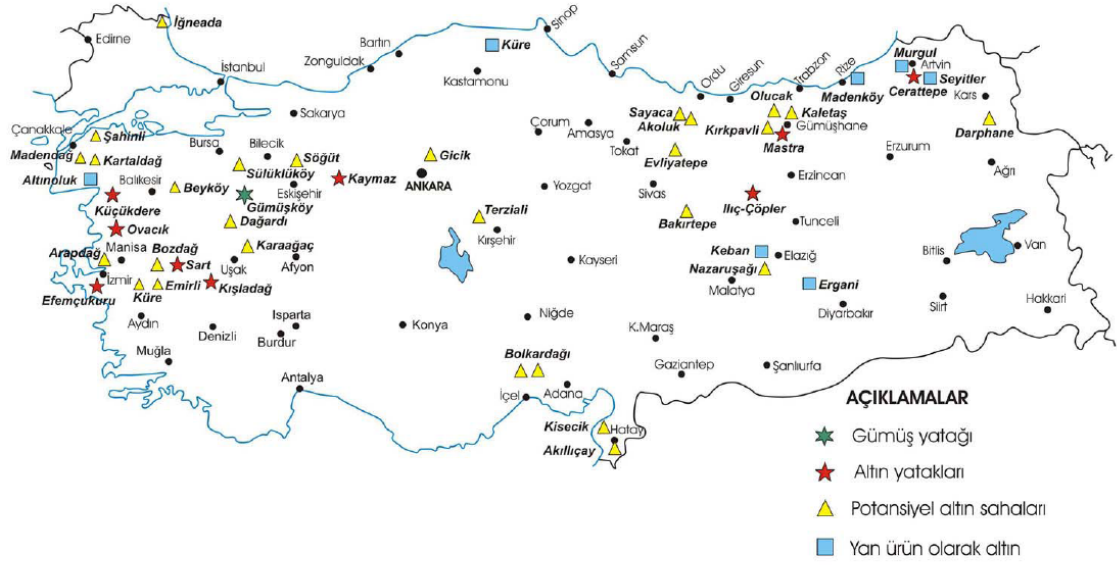
1970'lerden beri yapılan altın madeni ve üretimi araştırmalarının yoğunlaşmasıyla, düşük tenörlü ama daha büyük rezervli altın madenlerine ulaşılmıştır. Bu tarihten sonra, düşük tenörlü ve büyük rezervli madenlerin bulunduğu ABD, Filipinler, Avustralya ve Çin gibi ülkelerde altın üretimi artmıştır. Dünyada halen üretim yapılan madenlerde altın içeriği 2-15 g/ton arasında değişmektedir (Selengil, 2005).

2.6.2. Türkiye'de Altın Cevheri Yatakları, Üretimi ve Tüketimi

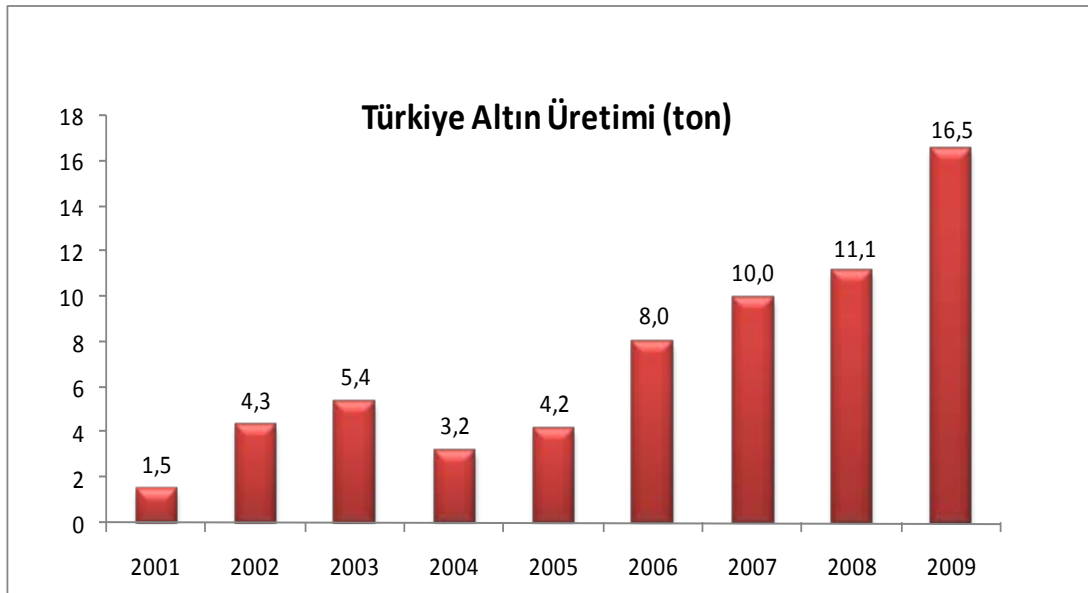
M.T.A.'nın ortaya koyduğu verilere göre, Türkiye'nin jeolojisi altın cevherleşmesine çok elverişlidir. Özellikle ülkemiz, yeni üretim teknolojilerinin geliştirilmesi sonucu ekonomik kaynaklar haline dönüşen tonda birkaç gram altın içeren düşük tenörlü (epitermal) altın yatakları bakımından ümit vericidir.

Yerli ve yabancı yatırımcıların ülkemizde altın madenciliğine büyük ilgisinin nedeni de budur. Ülkemizdeki gerçek altın potansiyelinin ne kadar olduğu konusu biraz tartışmalı olsa da, rezerv konusunda hemen hemen görüş birliği sağlanmış durumdadır. Bir araştırma sonucuna göre tahmini altın potansiyelimizin 6500 ton kadar çıkabileceği hesaplanmıştır (DPT, 2001: Selengil, 2005). Sözü edilen 6500 ton altın, ülkemizin jeolojisinden hareketle beklenen henüz keşfedilmemiş altın potansiyeli olup, yeterli arama çalışmalarıyla ortaya konulmuş ve ekonomik olarak işletilebileceği kanıtlanmış altın rezervi değildir. Yeterince arama yapılırsa ülkemizdeki benzer jeolojik ortamlarda da ABD, Kanada gibi yoğun olarak aranmış bölgelerdeki bilinen altın varlığı kadar bir altın potansiyelinin var olabileceği varsayımına ya da beklentisine dayanmaktadır. Böyle varsayım ve beklentilere dayalı bölgesel kaynak tahminleri, arama çalışmalarının planlanması için gerekli ve yeterli olmasına karşın, üretim planlaması ve altın madenciliğinin gelir tahminleri için yeterli güvenilirlikte veri olarak kabul edilememektedir. Çünkü üretim planlaması ortaya konulmuş ve ekonomik olduğu kanıtlanmış kaynaklara (rezervlere) göre yapılabilir (Selengil, 2005).

Altın madenciliği yapmakta olan şirketlerin kendi rakamlarının ve yayımlanmış çeşitli verilerin yorumlanmasına göre Türkiye'nin bilinen ve envanteri yapılmış toplam altın rezervi 575 ton (MTA'ya göre 338 ton)'dur (DPT, 2001: Selengil, 2005). İşletilebilir altın yatakların toplam altın rezervi yaklaşık 240 ton'dur ve aramaların sürdürülmesi halinde, gerek bilinen yataklarda bulunacak ek kaynaklar ve gerekse keşfedilecek yeni yataklarla çok daha artabilir. Arama çalışmaları süren yataklar ve bilinenler Ege ve Doğu Karadeniz bölgelerinde belirgin biçimde yoğunlaşmaktadır (DPT, 2001: Selengil, 2005)



Şekil 2.2 Türkiye'nin önemli altın cevheri yatakları (M.T.A. 2006: Küçük,2007).



Şekil 2.3. 2001-2009 yılları arasında Türkiye'de altın üretim miktarları (Altın Madencileri Derneği, 2008).

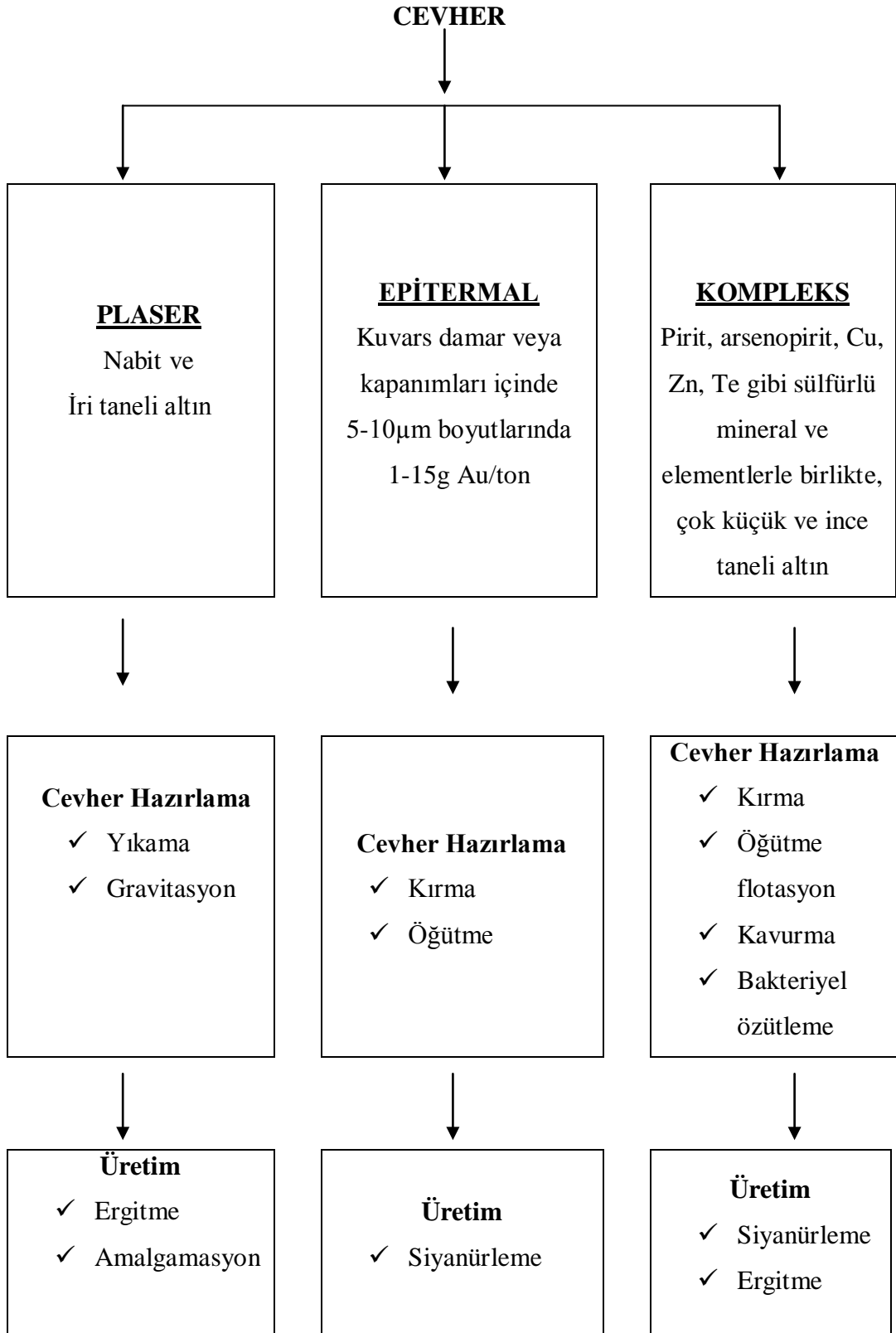
Çizelge 2.2. Türkiye'deki işletilebilir altın yataklarının rezervleri (Şubat 2000 itibariyle)
(D.P.T., 2001: Selengil, 2005)

YATAK	TENÖR (g/ton)	REZERV (ton)	ALTIN (ton)
İzmir-Bergama-Ovacık	9	2 980 000	26,82
İzmir-Seferihisar-Efemçukuru	12,65	2 500 000	31,62
Uşak-Eşme-Kışladağ	1,43	74 000 000	105,8
Balıkesir-havran-Küçükdere	6,43	1 410 000	9,07
Eskişehir-Sivrihisar-Kaymaz	6,04	974 000	5,88
Gümüşhane-Mescitli-Mastra	12	1 000 000	12
Çanakkale-Kirazlı-Akbaba	1,25	8 000 000	10
Artvin-Cerattepe	4	8 200 000	32,8
	1,2	3 900 000	4,68
GENEL TOPLAM			238,67

2.7. Cevherlerden Altın Üretim Teknolojisi

Altın üretim teknolojisi, fiziksel-fizikokimyasal, kimyasal yöntemlere göre gerçekleştirilmekte olup genellikle bu iki yöntem birlikte uygulanmaktadır (Gönen, 1992). Uygulanacak yöntemi, cevherin oluşum koşulları, türü, tenörü ve cevherdeki altın tane iriliğinden oluşan dört önemli parametre belirlemektedir (Karaca, 2004). Şekil 2.4'de altın cevher türlerine göre üretim prosesleri gösterilmiştir.

Kompleks ve bazı kuvarslı epitermal cevherlerde olduğu gibi, altının diğer minerallerin kafes yapılarına dağılmış olarak veya kuvars kapanımları içinde ve 30-40 mikron 'dan çok daha küçük tane iriliğinde (5-10 μm) bulunduğu cevherlere uygulanan kimyasal yöntemlerde, cevherdeki altının uygun bir çözücü ile sıvı faza geçirilerek hidrometalurjik proseslerle kazanılması esas alınmaktadır.



Şekil 2.4. Altın cevheri ve üretim prosesleri (Gönen, 1999).

Pirit ve arsenopiritli kompleks cevherler dışında, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerin yetersiz kaldığı düşük tenörlü ve çok ince taneli tüm altın cevherlerinin ekonomik koşullarda değerlendirilmesini mümkün kılan siyanürleme yöntemi, günümüzde tek seçenek olarak uygulanmaktadır. Pirit ve arsenopiritli altın cevherlerinin flotasyon ile zenginleştirilip kavrulduktan sonra siyanürlenmesi, siyanür tüketimini azaltmaktadır. Çözelti faza alınan altın, doğrudan çöktürme veya aktif karbona soğurma, geri sıyırma ve elektroliz işlemlerinden oluşan hidrometalurjik proseslerle elde edilmektedir (Çilingir, 1996).

2.7.1. Fiziksel ve fizikokimyasal yöntemler

Öğütme, yıkama, gravitasyon ve flotasyon gibi cevher zenginleştirme proseslerinin olumlu sonuç verdiği plaser veya 30–40µm'dan daha iri tane boyutlarındaki altın içeren ve öğütlemeyle altının serbestleştirilebildiği cevherlere uygulanmaktadır.

2.7.1.1. Flotasyon

Flotasyon, altının sülfürlü mineraller ile birlikte bulunması halinde, daha sonra amalgamlaştırma veya kavurmayı takiben siyanürleme uygulaması için, bulk konsantre kazanımına (ön zenginleştirme) yönelik olarak uygulanmaktadır.

Flotasyon konsantreleri genellikle küçük boyutlu serbest altın sülfürlü minerallerinin bünyesinde kapanımlar halinde altın içermektedir. Eğer konsantre daha çok serbest altın içeriyorsa, amalgamlaştırma veya doğrudan siyanürleme uygulanmakta, altının sülfürler bünyesinde olması halinde ise siyanür liçine uygun hale getirilmek üzere kavurma işlemi yapılmaktadır. Doğrudan siyanür liçi ile ancak %70 civarında altın kazanımı mümkün olan Kalgoorlie (Avustralya) işletmesinde, flotasyon sonrasında kavurma ve siyanür liçi ile verimin %90 üzerine çıkarıldığı uygulama örnek olarak verilebilir (Karaca, 2004).

2.7.1.2. Özgül ağırlık farkına göre ayırma (Gravitasyon)

İri boyutlu ve serbest halde bulunan altını kazanmak için, bir veya birden fazla özgül ağırlık farkına göre ayırma kademelerini içeren yöntemler kullanılmaktadır. Bu yöntem genellikle ön zenginleştirme, bazen de nihai ürün kazanımı amacıyla uygulanmaktadır.

2.7.2. Kimyasal Yöntemler

Kompleks ve bazı kuvarslı epitermal cevherlerde olduğu gibi, altının diğer minerallerin kafes yapılarına dağılmış olarak veya kuvars kapanımları içinde 30–40µm'den daha küçük tane iriliğinde (5-10µm) bulunduğu cevherlere uygulanan kimyasal yöntemlerde, cevherdeki altının uygun bir çözücü ile sıvı faza özütlenerek hidrometalurjik proseslerle kazanılması esasına dayanmaktadır.

Cevherdeki altının özütlenmesini mümkün kılan, amalgamasyon, siyanürleme, bakteri liçi, tiyoüre ve asit liçi gibi kimyasal yöntemlerden yalnız amalgamasyon ve siyanürleme tarihsel süreç içinde ve günümüzde endüstriyel boyutlu uygulama alanına girebilmiştir.

Son yıllarda geliştirilen tiyoüre (NH₂-CS-NH₂) liçinin özütleme kinetiğinin siyanürlemeye oranla daha hızlı olduğu ve tiyoürenin siyanüre göre daha az zararlı oluşu gibi üstünlüklerinin bulunduğu kabul edilmektedir. Ancak çok sayıda metal ile kompleks oluşturması ve kolay oksitlenmesi nedeniyle bozunmasının maliyeti artırdığı belirtilmektedir.

Cevherdeki altının kral suyunda (hacimce 3 HCl+1 HNO₃) çözündürülerek sıvı faza özütlenmesinin gereksinimi endüstriyel boyutlu uygulamayı mümkün kılmaktadır. Kral suyu, altın dışında çok sayıda safsızlığında çözünmesine neden olmakta ve korozyon dayanıklı özel donanım koşulları gerektirmektedir (Gonen, 1992).

2.7.2.1. Amalgamasyon

Tarihsel süreçte bilinen en eski yöntemlerdendir. Altının, civa ile $AuHg_2$ gibi bileşikler yaparak özütlenmesini esas alan bu yöntemin uygulanabilirliği, pulptaki altının yüzey verebilecek irilikte olmasını ve amalgamasyonu olumsuz yönde etkileyen arsenik, antimuan, bizmut ve diğer sülfürlü minerallerin ortamda bulunmamasını gerektirmektedir. Günümüzde, alternatif olarak siyanürleme yönteminin geliştirilmesi ve civa ile çalışmanın çok daha özel koşullar gerektirmesi gibi nedenlerle önemini kaybetmiştir (Gonen, 1992).

2.7.2.2. Siyanürleme

Liç proseslerinin ilk uygulamaları sülfürlü bakır cevherleri ile başlamış ve teknik olarak ilk liç reaktif siyanür olmuştur. 1700'lü yıllarda İspanya Rio Tinto'da bakır cevherlerine sülfirik asit ile ilk yıgın liçi, 1870'li yıllarda ise ilk siyanür liçi uygulanmıştır. 1926'da 'Inspiration Consolidated Copper Co.' tarafından 6800 ton/gün kapasiteli bakır sülfirik asit liçi, 1956'da sülfürlü cevherler için Sherrit Gordon prosesi ve 1980'li yıllarda Cominco tarafından basınç altında otoklav liç gibi önemli uygulamalar modern liç teknolojisinin gelişmesine olanak sağlamıştır (Yüce, 1997).

Siyanürleme prosesinde tepkimenin ilk tanımlaması Elsner tarafından 1864'de yapılmıştır ve benzer şekilde Bodloaender tarafından önerilen diğer bir tepkimeden farkı yoktur. Alkali siyanür çözeltisindeki altın çözünürlüğü anodik bir tepkimedir ve $Au(CN)_2^-$ kompleksi oluşturacak şekilde çözünür (Gönen, 2003).

Üçüncü bölümde 'Siyanürleme Yöntemiyle Altın Üretimi' başlıklı kısımda bu proses detaylı olarak açıklanmıştır.

3. SİYANÜRLEME YÖNTEMİYLE ALTIN ÜRETİMİ

Sulu çözelti ortamlarından yararlanılarak, hammaddelerden kimyasal yolla metal üretimi ve saflaştırması esasına dayanan metalurji dalına hidrometalurji denir (Gönen, 2009). Siyanür, sulu ortamda altını çözebilen çok az sayıdaki kimyasaldan birisidir ve oldukça düşük maliyetlerde kolayca bulunabilen sıradan bir sanayi kimyasalıdır. Gerek teknik gerek ekonomik nedenlerle siyanür, cevherden altının elde edilmesinde tercihi zorunlu olan kimyasaldır. 1887 yılından beri cevherden altın üretiminde tüm dünyada genellikle %0,01 ila %0,05 siyanür içeren (milyonda 100 ilâ 500 kısım) sodyum siyanürün çok seyreltik çözeltileri kullanılmaktadır (Mudder, et al., 2001).

Siyanür, karbon ve azot ihtiva eden bir grup kimyasal maddeye verilen genel bir isimdir. Siyanür bileşikleri hem doğal olarak bulunan hem de insanlar tarafından üretilen (antropojenik) kimyasallardan oluşur. Eklem bacaklılar, böcekler, bakteriler, yosunlar, mantarlar ve daha üst yapıdaki bitkilerin çeşitli türleri dahil siyanürün iki binden fazla doğal kaynağı bulunmaktadır (İpekoğlu and Craddock, 1992). Gaz halindeki hidrojen siyanür ile katı haldeki sodyum ve potasyum siyanür insanlar tarafından üretilen siyanürün başlıca biçimleridir. Kendine özgü özellikleri nedeniyle siyanür, metal parçalar ile plastikler, sentetik kumaşlar, gübreler, bitki zararlıları için ilaçlar, boyalar ve ilaçlar gibi çok sayıdaki genel organik ürünlerin imalinde kullanılır. Siyanür, karbon ve azot gibi yaygın elementlerden oluşması ve diğer maddelerle kolayca reaksiyona girmesi nedeniyle kimya sanayisinin temel yapı taşlarından birisini oluşturur (Mudder, et al., 2001).

Siyanür metallerle sağlam bir bağ yapan az sayıdaki anyondan biri olduğundan dolayı kimyasal olarak dirençli soy ve yarı soy metallerin (altın, gümüş, platin v.s.) saf olarak eldesinde kullanılmaktadır. Özetle tercih sebebi yapan avantajları; suda çözünür olması, ucuzluğu, doğal olması, oksijen yardımıyla kolayca bozunabilmesi ve tekrar kullanılabilmesidir (Yavuz, 2008).

Altın üretimi açısından en büyük dezavantajı siyanürün yavaş tepkimeye girmesidir. Ayrıca olası çevresel etkileri sebebiyle altın üreticileri alternatif yöntem arayışındadır ve en iyi alternatif yöntem olarak görünen tiyoüre ile altın eldesi henüz araştırma aşamasında olup endüstriyel üretim safhasına geçilememiştir (Li and Miller, 2002).

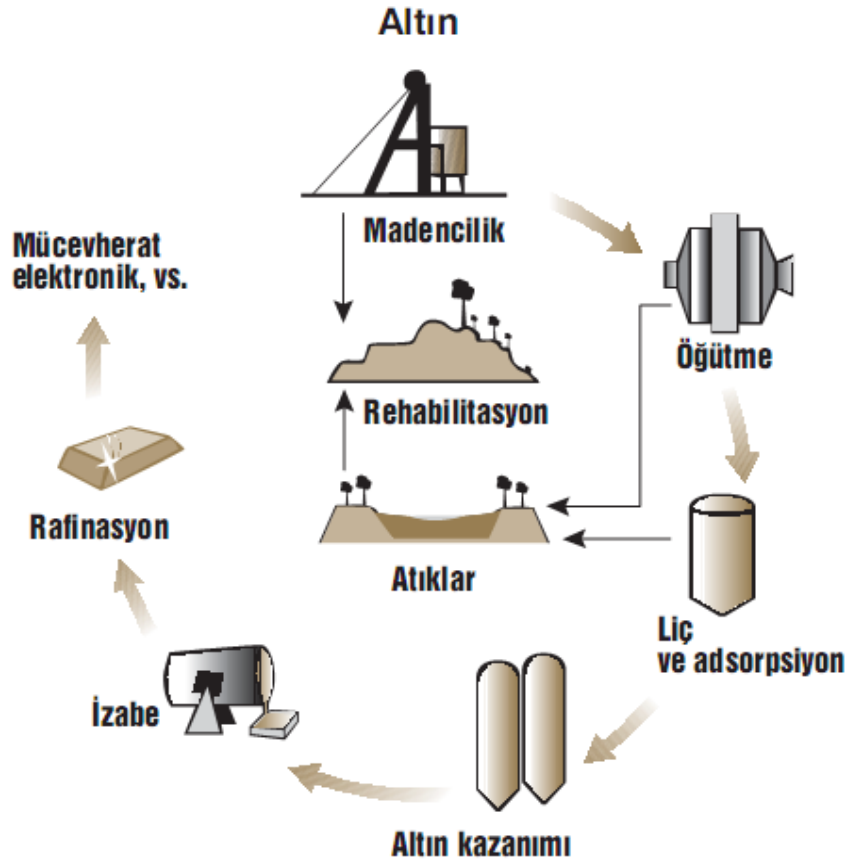
3.1. Siyanür ile Özütlemenin Kimyası ve Kinetiği

Epitermal tip altın yataklarında altın metalinin eldesi için kullanılan siyanürle özütleme yöntemi bütün Dünya'da yaygın biçimde uygulanan bir yöntemdir. Siyanürlemenin maliyeti, klasik altın kazanımı yöntemlerine göre yaklaşık olarak 1/ 4 daha ucuzdur. Uygulanan teknik, altının içinde bulunduğu tüm kayacın kütleli olarak işletilmesine olanak tanıdığından yatakta açık işletme yapılabilir. Böylece işletme rezervi son derece büyürken, işletme tenörü de 0,7 g/t a kadar düşmektedir. Bu yöntemle ilgili olarak, Kuzey Amerika altın üretiminin % 30 arttığı hesaplanmıştır. Son on yıldır altın piyasasındaki yüksek kurlarla birlikte, düşük tenörlü epitermal tip cevherlerin değerlendirilmesini sağlayan siyanürleme yönteminin katkısıyla altın madenciliği 1849 Kaliforniya'dan sonra ikinci bir "Altına Hücum" dönemi yaşamaya başlamıştır. Bunun sonucunda Amerika, Avustralya ve Pasifik'teki çok sayıda, ama neredeyse yüzyılın başından beri bilinen altın madeni son yıllarda yeniden üretime geçmiştir (Oygür, 2010).

Altın madenciliği işlemlerinde, genellikle % 0,01-% 0,05 aralığında (milyonda 100-500 kısım) siyanür içeren çok seyreltik sodyum siyanür (NaCN) çözeltileri kullanılmaktadır. Siyanürleme katı fazdaki altının sulu ortamda difüzyon kontrollü olarak çözünerek sıvı faza geçmesini sağlayan hidrometalurjik liç işlemidir (Gönen, 2009).

Sodyum siyanür suda çözünür ve hafif oksitleyici bir ortamda cevherde bulunan altını çözer. Böylece oluşan altın içerikli çözeltiliye “yükü çözeltili” denir. Ardından yükü çözeltiliye çinko metali veya aktif karbon ilave edilerek altının çözeltiliden alınması sağlanır. Geriye kalan “yüksüz” çözeltili (altın yükü alınmış çözeltili) yeniden altın elde etmek üzere tesise geri gönderilebileceği gibi atık arıtma tesisine de gönderilebilir (Mudder, et al., 2001).

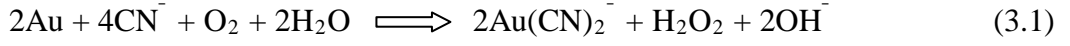
Siyanürleme yöntemiyle cevherlerden altın üretimi, kırma- öğütme, katıdan özütme (siyanürleme), sıvıdan geri kazanma ve atıkların değerlendirilmesinden oluşan işlemleri kapsamaktadır (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Altın üretim şeması (Mudder, et al., 2001).

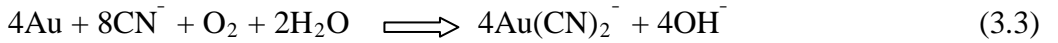
Siyanürleme işlemi reaksiyonlarının ilk tanımlaması Elsner tarafından 1864'te yapılmıştır ve benzer şekilde Bodlaender tarafından önerilen diğer bir reaksiyondan farkı yoktur. Alkali siyanür çözeltisindeki altın çözünürlüğü anodik bir reaksiyondur ve $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleksi yapacak şekilde çözünür. Bu eşitlik sırasında oksijenin katodik indirgeme sistem içinde yer alır.

Böylece altın çözünürlüğünde toplam anodik ve katodik yarı reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmektedir;



(3.2)

Altın çözünürlüğünde sistemin redoks potansiyeli -0,61 V ve altın siyanür kompleksinin çözünürlük sabiti 2.8×10^{39} dur. İlk defa Elsner tarafından (3) eşitliği ile verilen altının çözünürlük reaksiyonu, stokiyometrik olarak doğru olmasına karşılık, çözünürlükte oluşan anodik ve katodik reaksiyonları tümüyle açıklayamamaktadır.



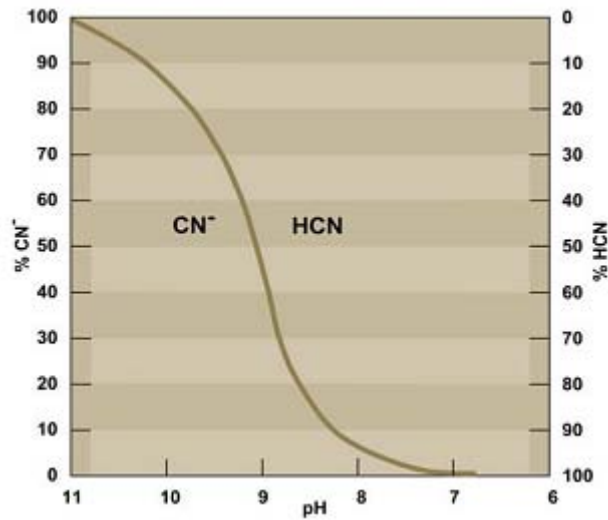
Siyanür liçinde çözünürlüğü siyanür ve oksijen konsantrasyonu, pH, altının yüzey alanı büyüklüğü, karıştırma hızı ve çözeltide bulunabilecek diğer iyonlara bağlı olarak gelişir. Eşitlik 3.1'den anlaşılacağı üzere çözünme reaksiyonunda hidrojen peroksitin redüksiyon etkinliğine bağlı olarak bir mol altın için yarım mol oksijen iki mol siyanür gerekmektedir (Yüce, 1995).

Hidrometalurjik süreçlerle altın elde edildikten sonra, atık su veya proses çözeltisinde siyanür bileşikleri esas itibariyle üç şekilde bulunur: Serbest siyanür, zayıf siyanür bileşikleri ve kuvvetli siyanür bileşikleri. Siyanürün bu üç haldeki bileşikleri "toplam siyanürü" oluşturur.

Serbest Siyanür, hem proses suyunda çözülmüş olarak bulunan siyanür iyonunu (CN) hem de çözeltide oluşan hidrojen siyanürü (HCN) tanımlamak için kullanılan bir terimdir. Katı sodyum siyanür briketleri suda çözünerek sodyum iyonu ile siyanür anyonu (CN⁻) oluşturur. Siyanür anyonu daha sonra hidrojen iyonu ile birleşerek HCN molekülünü oluşturur. Proses suyundaki hidrojen iyonunun konsantrasyonu bilinen pH parametresi ile gösterilir. Bol miktarda hidrojen iyonu bulunduğu zaman (yani pH değeri 8 veya daha az) neredeyse tüm serbest siyanür HCN halinde bulunur. Bu HCN ise daha sonra buharlaşarak havaya karışabilir (Mudder, et al., 2001).

pH değeri 10,5'den fazla olduğunda, çok az hidrojen iyonu bulunacağından serbest siyanürün hemen tamamı CN⁻ olarak bulunur.

Normal sıcaklık ve basınç koşullarında HCN ve CN⁻ konsantrasyonları yaklaşık pH= 8,9 değerinde birbirine eşit olur. Bu serbest siyanür şekilleri, en toksik siyanür olmaları nedeniyle önemlidir. Bununla beraber, gerek doğal azaltma mekanizmaları ve gerekse mühendislik sonucu oluşturulan arıtma süreçleri ile çözeltiden uzaklaştırılabilirler (Mudder, et al., 2001).



Şekil 3.2. pH'a bağlı olarak CN⁻ / HCN dengesi (Mudder, et al., 2001).

Su, toprak ve havadaki siyanür konsantrasyonlarını etkileyen biyolojik, kimyasal ve fiziksel süreçler son yirmi yılda geniş bir biçimde incelenmiş, dolayısıyla çevredeki davranışı anlaşılmıştır (Mudder, et al., 2001).

Serbest siyanür konsantrasyonunu etkileyen en önemli reaksiyonlardan birisi HCN'nin buharlaşarak pek çok gazda rastlandığı gibi sudan ayrılarak havaya karışmasıdır. Yüzey sularının pH'nın genellikle 8 civarında olması nedeniyle HCN buharlaşarak dağıldığından serbest siyanür pek çok yüzey suyunda kalıcı değildir. HCN'nin buharlaşması ve ardından havada iyi huylu bileşiklere dönüşmesi, madenlerdeki atık ve proses sularında serbest siyanürün kontrolü için doğal bir mekanizma oluşturmaları nedeniyle önemlidir.

Bununla beraber işletmeciler, altın tesislerinde buharlaşmayı önlemek için çözeltinin pH değerini 10,5 dolayında tutarlar. Bu, altının kazanıldığı sistemde varlığına ihtiyaç duyulan siyanürü tutar ve aynı zamanda işçilerin, kapalı mekânlarda, yüksek HCN gazı konsantrasyonu solumaya maruz kalma riskini bertaraf etmesini mümkün kılmaktadır (Mudder, et al., 2001).

3.2. Katıdan Özütleme (Siyanürleme)

Katı fazdaki altının siyanürle çözünerek sıvı faza transferinde uygulanacak en uygun liç yönteminin seçiminde, cevherin özellikleri, tenörü ve altının tane iriliği dikkate alınmaktadır. 3 g/ton ve daha düşük (1-2 g/ton) altın içeren, geçirgen ve difüzyonun kolay gerçekleşebildiği cevherlerde, perkolasyon veya yığın liç yöntemi ekonomik koşullarda altın üretimini mümkün kılmakta, daha yüksek tenörlerde karıştırmalı liç uygulanmaktadır (Gönen, 1992, Mudder, et al., 2001).

3.2.1. Perkolasyon ve yığın liç

Geçirgenliğin sorun yaratmadığı veya küçük boyutlarda kırma gerektirmeden siyanürün kolay difüzyonlanabildiği çok düşük tenörlü altın cevherlerine uygulanan her iki yöntem temelde aynı özelliğe dayanmaktadır. Maden ocağında çıkartılan cevher, doğrudan veya gerekli tane boyutuna kırıldıktan sonra cevherin sabit olarak tutulduğu bazik ortamda siyanür çözeltisi ile temas ettirmekte gerekli oksijen sağlanmaktadır.

Perkolasyon liçinde özütleyici siyanür çözeltisi tank, hücre veya kolonlardaki cevher numunesine üstten veya alttan beslenebilmekte, yığın liç’de ise çözelti her zaman üstten verilmekte ve çok daha büyük ölçeklerde çalışabilmektedir.

Perkolasyon ve yığın özütleme verimleri % 50-75 arasında gerçekleşmektedir. Ancak, ince öğütme, karıştırma ve katı-sıvı ayırımı (süzme) gibi karıştırmalı özütlemenin zorunlu kıldığı prosesleri gerektirmemesi, işletme giderlerini azaltarak düşük tenörlü altın yataklarının ekonomik koşullarda değerlendirilebilmesine olanak sağlamaktadır (Gönen, 1992).

Yığın liçi işlemi, yatırım ve işletim maliyetleri açısından tercih ediliyor olmasının yanı sıra cevher özelliğine bağlı olarak da uygulanmaktadır. Ancak yığın liç uygulamalarında önlem alınmazsa önemli çevre sorunlarının ortaya çıkabilir.

Türkiye’de altın cevherlerine yığın liç uygulamalarına Mayıs 2006 yılında Kışladağ bölgesinde uygulanma başlanmıştır (Şekil D.3.). Yığın liçi işleminde cevher özelliğine bağlı olarak öğütülür, (Kışladağ-Eşme-Uşak- Türkiye’de uygulanan yığın liçi işleminde 6,7mm) zemini sıkıştırılmış kil, üzerine sızdırmaz malzeme olarak jeomembran malzeme serilerek açık alanda taban oluşturulmaktadır. Öğütülmüş cevher bu alana serilerek üzerine siyanür çözeltisi verilir, kimyasal işlemler oluşur. Üstten tabana kadar kimyasal çözündürmenin olduğu işlemde, sıvı faza alınan $(Au(CN)_2^-)$ altın eğimli tabandan boru ve kanallar yardımıyla bir havuzda toplanmaktadır. Altın siyanür çözeltisinden aktif karbon yüzeyine soğurma yöntemiyle alınır, sıvı fazdaki siyanür tekrar devreye verilerek bir kapalı sistem oluşturulur (Küçük, 2007).

3.2.2 Karıştırılmalı tank liçi

Birincil ve ikincil kırıcılar ile bilyalı veya çubuklu değirmeden geçirilerek en uygun tane iriliğine öğütülen cevher, karıştırıcılı ve hava beslemeli tanklarda siyanürleme işlemine alınmaktadır. Ortamın siyanür derişimi çoğunlukla % 0,1'in altında, pH değeri ise sönmüş kireç veya sodyum hidroksit gibi uygun bir baz ilavesiyle 10-11 dolayında tutulmaktadır. Katı fazdaki altının % 90-99 verimlilikle sıvı faza özütlenebildiği karıştırılmalı siyanürlemede en uygun koşulları; cevherin tane iriliği, katı/sıvı oranı, siyanür derişimi ve tüketimi ile hava oksijeni veya H₂O₂ gibi yükseltgen madde miktarları belirlemektedir (Gönen, 1992).

Bu yöntem dünyada altın üretimi ile ilgili çeşitli proses seçenekleri içinde siyanürün kullanıldığı proseslerin oranı % 85 ile birinci sırada bulunmaktadır (Yüce, 1995).

Karıştırılmalı tank liçi yönteminde siyanürleme işlemi kapalı tanklarda yapılmaktadır. Şekil 3.3'te Türkiye'de Ovacık-Bergama-İzmir altın işletmesinde gerçekleşen tank liçi uygulaması görülmektedir.

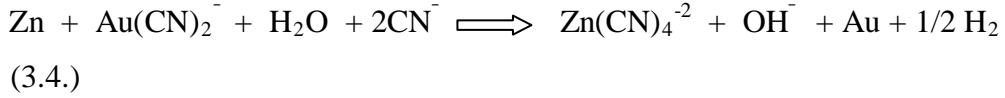


Şekil 3.3. Ovacık-Bergama-İzmir-Türkiye işletmesinde tesisin genel görünümü (Küçük, 2007).

3.3. Altının Çözeltiden Kazanılması

Siyanürleme sonucu $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ anyonik kompleksi halinde sıvı faza özütlenen altının geri kazanılması için endüstriyel boyutta uygulanan prosesleri çinko tozu ile çöktürme, aktif karbona soğurma, iyon değiştirme ve elektroliz olmak üzere başlıca dört grupta sınıflandırmak mümkündür. Ancak, birden fazla proses bir arada da uygulanabilmektedir.

3.3.1. Çinko tozu ile çöktürme



Çinkoya göre daha elektronegatif olan altın yukarıdaki reaksiyona göre, kompleks yapıdan metalik hale indirgenerek çökelmektedir. Bu süreçte, çözeltinin altın ve siyanür derişimi ile pH ve sıcaklık değerleri önemli parametreleri oluşturmaktadır (Gönen, 1992).

Siyanürleme yönteminin uygulandığı cevherler, çoğunlukla 15-20 ppm'den daha düşük oranlarda altın içerdiğinden, elde edilen çözeltilerin altın derişimleri de yaklaşık aynı düzeyde kalmaktadır. Cu, Sb, Fe, Ni gibi safsızlık oluşturan elementlerin siyanür komplekslerini de içeren altınca aşırı seyreltik çözeltiden altının seçimli olarak çökebilmesi, reaksiyonun denge koşullarıyla sınırlanmakta, ortamda az da olsa siyanürle birlikte oksijenin de bulunması geri çözünmeyi artırdığından çökelme verimi düşmektedir. Bu nedenlerle, daha çok zenginleştirilmiş konsantr çözeltilerden altın kazanılmasında yararlanan çinko ile çöktürme prosesi, altına oranla çok daha yüksek tenör ve derişimlerde çalışılan gümüş üretim teknolojisinde daha çok kullanım alanı bulmuştur (Gönen, 1992).

3.3.2. Aktif karbona soğurma

Cevherlerden altın üretim teknolojisinde aktif karbona yüzey soğurma özelliğinden yararlanılması ilk kez 1950 yılında gerçekleştirilmiştir. Başlangıçta, aktif karbona soğrulan altının geri kazanılması için, pahalı bir madde olan aktif karbonun yakılması zorunluluğu nedeniyle ekonomik boyut kazanamayan proses, 1970'li yıllardan itibaren yeni uygulama ve sıyırma (stripping) metotlarının geliştirilmesi sonucu, siyanürlü çözeltilerden altın kazanılmasında hemen hemen tek seçenek olmuştur.

Aktif karbonun yükseltgenbilme kapasitesi, çözeltinin altın ve siyanür derişimi, pH değeri, iyon şiddeti, sıcaklık ve alıkonma süresi soğurma işleminin optimum koşullarını belirlemekte, yüklenebilme kapasitesi ise, kullanılan kömürün etkin yüzey alanı (tane iriliği), aktivitesi ve kül oranına bağlı olarak değişmektedir.

Genellikle 5-10 ppm altın içeren seyreltik çözeltiler, 1-3mm tane iriliğindeki aktif karbonlara soğurularak yaklaşık 1000 kez zenginleştirme sağlanabilmektedir (5-10g Au/kg aktif karbon). Daha küçük tane iriliği ve daha derişik çözeltiler için daha fazla yükleme yapılabilmekte, ancak boyut küçülmesi nedeniyle aktif karbon kayıpları artmaktadır.

Aktif karbon ile altın içeren sıvı fazın temas ettirilmesi prosesine göre soğurma prosesleri üç grupta sınıflanmakta, uygulanacak proses seçiminde en önemli etkeni cevherin özellikleri oluşturmaktadır (Gönen, 1992).

3.3.2.1. CIC (Carbon in Column)

CIC prosesinde temiz çözelti, aktif karbon doldurulmuş, seri bağlı kolonlardan geçirilmekte, aktif karbon sabit, çözelti ise hareketli fazı oluşturmaktadır. Bu nedenle, perkolasyon veya yığın liç yöntemleriyle elde edilen siyanürlü çözeltilerdeki altının

soğurulmasında uygulanan bu proses, katı-sıvı ayırımını gerektiren karıştırmalı özütlemeye tercih edilmektedir.

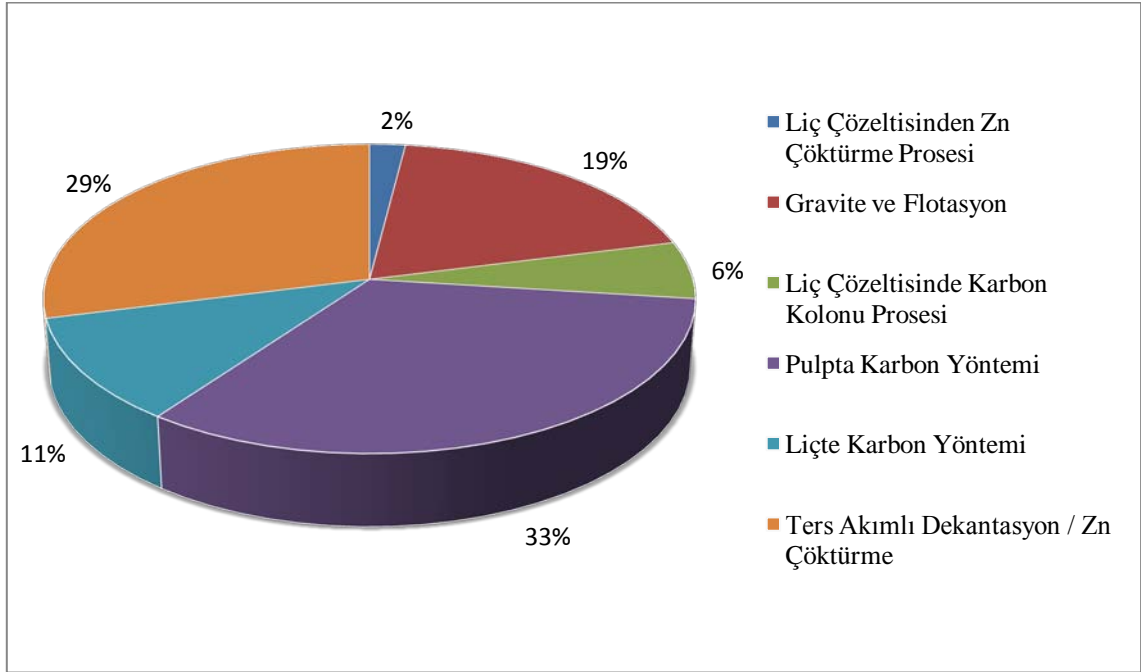
3.3.2.2. CIP (Carbon in Pulp)

Karıştırmalı liç ünitesinde çıkan pulp, CIP tanklarında ters akım ilkesine göre aktif karbon ile temas ettirilerek sıvı fazdaki altın aktif karbon yüzeyine transfer edilmektedir. Katı-sıvı ayırımı gerektirmemesi işlevi kolaylaştırmakta ve işletme giderlerinden tasarruf sağlamaktadır.

3.3.2.3. CIL (Carbon in Leach)

CIP prosesine benzerlik gösteren CIL'de, aktif karbon siyanürleme aşamasında sisteme verilmekte, çözünme ve soğurma eş zamanlı olarak gerçekleştirilmektedir. CIP prosesine oranla donanım gereksinimini de azaltan CIL prosesi siyanürleme kinetiği hızlı veya çözünen altının katı artık tarafından yeniden soğurulma sakıncası bulunan cevherlere uygulanmaktadır.

Soğurma prosesleri sonucu altın tarafından aşırı yüklenen aktif karbonlar sıyırma ünitesinde uygun çözücülerle yıkanarak yeniden kullanılmak üzere sisteme geri döndürülmekte, gerekli durumlarda da rejenere edilmektedir (Gönen, 1992).



Şekil 3.4. Dünya altın üretiminde altının çözeltiden kazanılması (Yüce, 1995).

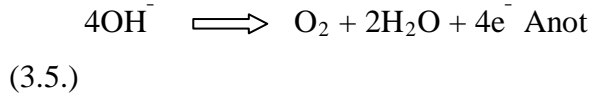
3.3.3. İyon değiştirme

Çözeltideki altını kazanma işlevi açısından aktif karbonla soğurma yöntemine benzer özellikler gösteren ve benzer koşullarda uygulanabilen iyon değiştirme de altının transfer mekanizması farklı yollarla gerçekleşmektedir. Soğurmada tek yönlü transfer sonucu aktif karbon yüzeyine tutulan çözeltideki altın, iyon değiştirici reçinelerin (doğal ve yapay reçineler) fonksiyonel grupları ile yer değiştirmektedir.

Zayıf ve kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinelerin, aktif karbona oranla bazı avantajlarının bulunduğu kabul edilmekle birlikte, Cu, Co, Ni, Fe ve Zn gibi metal siyanür kompleksleriyle de aşırı girişim yapmaları nedeniyle daha çok küçük işletmeler için önerilmektedir (Gönen, 1992).

3.3.4. Elektroliz

Siyanürlü ortamdaki $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleks anyonunda olduğu gibi iyonik halde bulunan altının, metalik durumuna indirgenerek katotta toplanması esasına dayanan elektroliz yöntemi, çinko tozu ile çöktürme işlevine benzerlik göstermekte ve çözeltideki altın doğrudan kazanılmaktadır.



Ancak, siyanürleme ünitesinden çıkan ve altınca derişimi düşük siyanürlü çözeltinin doğrudan elektrolizi, ortamdaki aşırı safsızlıkların da etkisiyle olumlu ve ekonomik sonuç vermediğinden, elektroliz yöntemi de, çinko ile çöktürme gibi aktif karbona soğurma veya iyon değıştirmeyle arıtılıp zenginleştirilmiş çözeltilere uygulanmaktadır (Gönen, 1992).

3.4. Siyanüre Alternatif Reaktifler

Siyanürle özütleme yönteminin tüm üstünlükleri yanında, çevresel etkileri, zehirleyici özelliğı, yüksek pH değerinde çalışma gereği, yavaş özütleme kinetiğı ve bazı altın cevherlerinde özütleme veriminin düşük olması gibi nedenlerden dolayı bilim adamlarını alternatif çözücüler aramaya yöneltmiştir. Araştırmalarda siyanürlemeye alternatif olarak düşünölen reaktifler içerisinde tiyoüre, halojenler (klorür, bromür, iyodür), tiyosiyanat, tiyosülfat bulunmaktadır (Yüce, 1995, Gönen vd., 1997).

Tiyoüre; Siyanüre alternatif olarak reaktifler içinde, endüstriyel uygulama şansı en fazla olan tiyoüre $[\text{CS}[\text{NH}_2]_2]$ liçinin ilk uygulamaları eski Sovyetler Birliğinde gerçekleştirilmiştir. Günümüze kadar pek çok araştırma yapılmış tiyoüre liçi ile tek uygulama örneğı Avustralya'da antimuanlı cevherler üzerinde gerçekleştirilmiş ancak liç maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı proses değıştirilmiştir. Altının katyonik

bileşik yaparak çözüdüğü tiyoüre liçinde, çözünme hızı, siyanüre göre en az dört kat daha hızlı olmaktadır. Bazik ortamda gerçekleştirilen siyanür liçine göre, asidik ortamda uygulanan tiyoüre liçinde, ortam pH'sını kontrol eden sülfirik asit ve oksitleyici bir reaktif kullanılmaktadır. Yüksek özütleme verimleri ve düşük tiyoüre tüketiminin sağlanması için en önemli parametreler, redoks potansiyeli (Eh) ve pH'dır. Tiyoüre liçi 4. bölümde detaylı olarak açıklanmaktadır.

Halojenler; klorür (Cl), bromür ve iyodür (I) halojenler içinde üzerinde en yoğun araştırmalar sürdürülen ve bazı endüstriyel uygulama şansı bulan reaktiflerdir. Klorür ile liç prosesi ilk kez 1800'lü yıllarda doğrudan siyanürlemeye uygun olmayan ve ince boyutlu altın içeren sülfürlü cevherlerden, altın kazanılması amacıyla siyanür kademesinden önce kullanılmıştır. Bromür ile altın liçinde ise, çözelti içinde bromür-bromit iyonlarının yer aldığı sistemde Au(I)-bromür bileşiği $[AuBr_4^-]$ altının klorürlü bileşiğine göre daha karardır. Reaktifin yüksek miktarda tüketimi ve kuvvetli zehirleyici özelliği, dezavantajlarını oluşturmaktadır. İyodür liçinde bromlu sistemin aksine çok geniş bir pH aralığında altın çözünürlüğü mümkündür.

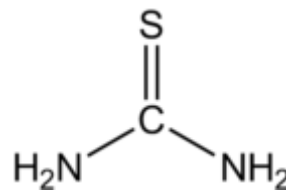
Tiyosiyanat; altın ve gümüşün çözelti içerisindeki çözünürlüklerinin temel prensipleri Kakouski-Tyurin tarafından verilmiştir. Flett ve arkadaşları tarafından da gümüş sülfürler üzerinde amonyaklı tiyosülfat prosesi araştırılmıştır. Yüksek karbonatlı cevherler için yüksek performans gösteren tiyosülfat liçinde hızlı liç kinetiği, altınla kuvvetli bileşik $[Au(S_2O_3)_2]^{3-}$ yapma özelliği ve çevresel etkilerinin düşük olması sistemin avantajlarını oluşturur. Pulpta karbon yöntemine uygun olmayan sistemde reaktifin çözülden tekrar kazanımı zordur (Kaytaz, 1990, Yüce, 1995, Karaca, 2004).

4. TİYOÜRE İLE ALTIN ÖZÜTLENMESİ

Tiyoüre (NH_2CSNH_2), yüksek kompleks yapısından dolayı değerli metallerin özütlenmesinde reaktif olarak kullanımı uzun zamandır tartışılan bir konudur. Metalurji sanayisinde, değerli metaller için özütleme maddesi olarak kullanımı yeni uygulamalar için umut vericidir (Li and Miller, 2001, Ubaldini et al., 1997). Özellikle altın ve gümüş içeren, refrakter ve kükürtlü cevherlerden kıymetli metal kazanımında, klasik süreçteki siyanüre alternatif olarak, çeşitli parametreleri ile laboratuvar düzeyinde araştırılmaktadır (Yüce, 1995).

Siyanüre alternatif yeni reaktifler konusundaki gelişmeler yöntemin sadece yüksek liç verimi ve maliyet yönünden değil aynı zamanda çevre ile uyumlu olabilme yönünden de değerlendirilmesini gerektirmektedir (Kuzugüdenli and Kantar, 1999). Altın özütlenmesinde, tiyoüre liçinin standart siyanürleme tekniklerine göre pek çok avantajı vardır. Öldürücü hidrojen siyanür gazının oluşması ve ayrıca siyanür tuzlarının deriye konsantrasyonunun su yaşamı için oluşturduğu risk, siyanürlemenin en büyük dezavantajlarıdır. Artan çevresel önem ve sorumluluğun ışığında, çevre ve sağlık standartlarının daha da yükseltilmesi beklenmektedir.

Tiyoüre siyanür kadar zehirli olmadığından kullanımı sınırlandırılmamıştır. Tiyoürenin, insanlar ve memeliler için öldürücü dozu 10 g/kg olarak belirlenmiştir. Bu bağlamda, tiyoüre siyanüre göre daha güvenli gözükmektedir (Atalay ve Örgül, 2000).



Şekil 4.1. Tiyoüre (http 3, 2010).

Çizelge 4.1. Tiyöürenin özellikleri (Selengil, 2005)

Kimyasal Formül	NH_2CSNH_2
Molekül Ağırlığı	76,116
Erime Noktası (°C)	174-178
Yoğunluğu (g/cm^3)	1,4
Görünüm	Beyaz, parlak kristalli
Çözünürlük (20°C'de)	1-5 g TU / 100 ml su
Buharlaştırma (20°C'de)	İhmal edilebilir düzeyde

Laboratuvar deneyleri, yaygın kullanım alanına sahip siyanürlemeye göre altın ve gümüş özütlemesi için tiyöüre prosesinin pek çok avantajı olduğunu göstermektedir. Tiyöüre, altın cevherlerinin liç yöntemiyle kazanılmasında alternatif bir yaklaşım olup, tiyöüre altın endüstrisi tarafından kimyasal kriterlere uygunluk, çevresellik ve kirleticilik bakımından en güvenli ve en temiz seçenek olarak düşünülmektedir (Akçıl vd., 2007).

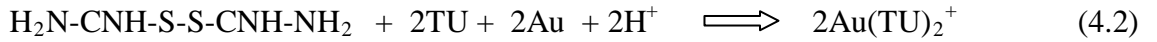
Tiyöürenin, düşük çevresel etki, altın ve gümüş karşısında yüksek duyarlılık ve altın çözüldürülmesindeki hızlı kinetiği avantajları arasında yer alır. Bu avantajlarına ek olarak, sülfid içeren refrakter tipi altın cevherleri, kimyasal tepkimeye maruz kaldığı zaman siyanürün oluşumu karşısında biooksidatif bir ön işleme ihtiyaç duyulmaktadır. Bu sebepten, yüksek asidik çözeltilerde, alkalın çözeltilerinin yerini alan siyanürlemeden önce nötrleştirme istenmektedir. Buna karşın, tiyöüre liçi direk asidik özellik gösteren çözeltilerde meydana gelmektedir (Ubaladini et al., 1997). Siyanürde ihtiyaç duyulan reaktif tüketimiyle karşılaştırıldığında, tiyöüre liçinin yüksek reaktif tüketimi, tiyöürenin yükseltgen madde etkisiyle kolay bozunması ve bunu sonucunda oluşan elementel kükürdün pasivizasyon etkisi temel dezavantajdır (Karaca, 2004).

Tiyöüreye altın zenginleştirme prosesinin laboratuvar ya da saha deneme çalışmaları pek çok ülkede devam etmektedir. Fakat tiyöürenin kullanımıyla ilgili bazı teknik problemler çözüme kavuşturulamadığından, bu yöntem endüstriyel boyutta henüz uygulama alanı bulamamıştır.

4.1. Tiyöüre İle Altın Özütleme Kimyası

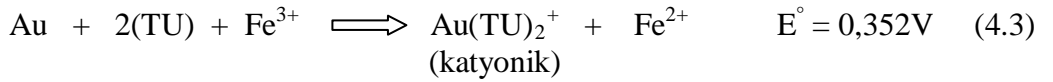
Siyanürleme, bazik ortamda anyonik kompleks oluşumu, tiyöüre ile özütleme ise, asidik ortamda katyonik kompleks oluşumu ilkesine göre gerçekleşmektedir.

0,4V'un üzerindeki potansiyellerde, önemli ölçülerdeki liç hızları için, siyanürlemede yükseltgeyici olarak hava oksijeni dahi yeterli olurken, tiyöüre özütlemesinde $Fe_2(SO_4)_3$ ve H_2O_2 gibi daha güçlü yükseltgen maddeler gerekmektedir O_2 indirgenmesi bu potansiyellerde yavaştır (Gönen vd., 1997; Ubaldini et al., 1997).



Eşitlik 4.1, tiyöüre (NH_2CSNH_2 : TU) ve formamidindisülfür (FDS) arasındaki tersinir reaksiyondur (Li and Miller, 2001).

Tiyöürenin asidik ortamlarda altın özütlemesi için yarı hücre reaksiyonu ilk kez Kazakov tarafından verilmiştir. 4.3 eşitliğinin sonucunda açığa çıkan $Au(TU)_2^+$ katyonik bileşiği $Au(CN)_2^-$ anyonik bileşiğinden daha kararlı bir yapıdır (Li and Miller, 2001, Gönen vd., 1999).



Cevherdeki altının $Au(TU)_2^+$ katyonik kompleksi şeklinde sıvı faza özütleme mekanizması iki aşamada gerçekleşmektedir. İlk aşama, ortamdaki tiyöürenin bir kısmı yükseltgen madde etkisiyle formamidindisülfüre dönüşmekte, oluşan bu bileşik tiyöürenin fazlasının bulunduğu ortamda altın ile ikinci tepkimeye girerek çözünürlük sağlanmaktadır.

Ferrik iyonu içeren sülfatlı ortamlarda, yükseltgenme Fe^{3+}/Fe^{2+} ikilisiyle sağlanır (Atalay ve Örgül, 2000).



Her iki tepkimenin (1 ve 2) taraf tarafa toplanması genel özütleme tepkimesini vermektedir (Eşitlik 4.3). Organik bir bileşik olan tiyoüre, kararlı formunu yükseltgen olmayan asidik ortamlarda koruyabilmektedir. Hava oksijeniyle yavaş, Fe^{3+} ve H_2O_2 gibi kuvvetli yükseltgenlerle daha hızlı bir şekilde ilk yükseltgenme ürünü olan formamidindisülfüre dönüşmektedir (Tepkime 1). Ancak, tersinir bir denge tepkimesi sonucu oluşan ve altın özütlemesini sağlayan bu bileşik, ortam Emk (Elektro motor kuvveti) değerindeki artışa paralel olarak tersinmez bir yolla istenmeyen ürünlere de yükseltgenebilmektedir (Tepkime 4.5).



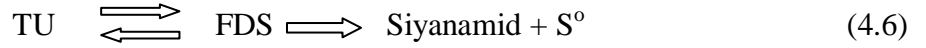
Tiyoüre tüketimin artıran ve elementel kükürt oluşumu nedeniyle tepkime yüzeyinde etkisizleştirme (passivation) yaratan bu durumun mümkün olduğunca önlenmesi için ortam pH ve Emk değerlerinin kontrol altında tutulması gerekmektedir. pH'nin kontrol altında tutulmasının en önemli sebeplerinden birisi, yüksek pH'lerde (4,3 ve üstü) Fe^{3+} hidroksitin çökmesi ve tiyoürenin oksitlenme kinetiğinin çok hızlı olmasıdır (Gönen vd., 1993, Atalay ve Örgül, 2000).

1992'de Bukka ve arkadaşları tarafından yapılan araştırma, TU oksidasyonundan ilk ürünün yükseltgen madde kullanımına bağlı olduğunu göstermiştir. Eğer hidrojen peroksit kullanılırsa, FDS çalışma şartları altında üretilmez; eğer yükseltgen madde ferrik demir ise FDS üretilir. Son olarak ise, TU ve ferrik demir arasındaki reaksiyon sonucu FDS üretilir ve diğerlerine nazaran TU ve ferrik demir kararlı kompleks yapıda olduğundan, bu oluşumun çok yavaş olduğu kabul edilir.

Li ve Miller tarafından 1997'de yayınlanan sonuçlar saf demirsülfat ve TU asit çözültisi için gerçekte durumun böyle olduğunu göstermiştir. Altın liç sisteminde TU ve ferrik demir arasındaki reaksiyon bazı yüzey mineralleriyle önemli derecede artabilir. Aktif oluşu ve bu tür liç çözeltilerinde kullanımı ferrik demir, maden cevherleri ve konsantrelerinden altının geri kazanılabilmesi için TU uygulamalarında oksidant olarak yaygın bir kullanım alanı bulmasını sağlamıştır. Ferrik demir ile tiyoüre asit altın liçinde, FDS altın çözündürme reaksiyonunda ara oksidant gibi davranır.

4.2. Tiyoürenin Bozunması

Değerli metallerin çözünme hızının demir iyonu derişimine bağılı olması tiyoürenin kendisinin kolaylıkla oksitlenmesi gerçeğı ile belirlenir.



Reaksiyona göre tiyoürenin tersinir reaksiyon sonucu birinci oksidasyon ürünü formamidindisülfür (FDS) asidik çözeltisidir. İkinci tek yönlü basamakta FDS son olarak siyanamid ve elementel kükürt bozunur. Tiyoürenin oksidasyonu daha fazla reaktifin kaybı anlamına gelir. Elementel kükürt boya gibi tüm yüzeyi örten ince bir yapışkan meydana getirir. Sonunda katı yüzeyi pasivize olur. Bu olaylarda, pH ve oksitleyici madde belirleyici parametrelerdir (Shulze, 1984).

4.3. Tiyoüre İle Altın Özütleme Kinetiğı

Tiyoüre; altın, gümüş ve bazı metallerle kararlı bileşikler oluşturur. Au(I) ve Ag(III) tiyoüre bileşikleri diğere bazı metallere göre daha karardır. Tiyoüre ile asidik ortamda altın özütleme kinetiğı, döner disk veya manyetik karıştırıcının kullanıldığı özütleme deneyleri ile araştırılmıştır.

Elde edilen araştırma sonuçlarına göre çözündürme hızının difüzyon kontrollü (Kütle transferi) olduğu ve Groenewald tarafından, 2-35 °C sıcaklık değerlerinde 2,03 kcal/mol; aktivasyon enerjisi değerleri, tiyoüre liçinde altın özütlenmesinin difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir (Dajun and Guanghui, 1992).

4.4. Tiyoüre İle Özütlemeye Önemli Parametreler

Özütleme sisteminde, tiyoüre derişimi, redoks potansiyeli, çözeltinin pH değeri, sıcaklık ve özütleme süresi önemli parametrelerdir.

Tiyoüre Derişimi: Siyanürlemeye alternatif olarak düşünölen tiyoürenin en büyük dezavantajı, yüksek değerlerde reaktif tüketimidir. Dünyadaki uygulamalara bakılarak, özütleme işlemlerinde tüketim miktarları 0,5-1,5 g/L arasında gerçekleşen sodyum siyanüre oranla, tiyoüre tüketim değerleri 5-30 g/L arasında değişmektedir. Tiyoürenin, en çok 2 g/L değerlerinde kullanılabilmesi halinde siyanüre rakip olacağı hesaplanmaktadır.

Redoks Potansiyeli: Tiyoüre ile özütlemeye, yükseltgen olarak sistemde doğal olarak bulunacak formamidindisülfürün yanı sıra H₂O₂, sodyum peroksit, çözünmüş oksijen, demir (III) sülfat, ozon, manganezdoksit ve potasyum permanganatın kullanıldığı çok sayıda çalışma yapılmıştır. En etkili yükseltgen maddenin Fe⁺³/Fe⁺² iyon çiftinin 0,77V'luk yükseltgenme potansiyeli ile demir (III) sülfat olduğu birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir.

pH Etkisi: Tiyöürelî çözültü içinde, altın çözünlüğüne ilişkin olarak, çözültü pH değeri belirlî değerde kalması gerekir. Özütleme sisteminde tiyöürenin yükseltgenme ürünü formamidin disülfürün bozunmaması için pH değeri 4,3 altında tutulması gerekmektedir. Ayrıca özütleme ortamında yükseltgen olarak demir (III) sülfat kullanıldığında, pH değeri 3'ün üzerine çıkması halinde demir (III) sülfat hidrolize olmaktadır.

Sıcaklık Etkisi: Tiyöürenin değışik sıcaklık koşullarında bozunması ile ilgili bilgiler değerlendirildiğinde, tiyöürelî çözültülerde 22-25 °C'de en iyi özütleme verimlerinin elde edildiğı belirtilmiştir.

Özütleme Süresi: Özütleme süresi ile siyanüre göre önemli bir üstünlüğü olan tiyöürelî ile özütlemede, cevher yapısına bağılı olmakla birlikte, özütleme süresi için 15 dakikadan 8 saate varan değeri verildiğı birçok araştırma sonucu bulunmaktadır (Karaca, 2004, Yüce, 1995, Li and Miller, 2002).

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Tiyöüre yöntemine göre cevherlerden altın özütlemesinde en etkili liç parametreleri; pH, yükseltgen madde türü ve miktarı ile TU miktarı, cevher tane boyutu, K/S (katı/sıvı) oranı, liç sıcaklığı ve süresidir.

Bu çalışmada daha önceki araştırmalarda elde edilen sonuçlar da dikkate alınarak (Gonen, et. al., 2006); pH, TU ve DS tüketim miktarları ile K/S oranı sabit tutulmuş, Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranı ile cevher tane boyutu, liç sıcaklığı ve süresinin altın özütlemesine etkisi incelenmiştir. Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranının altın özütlemesine etkisi mevcut literatür bilgilerine göre ilk kez incelendiğinden önce bu parametrenin FDS oluşumu esnasındaki TU ve DS tüketim hızları ile saf metalik altının zamana göre çözünme verimine etkileri araştırılmış ve deney sonuçlarından yararlanılarak daha sonra cevher örnekleri üzerine yapılacak çalışmada uygulanacak en uygun Fe^{2+}/Fe^{3+} oranı belirlenmiştir.

5.1. Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri Çizelge 5.1’de, cihazlar ise markalarıyla birlikte Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Deneysel çalışma numunesini öğütme amacıyla kullanılan halkalı öğütme cihazı ve sekizleme cihazı ise, Şekil 5.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 5.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve özellikleri

Kullanılan Kimyasal Madde	Özellikleri
Tiyüire (H_2NCSNH_2)	% 99(en az) ; 76,12 g/mol, Merck
Demir (III) sülfat ($Fe_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$)	% 99-100; 520 g/mol, Alfa Aesar
Demir (II) sülfat ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	% 99-100; 278 g/mol,
Sülfirik asit (H_2SO_4)	% 95-98; d: 1,84 g/cm ³ ; 98,08 g/mol, Merck
EDTA (Titrplex III, $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)	% 99 ; 372,24 g/mol, Merck
Potasyum iyodat (KIO_3)	%98,8 ; 214 g/mol, Merck
Salisilik asit (HOC_6H_4COOH)	138,12 g/mol, Merck
Ortofosforik asit (H_3PO_4)	% 85 (en az); d:1,71 g/cm ³ , Merck

Çizelge 5.2. Kullanılan cihazlar ve markaları

Cihaz Adı	Cihaz Markası
Elek analiz cihazı (yaş-kuru) ve elek seti	Retsch AS 200 Dijital ve elek seti
Halkalı Öğütme cihazı	Retsch RS 200
Elektrikli mekanik karıştırıcı	Heidolph RZR 2102 Control
Masa tipi pH metre seti	ISTEK pH 220 L
Isıtıcılı manyetik karıştırıcı	Heidolph MR HEI TECH.
Elektronik hassas terazi	OHAUS PA 214 C
Diyaframlı vakum pompası	KNF N840 1.2 FT 18
Hava sirkülasyonlu Kurutma fırını (Etüv)	BINDER ED 115
Numune Bölücü	Retsch PT 100



(a)

(b)

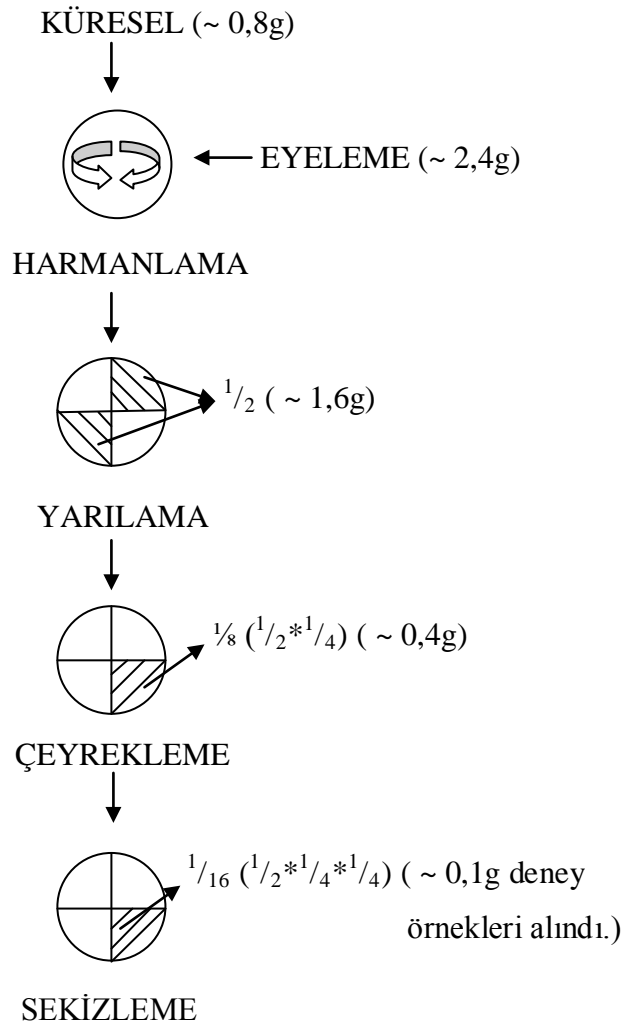
Şekil 5.1. Numune hazırlamada kullanılan, a) Halkalı öğütme cihazı ve b) numune bölücü (sekizleme).

5.2. Deneysel Çalışma Yöntemi ve Numune Hazırlama

Altın çözüldürme deneyleri, piyasadan temin edilen $\text{Au}\%$ 99,5 saflıktaki metalik altın örneğiyle gerçekleştirilmiştir. Piyasadan temin edilen 4g kadar metalik altın önce atomizörden geçirilmiştir. Bu işlemde levha halindeki altın fırında altının ergime sıcaklığı olan $1063\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'den yaklaşık $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ daha fazla sıcaklığa kadar ısıtılarak grafit potada ergitilmiş ve ergimiş altına azot gazı püskürtülerek, atomizörden geçirilip paslanmaz çelikten yapılan siklonlardan üflenerek toz haline getirilmesi sağlanmıştır.

Atomizörden istenilen miktarda altın eldesi sağlanamadığından dolayı kalan altınlar çok ince dişli eye ile eyelenerak toz haline getirilmiş ve yaklaşık ağırlıkça 1/4 oranında atomizörden elde edilen altın tanecikleri ile harmanlanmıştır.

Eyeleme ve atomizör işlemlerinden geçirilen altın numunesi, bu işlemlerde tozlaşma esnasında karışabilecek safsızlıkların giderilmesi için 3M HCl ile 80 °C’de 2 saat karıştırılmalı yıkama işleminden geçirilmiştir. Toz altın saf su ile yıkandıktan sonra etüvde kurutularak yaklaşık 0,1 g’lık deneysel çalışma örnekleri Şekil 5.2’de gösterildiği gibi hazırlanmıştır.



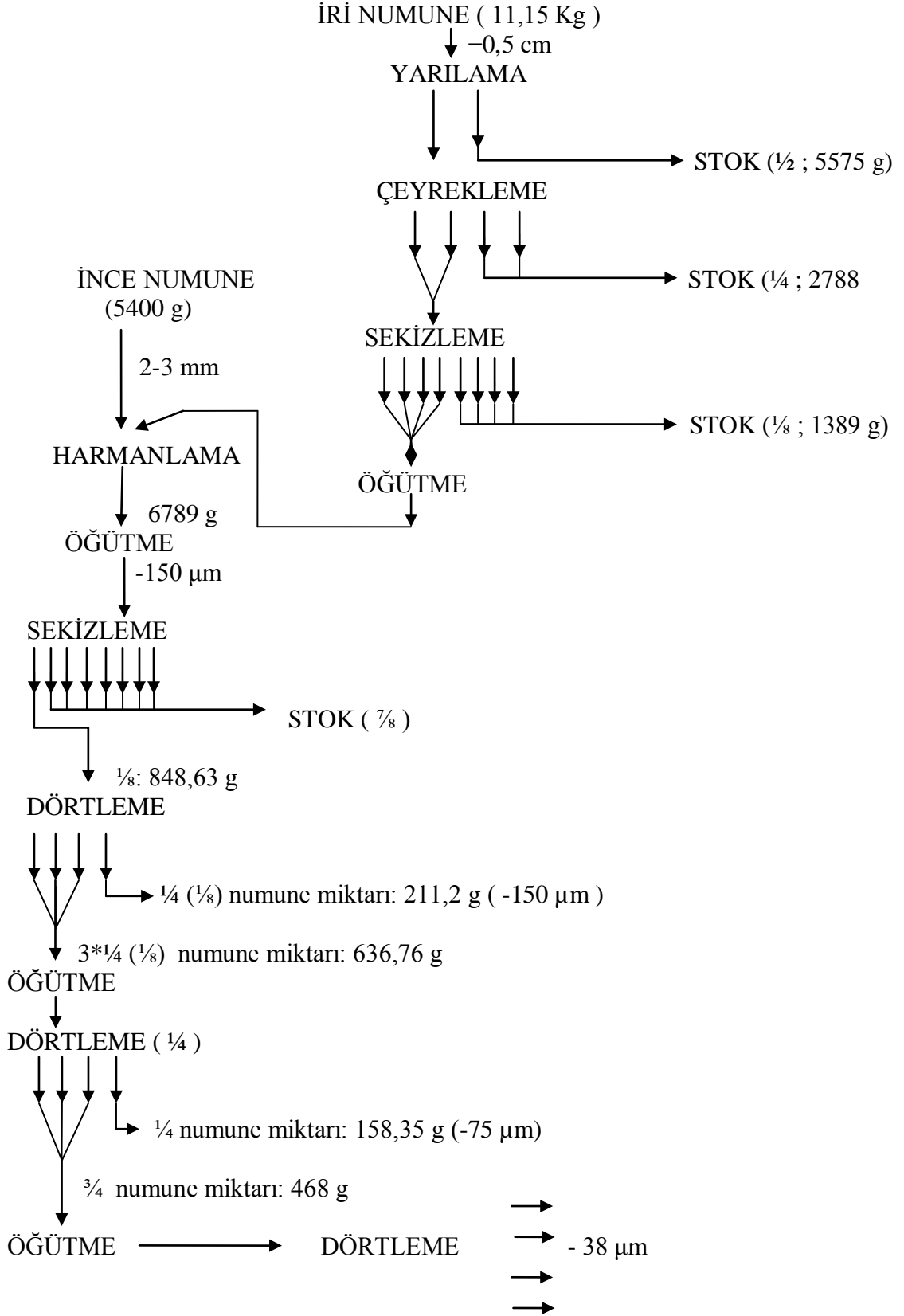
Şekil 5.2. Altın deneysel çalışma örneklerinin hazırlanması akım şeması.

Deneylerde eşit koşullar uygulanabilmesi için hassas elektronik terazi kullanılarak örnek miktarları 0,1 g olarak ayarlanmıştır. Deneysel çalışma örneğinin kuru elek analizi sonucu Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3. Sentetik altın deney numunesinin kuru elek analizi dağılımı

ELEK AÇIKLIĞI (µm)	AĞIRLIK DAĞILIMI (%)
+100	21,86
-100+75	37,36
-75+53	24,7
-53	16,08
TOPLAM	100,00

Altın cevheri örnekleri, Gümüşhane-Kaletaş bölgesinden M.T.A. Genel Müdürlüğü tarafından alınan ve daha önce yapılan siyanürleme ve tiyoüre yöntemlerine göre altın kazanımı deneylerinde de kullanılan altın cevheri numunesinden hazırlanmıştır. Hazırlanan cevherin mineralojik analizi ve ateş zayıyatı Ek Açıklamalar-E’de verilmiştir. Daha önceki araştırma çalışmalarından kalan 11,15 kg’lık ilk yarılama (1/2’lik stok, yaklaşık 0,5 cm) ile 5,4 kg çeyrekleme (1/4’lük stok, yaklaşık 0,2cm) stok numuneleri Şekil 5.3’de verilen akım şemasına göre harmanlanarak öğütme ve ayırma işlemlerinden geçirilmiştir. Numunelerin öğütülmesinde halkalı öğütme cihazı, yarılama, çeyrekleme ve sekizleme ile ayrılmasında numune bölücü kullanılmıştır.



Şekil 5.3. Cevher altın deneyleri çalışma örneklerinin hazırlanması akım şeması.

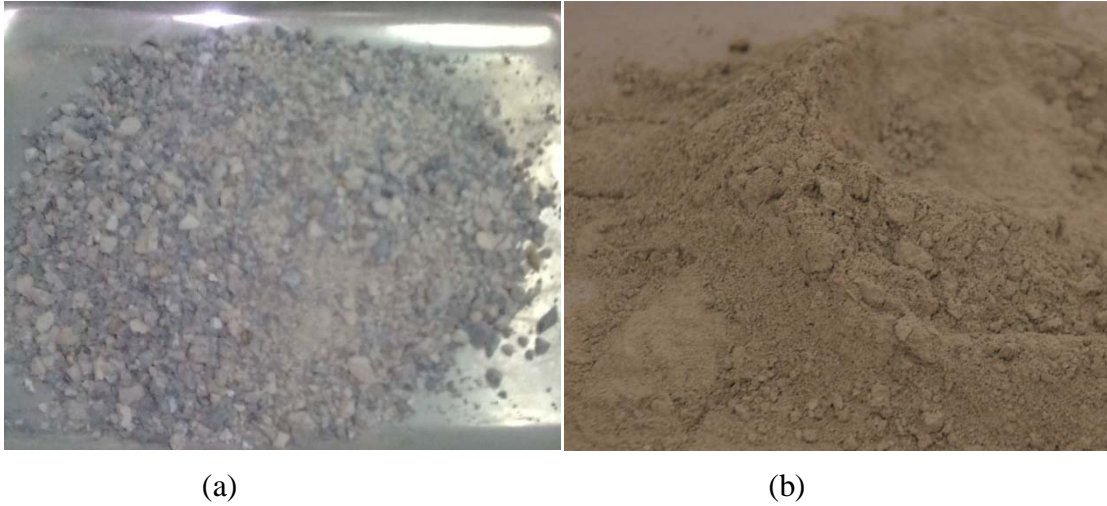
-150 μ m, -75 μ m, -38 μ m olarak üç farklı boyutta hazırlanan deneysel çalışma örneklerinin ağırlıkça boyut dağılımlarını gösteren yaş elek analizi sonuçları Çizelge 5.4’de verilmiştir.

Çizelge 5.4. -150 μ m, -75 μ m, -38 μ m’lik deneysel çalışma örneklerinin yaş elek analizi

ELEK AÇIKLIĞI (μ m)	AĞIRLIK DAĞILIMI (%)		
	150 μ m	75 μ m	38 μ m
+250	8.05	-	-
-250+150	10.44	-	-
-150+106	8.17	6.63	-
-106+75	7.07	10.46	1.55
-75+38	9.61	10.19	9.95
-38	56.66	72.7	88.5
TOPLAM	100.00	100.00	100.00



Şekil 5.4. Yaş elek analizi sonucu elde edilen numune örnekleri.



Şekil 5.5. a) Öğütülmemiş cevher ve b) Halkalı öğütme cihazı kullanılarak öğütülmüş cevher.

Tiyoürenin formamidindisülfüre yükseltgenmesinde Fe^{2+} etkisinin incelendiği ön deneyler, Au/TU ve Fe^{3+}/TU molar oranı 1/2, pH 1,5 koşulları sabit tutularak, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/2, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/4, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/6 molar oranlarına göre hazırlanan 500 ml'lik toplam çözelti hacimlerinde uygulanmıştır. Çözelti homojenliği elektrikli mekanik karıştırıcı ile sağlanmış ve karıştırma hızı 260 dev/dak olarak sabit tutulmuştur. Her deneyin sonunda mavi bantla süzülen çözeltilerden demir(III) sülfat ve tiyoüre analizi yapılmıştır.

Asidik ortamda tiyoüre ile altın çözündürme deneyleri, 1 g Au/L ($\sim 0,005M$) ve Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/4, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/6 molar oranlarına göre hazırlanan 100'er ml'lik toplam çözelti hacimlerinde uygulanmıştır. Manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilen deneylerde, karıştırma hızı 400 dev/dak olarak sabit tutulmuştur. Her deneyin sonunda, çözünmeden kalan altın, mavi bant süzgeç kâğıdı ile yapılan süzme işlemi ile ayrılıp suyla yıkandıktan sonra 80 °C'de 1 saat kurutulup hassas terazi ile tartılarak başlangıçtaki altın miktarına göre altın çözünme oranı (α) eşitlik 5.1'e göre hesaplanmıştır.

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \quad (5.1)$$

Bu eşitlikte;

α : Altın çözünme oranı

W_0 : Başlangıçtaki altın miktarı (g)

W_t : t anındaki altın miktarı (g)



Şekil 5.6. Cevherden altın özütlenmesinde liç deneyi düzeneği.

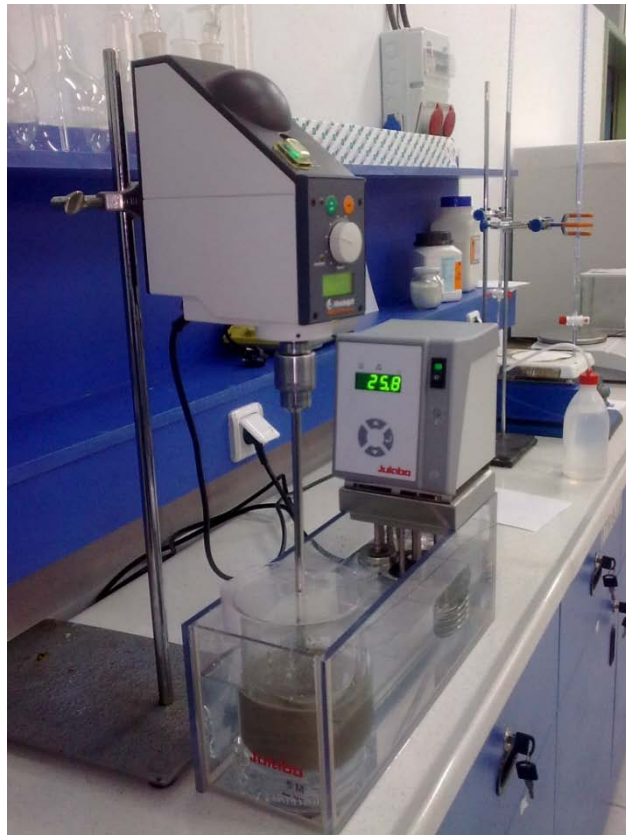


Şekil 5.7. Cevherden altın özütlemesinde liç sonrası süzme düzeneği.

Deneylerde, yükseltgen madde olarak $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bileşiği, pH ayarlamak için yoğunluğu $1,84 \text{ g/cm}^3$ % 95–98 saflıkta H_2SO_4 ve Fe^{2+} ilavesi için $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanılmış, reaktif tüketim miktarları (tiyoüre, demir(III)sülfat, demir(II)sülfat ve sülfirik asit) % 100 saf madde esasına göre hesaplanmıştır. Tüm deneylerde ve yıkama çözeltilerinde damıtık su kullanılmıştır. Tiyoüre çözeltisiyle yapılan tüm metalik altın çözündürme deneyleri, laboratuvar sıcaklığında ($19\text{-}23^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir.

Altın cevheriyle gerçekleştirilen deneylerde, pH ve K/S oranı ile tiyoüre (TU), demir(III)sülfat ($\text{D}_{\text{III}}\text{S}$) ve sülfirik asit (SA) tüketim miktarları olarak 2005 yılında tamamlanan ESOĞÜ Bilimsel Araştırma Projesi kapsamında aynı cevherin $38 \mu\text{m}$ boyutlu örnekleri için saptanan optimum koşullar baz alınmıştır (pH: 1,5; K/S: 1/2 ; TU: 15,2 kg/ton cevh., $\text{D}_{\text{III}}\text{S}$: 140,9 kg/ton cevh.; SA: 46,2 kg/ton cevh., 5 sa.) (Gonen vd., 2010).

Deney sonlarında katı – sıvı ayırımı yapılmadan önce ortamın pH ve EMK (Elektro Motor Kuvveti) değerleri kombine ve ORP (oksidasyon redoks potansiyeli) elektrotlu masa tipi pH metre ile ölçülmüştür. pH ayarlaması için kullanılan sülfürik asit miktarı pH=1,5 esasına göre ortama verilmesine karşın deney başlangıçları ile deney sonlarında ölçülen değerlerin ortalama değere göre genellikle $\pm 0,1$ farklı olduğu görülmüştür.



Şekil 5.8. Liç sıcaklığının altın özütlemesine etkisinin incelenmesinde kullanılan deney düzeneği.

Katı-sıvı faz ayırımları vakumlu süzme sistemi ile yapılmış, katı fazlar, K/S = 1/1,5 oranına göre 10 dakika saf su ile yıkandıktan sonra 105 °C'da 3 saat kurutulup tartılmıştır. Sıvı fazlarda, TU ve D_{III}S analizleri yapılarak deney sonlarında ortamda kalan derişim miktarları saptanmıştır. Altın özütleme verimleri, katı artıktaki kalan altın miktarları temel alınarak 5.2. eşitliğine göre hesaplanmış, tiyoüre ve Fe³⁺ analizleri titrasyon yöntemine göre yapılmıştır.

M.T.A Analiz Laboratuvarları tarafından yapılan katı faz altın analizlerinde kupelasyon yöntemi uygulanmıştır. Kupelasyon yöntemi, Fe³⁺ ve tiyoüre analizleriyle ilgili Ek açıklamalar-A'da ayrıntılı olarak verilmiştir.

Artıkta kalan altın miktarına göre altın özütleme verimi (V) ;

$$V = \frac{W_c X_c - W_a X_a}{W_c X_c} * 100 \quad (5.2.)$$

Bu eşitlikte;

W_c = Altın cevheri örnek miktarı (g)

X_c = Altın cevheri tenörü (g Au/ton)

W_a = Katı artık miktarı (g)

X_a = Katı artık altın tenörü (g Au/ton)

6. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

6.1. Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Oranının Tiyöüre Yükseltgenmesine Etkisi

Altın örnekleri üzerinde deneysel çalışmalara geçmeden önce, tiyöürenin formamidindisülfüre yükseltgenmesinde Fe^{2+} etkisinin belirlenebilmesi için farklı süre ve molar oranlarında bir dizi deney gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerden elde edilen optimum Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranına göre metalik altın ve cevher numunesinde Fe^{2+} etkisi incelenmiştir. Çizelge 6.1'de görüldüğü gibi altınsız olarak yapılan bu deneylerde tiyöürenin başlangıç derişimi $TU = 0,1M$ (7,6g/L), çözelti miktarı = 500ml olup deney süresi ölçüm aralıkları 0, 0,5, 2, 4, 7, 10 saat olarak uygulanmıştır. Karıştırma en fazla 10 saate kadar sürdürülmüş çözeltiler 1, 2 gün bekletilerek 24, 48 saat verileri alınmıştır. Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0, 1/2, 1/4, 1/6 molar oranlarında gerçekleştirilen deneylerde gerekli miktarlarda sülfürik asit ilave edilerek pH değerleri yaklaşık 1,5 olarak sabit tutulmuştur.

Dört dizi deneyde çözelti renginin kahverengiden açık sarıya doğru değiştiği gözlemlenmiştir. 24.'saatten sonra tüm molar oranlarında gözle görülebilecek bulanma ve 48 saatten sonra da çözeltinin dibinde sarı renkte çökelmeler gözlemlenmiş olup bu çökelmeler, FDS'nin zamanla bozunarak elementel kükürt oluşmasından kaynaklanmaktadır (Tepkime 4.5, 4.6.). Ancak ilk 10 saatte Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0 molar oranında bulanma olmasına karşın, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/6, Fe^{2+}/Fe^{3+} :1/4 molar oranlarında bulanma gözlenmemesi; Fe^{2+} eklenmesinin çözelti kinetiğini yavaşlatarak FDS'nin bozunumunu önlediğini göstermektedir.

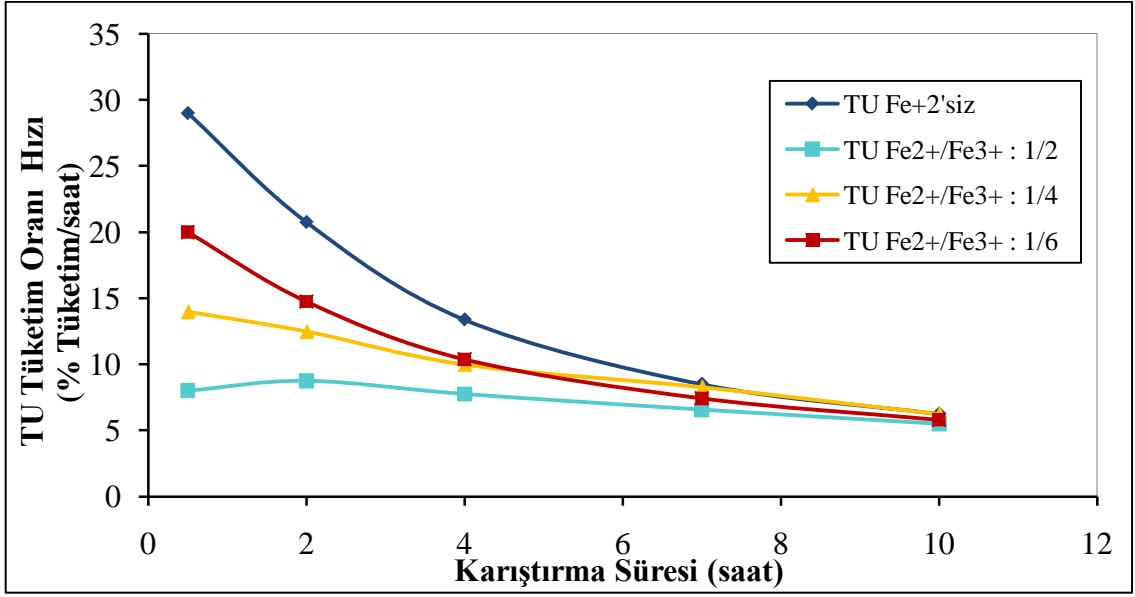
Hem TU hem de $D_{III}S$ 'nin oransal tüketim hızları 10. Saatten sonra oldukça yavaşladığından 24. ve 48. Saatteki % tüketim oranı hızları Çizelge 6.1.'de verilmiş, ancak Şekil 6.1.'de dikkate alınmamıştır.

Çizelge 6.1. Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranı bağı olarak tiyoüre yükseltgenme deneylerinin veri ve sonuçları.

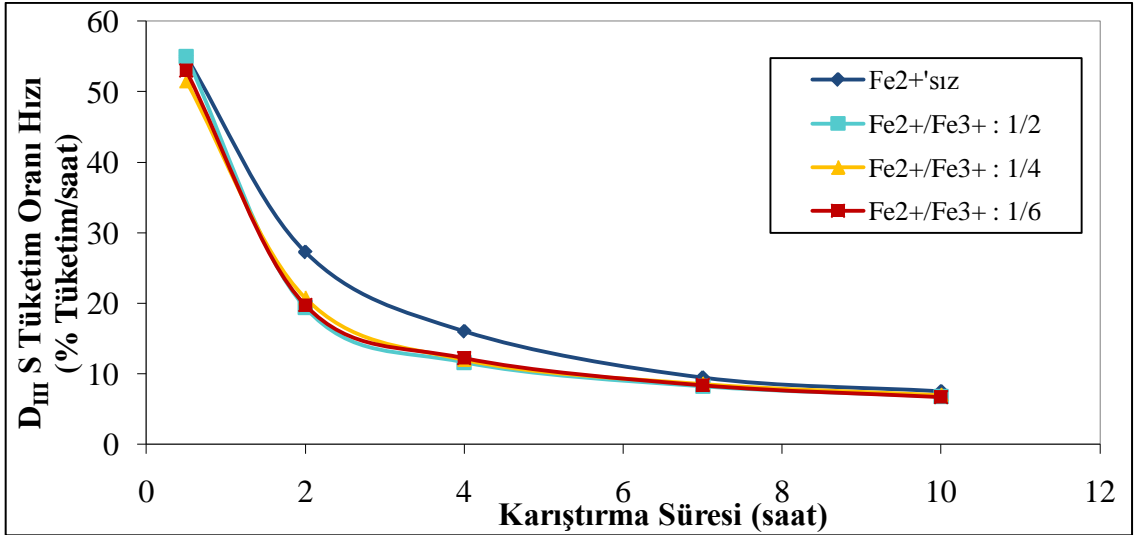
$$\%Tüketim\ oranı\ hızı : \left[\frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \right] \cdot 100 \cdot \frac{1}{t} \quad C_0 : \text{Başlangıç derişimi g/L}, C_t : t \text{ anındaki derişim g/L}, t : \text{süre}$$

Süre (saat)	Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Oranı															
	0				1/6				1/4				1/2			
	Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)		Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)		Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)		Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)	
	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS
0	3,8	2,8	-	-	3,8	2,8	-	-	3,8	2,8	-	-	3,8	2,8	-	-
0,5	3,25	2,03	29	55	3,42	2,06	20	53	3,5	2,1	14	51,5	3,64	2,03	8	55
2	2,22	1,27	20,75	27,2	2,68	1,70	14,75	19,8	2,85	1,64	12,5	20,75	3,14	1,72	8,75	19,38
4	1,76	1,01	13,38	16	2,22	1,43	10,38	12,3	2,28	1,46	10	12	2,62	1,49	7,75	11,63
7	1,54	0,95	8,5	9,43	1,82	1,16	7,43	8,4	1,75	1,12	8,28	8,57	2,05	1,19	6,57	8,2
10	1,43	0,71	6,25	7,48	1,60	0,92	5,8	6,73	1,63	0,84	6,25	7	1,71	0,90	5,5	6,78
24	1,14	0,45	2,92	3,5	1,37	0,57	2,67	3,32	1,19	0,52	2,85	3,40	1,33	0,55	2,73	3,4

Şekil 6.1.a' da görüldüğü gibi Fe^{2+} eklenmesiyle çözeltide FDS oluşumunda kullanılan TU tüketimini yavaşlatmış ve buna bağlı olarak TU'nun tüketim oranı hızı artan molar oranlarında gittikçe azalmıştır. Demir(III)sülfat tüketimine baktığımızda ise (Şekil 6.1.b), Fe^{2+} eklenmesinin Fe^{3+} tüketimini az miktarda da olsa yavaşlattığı ancak bunun değişen molar oranlarında önemli bir farklılık göstermediği belirlenmiştir.



(a)



(b)

Şekil 6.1. Farklı Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranlarında $D_{III}S$ ve TU'nun oransal tüketim hızlarının zamana bağlı değişimi a) TU, b) $D_{III}S$.

6.2. Metalik Altın Çözündürülmesinde Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Oranının Etkisi

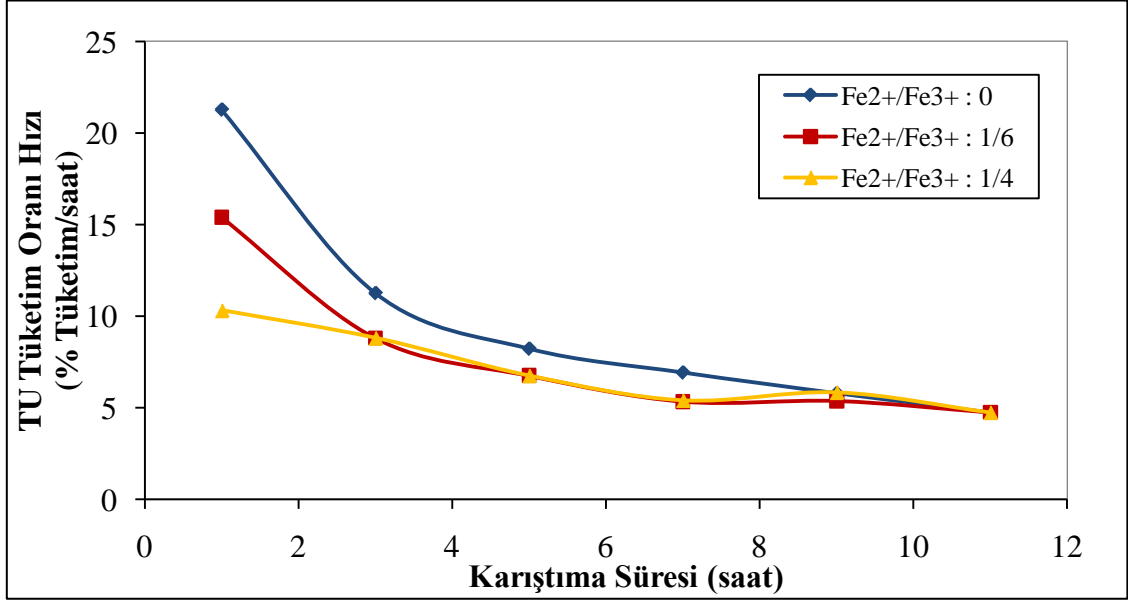
Şekil 5.2’de gösterildiği gibi hazırlanan 0,1 g’lık ($\sim 0,5 \cdot 10^{-3}$ mol) metalik altın örnekleri, Au/TU: 1/4, Fe^{3+} /TU: 1/2 molar oranları ve pH (1,5) sabit tutularak, Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranları; 0, 1/6 ve 1/4 olacak şekilde 100’er ml’lik çözeltilerde değişik karıştırma sürelerine göre çözündürülmüştür. Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranları bölüm 6.1’de açıklanan TU yükseltgenme deneylerinin sonuçları esas alınarak belirlenmiştir. 1/2 oranının seçilmeme nedeni ise TU tüketim hızı grafiklerine baktığımızda açıkça belirgin olan reaksiyonun kinetiği istenilen orandan daha fazla yavaşlatması ve bunun sonucunda metalik altın çözündürülmesinin gerçekleşmesini önlemesi olarak açıklanabilir.

Deney sonu pH ve EMK değerleri ölçülmüş ve 1 litre çözelti esasına göre, çözünen altın miktarı $\alpha = (Au_0 - Au_t) / Au_0$ ile Fe^{3+} ve TU derişimleri esas alınarak değişik karıştırma süreleri için reaktif tüketim miktarları hesaplanarak Çizelge 6.2’de gösterilmiştir. Deney başlangıcında belirlenen pH değerinden ($1,5 \pm 0,1$) fazla bir sapma gözlenmemiştir.

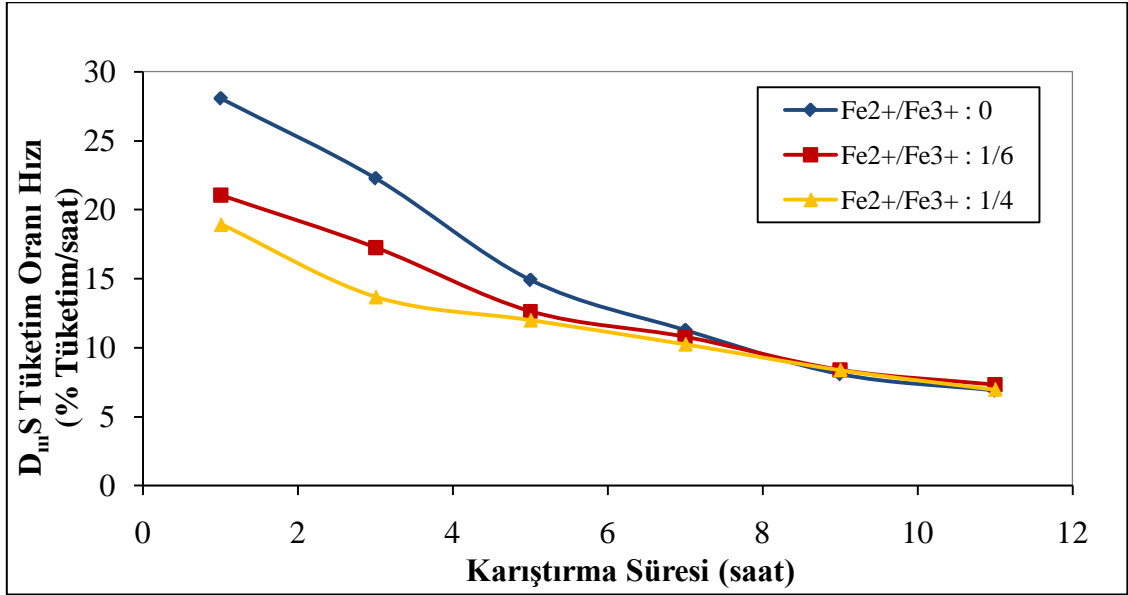
Çizelge 6.2. Metalik altın çözündürülmesinde Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranının etkisi incelenmesi deneyinin veri ve sonuçları.

TU : 1,55 g/L Sıcaklık: 20 ± 1 °C (Lab. Sıcaklığı)
 D_{III}S : 2,65 g/L $Fe^{3+}/TU: 1/2$
 SA : Her bir deney için ~ 0,4 ml pH : $1,5 \pm 0,1$

Fe ²⁺ /Fe ³⁺ Molar Oranı												
Süre (saat)	0				1/6				1/4			
	Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)		Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)		Derişim (g/L)		Tüketim Oranı Hızı (%Tükt./saat)	
	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS	TU	DS
1	1,22	0,41	21,29	28,07	1,31	0,45	15,41	21,05	1,39	0,46	10,32	18,94
3	1,02	0,18	11,26	22,28	1,14	0,27	8,81	17,25	1,14	0,33	8,81	13,68
5	0,91	0,14	8,23	14,91	1,03	0,21	6,76	12,63	1,026	0,23	6,76	12
7	0,79	0,12	6,93	11,27	0,96	0,14	5,35	10,77	0,96	0,16	5,41	10,25
9	0,74	0,15	5,79	8,08	0,79	0,14	5,39	8,38	0,73	0,14	5,84	8,38
11	0,74	0,13	4,74	6,9	0,73	0,11	4,76	7,30	0,74	0,13	4,74	6,96



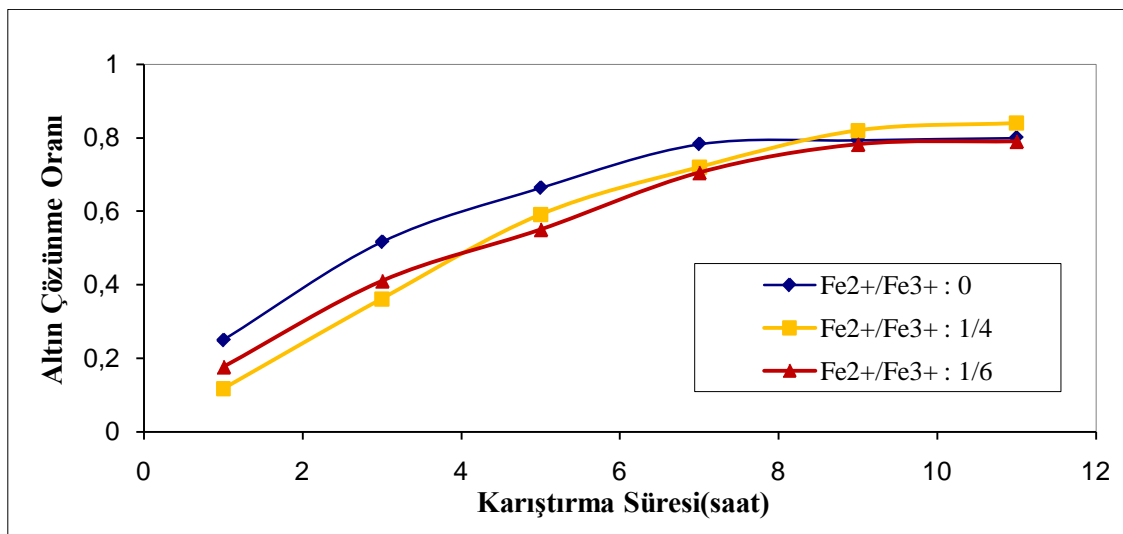
(a)



(b)

Şekil 6.2. Metalik altın çözüldürülmesinde, farklı Fe²⁺/Fe³⁺ molar oranlarında D_{III}S ve TU tüketim oranı hızlarının zamana bağlı değişimi a) TU, b) D_{III}S.

Metalik altın çözüldürülmesinde çözeltiliye Fe^{2+} eklenmesi, farklı Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranlarında $Au + 2(TU) + Fe^{3+} \leftrightarrow Au(TU)_2^+ + Fe^{2+}$ reaksiyonunun sağa ilerlemesini yavaşlatacağından başlangıç değerlerine göre TU ve $D_{III}S$ tüketim hızları, zamanla azalma göstermektedir. Ancak belirli bir süreden sonra reaksiyon dengeye ulaşacağından daha önceki TU yükseltgenme deneylerinde olduğu gibi oransal tüketim hızları yaklaşık olarak 9. saatten sonra önemli bir değişiklik göstermemektedir.



Şekil 6.3. Farklı Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranlarında metalik altının çözünme oranları.

Çözünme oranının siyanürle kıyaslandığında çok kısa sürelerde gerçekleşen tiyoüre ile çözüldürme deneylerinde TU bozunması sonucunda oluşan elementel kükürt zamanla altının yüzeyini kaplayarak pasivize olmasına neden olur (Ek Açıklamalar-B). TU bozunmasını geciktirmek amacıyla eklenen Fe^{2+} miktarı arttıkça $Au + 2(TU) + Fe^{3+} \leftrightarrow Au(TU)_2^+ + Fe^{2+}$ reaksiyonu sola doğru kayarak sistemdeki tiyoürenin bozunmasını geciktirmektedir. Metalik altın çözüldürülmesiyle gerçekleştirilen bu deneylerde amaçlanan durum; verim biraz daha düşük olsa bile TU'nun bozunmasını önleyerek, özütlemenin daha uzun sürede fakat daha yüksek oranlarda gerçekleşmesidir. Şekil 6.3.'de görüldüğü gibi, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/4 için elde edilen sonuçlar bu amacı desteklemektedir. 1. ve 3. saatlerde Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0'a oranla daha düşük oranlarda

gerçekleşen çözünme düzenli olarak artarak 9. ve 11. Saatlerde bir miktar daha yüksek değerlere ulaşmıştır (Çizelge 6.2. ve Şekil 6.3.).

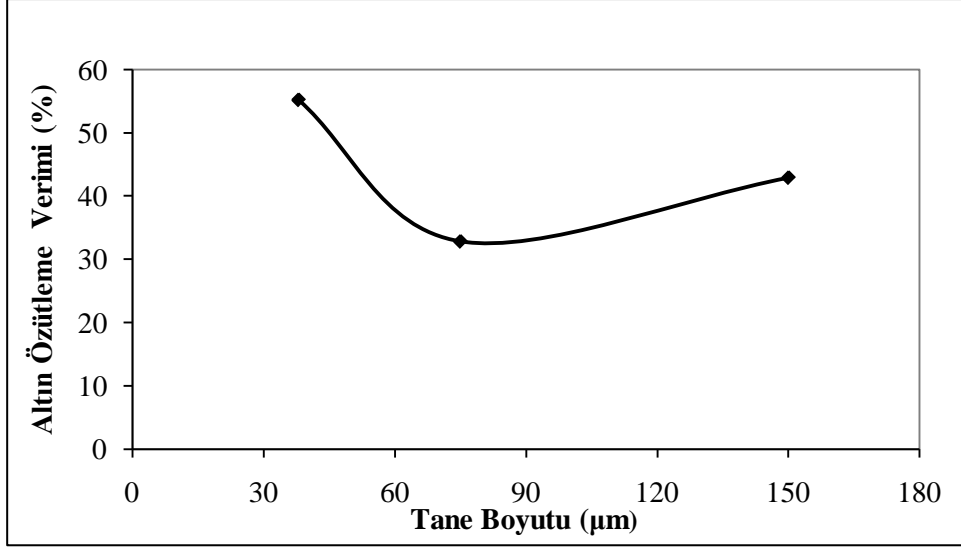
6.3. Cevher Tane Boyutunun Özütleme Etkisi

Şekil 5.3'deki akım şemasına göre hazırlanan 150 μm (% 81,51<150 μm), 75 μm (% 82,91<75 μm) ve 38 μm (% 88,5<38 μm) boyutlu cevher örnekleri üzerine yapılan liç deneylerinin uygulama koşulları ile deney veri ve sonuçları Çizelge 6.3' verilmiştir. Şekil 6.4'de çizilen altın özütleme veriminin tane boyutuna göre değişim diyagramında görüldüğü gibi özütleme verimi, en küçük boyut olarak seçilen 38 μm için bile en fazla % 55 düzeyinde gerçekleşmektedir. Bu değer, aynı cevher numunesinin diğer yarılama örnekleri için daha önce elde edilen özütleme veriminden (pH 1,5, süre: 5sa. özütleme sonrası elde edilen en yüksek verim % 62,5) (Gonen et. al., 2006) yaklaşık %10 kadar daha düşük düzeyde kalmasının örnekleme farklılığı ile analiz hatalarından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Çizelge 6.3. Cevher tane boyutunun altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları

TU	: 15,2 kg/ton cevher	Süre: 5saat	Sıcaklık: 20±1 °C
D _{III} S	: 140,9 kg/ton cevher	K/S : 1/2	(Lab. Sıcaklığı)
SA	: 46,2 kg/ton cevher	pH : 1,5 ±0,1	

Tane Boyutu (μm)	Örnek Miktarı (g)	Deney Sonu EMK (mV)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Katı Artık		Au Özütleme Verimi (%)
			TU	DS	Miktar (g)	Au (g/ton)	
150	109,52	356,8	0,228	0,735	103,38	5,3	42,92
75	91,16	349,1	0,114	0,742	86,9	6,2	32,84
38	120,46	331,9	0,057	0,735	110,40	4,3	55,22



Şekil 6.4. Altın özütleme veriminin tane boyutu büyüklüğüne göre değişimi.

Yapılan cevher tane boyutu deney sonucuna göre en yüksek liç veriminin elde edildiği 38 µm, bundan sonra yapılan deneyler için optimum boyut olarak belirlenmiştir. 38 µm boyutlu cevherde en yüksek verimin elde edilmesinde ki en önemli neden liç mekanizmasıyla ilgilidir. Konsantrasyon farkından dolayı difüzyonla tiyoürenin öze yani altına ilerleyebilmesi için geçen süre azalacağından ve tepkime yüzeyi artacağından aynı süredeki verimin daha fazla olmasıyla açıklanabilir. 75 µm'deki verimin 150 µm'den daha düşük olmasının nedeni ise orijinal altın cevheri örnekleri ile yapılan çalışmalarda numune hazırlama ne kadar hassas cihazlarla da yapılsa ppm düzeyindeki altın miktarlarının numunelere eşit dağılamamasından veya deney hataları ile analiz yönteminden kaynaklanabilir.

6.4. Liç Sıcaklığının Özütlemeye Etkisi

38 µm tane boyutu büyüklüğü temel alınarak laboratuvar ortam sıcaklığında (19 ± 1 °C) ve termostatlı su banyosu ile ($\pm 0,5$ °C) 25, 30 ve 35°C sıcaklıklarında yapılan bir dizi deneyin koşul ve verileri Çizelge 6.4'de verilmiştir. Daha yüksek sıcaklıkların

Şekil 6.5'te görüldüğü gibi sıcaklık altının özütlemesine olumlu bir etki yaratmıştır. Oda sıcaklığında % 55,22 verimin elde edildiği altın özütlemesinde, 30°C'de ($\pm 0,5^\circ\text{C}$) % 66,62'lik bir verim elde edilerek yaklaşık % 20 oranında bir artış sağlanmıştır.

6.5. Liç Süresinin ve Fe^{2+} İlavesinin Özütlemeye Etkisi

38 μm tane boyutu büyüklüğündeki örnekler üzerine liç süresinin ve aynı liç sürelerinde Fe^{2+} ilavesinin altın çözünme kinetiğine etkisinin incelenmesi için yapılan dizi deneylerin, koşul ve verileri Çizelge 6.5 ve Çizelge 6.6'da, elde edilen sonuçlara bağlı olarak altın özütleme verimi grafiği Şekil 6.6'da verilmiştir.

Liç süresinin özütlemeye etkisinin incelenmesi deneylerinde liç süresi aralıkları; 0,5, 2,0, 5,0 ve 8,0 saat olarak uygulanmış, aynı liç süreleri için deney başlangıçlarında ortama $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ molar oranı = 1/4 olacak şekilde Fe^{2+} ilave edilerek Fe^{2+} ilavesinin altın çözünme hızı ve oranına etkisinin incelenmesi amaçlanmıştır. Fe^{2+} ilavesi için suda çözünebilen $\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ bileşiği kullanılmıştır.

Metalik saf altın örnekleri üzerine yapılan deneysel araştırmalarda olduğu gibi, Gümüşhane-Kaletaş bölgesinden temin edilen cevher numunelerine de Fe^{2+} eklenmesiyle, tiyoüre ile altın özütlemesinde çok aktif bir yükseltgen olan ve altının çözeltilmeye alınmasını sağlayan formamidindisülfürün ($\text{H}_2\text{N}-\text{CNH}-\text{S}-\text{S}-\text{SCNH}-\text{NH}_2$) zamanla geri dönüşümsüz reaksiyonlarla siyanamid ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$) ve elementel kükürt (S) oluşumunu geciktirilerek daha uzun sürede de olsa liç veriminde artış sağlanması amaçlanmıştır.

Çizelge 6.5. Liç süresinin altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları

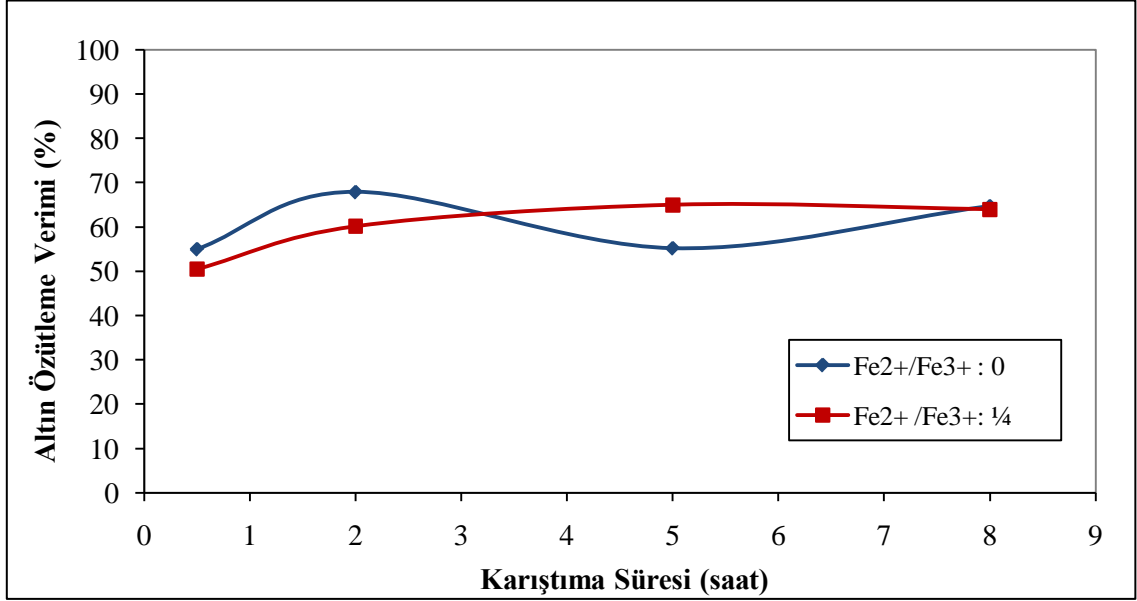
TU : 15,2 kg/ton cevher Süre: 5saat Tane Boyutu: 38 μ m
D_{III}S : 140,9 kg/ton cevher K/S : $\frac{1}{2}$ Sıcaklık: 20 \pm 1 °C
SA : 46,2 kg/ton cevher pH : 1,5 (Lab. Sıcaklığı)

Liç Süresi (saat)	Örnek Miktarı (g)	EMK (mV)	Deney Sonu Derişim (g/L)		Katı Artık		Au Özütleme Verimi (%)
			TU	DS	Miktar (g)	Au (g/ton)	
0,5	93,93	341	0,228	1,519	88,55	4,2	55,01
2	94,82	329,8	0,285	1,246	89,31	3	67,89
5	120,46	331,9	0,057	0,805	110,40	4,3	55,22
8	93,01	325,5	0,171	1,155	87,55	3,3	64,70

Çizelge 6.6. Fe²⁺ eklenmesiyle liç süresinin altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinin veri ve sonuçları

TU : 15,2 kg/ton cevher Süre: 5saat Tane Boyutu: 38 μ m
D_{III}S : 140,9 kg/ton cevher K/S : $\frac{1}{2}$ Sıcaklık: 20 \pm 1 °C
D_{II}S : Fe²⁺ /Fe³⁺: $\frac{1}{4}$ pH : 1,5 SA: 46,2 kg/ton cevher

Liç Süresi (saat)	Örnek Miktarı (g)	Deney Sonu		Deney Sonu Derişim (g/L)		Katı Artık		Au Özüt. Verimi (%)
		pH	EMK (mV)	TU	DS	Miktar (g)	Au (g/ton)	
0,5	93,09	1,64	321,6	0,285	1,82	88,16	4,6	50,50
2	93,70	1,78	312,8	0,285	1,155	88,85	3,7	60,13
5	93,21	1,96	302,7	0,171	0,77	89,79	3,2	64,97
8	93,41	2,20	293,5	0,228	0,455	89,76	3,3	63,97



Şekil 6.6. Cevherden altın özütlemesinde farklı Fe²⁺/ Fe³⁺ molar oranlarında altın özütleme verimi.

Fe²⁺/ Fe³⁺ : 0, Fe²⁺/ Fe³⁺: 1/4 molar oranında, elde edilen sonuçlara göre çizilen yukarıdaki grafikte görüldüğü gibi, Fe²⁺ ilavesiz koşullarda altın özütleme veriminde ilk 2 saatte önemli bir artış olmasına karşın daha sonra bu artış sürdürülememektedir. Liç çözeltilisine Fe²⁺ eklenmesiyle altın özütleme verimi beklenildiği düzenli artış sağlanmış, ancak metalik altın numunesinde olduğu gibi, istenilen boyutlarda etki gözlemlenmemiştir. Bunun en önemli nedenlerinden birisi cevherde metalik altın çözüldürülmesine göre çok daha fazla etken olmasıdır. Diğer bir etken ise, Ek Açıklamalar-C'de XRD çıktısı verilmiş olan cevher numunesinin yapısında karbon bulunma olasılığı olabilir. Yapıda karbon bulunması çözeltiliye alınan altının tekrar karbon tarafından soğurulmasına neden olabilecektir. Sonuç olarak, Şekil 6.6'daki her iki çözünme eğrisinden liç süresindeki daha fazla artışın özütleme veriminde önemli bir artış sağlayamayacağı anlaşılmaktadır. Fe²⁺ eklenmesiyle liç çözeltilisinin EMK değerlerinde azalma gözlemlenmiştir ve artan karıştırma sürelerinde Fe²⁺ ilavesi, çözeltilinin EMK değerini düşürmüştür.

7. GENEL SONUÇLAR

Siyanürlemeye alternatif olarak tiyoüre ile altın özütlemesinde Fe^{2+}/Fe^{3+} molar oranı ile cevher tane boyutu, liç sıcaklığı ve süresinin etkileri incelenmiştir. Bu çalışmalar doğrultusunda şu sonuçlara ulaşılmıştır:

- Tiyoürenin formamidindisülfüre yükseltgenmesinde Fe^{2+} etkisinin belirlenebilmesi için farklı süre ve molar oranlarında altınsız olarak yapılan deneylerde, Fe^{2+} miktarındaki artışa bağlı olarak FDS oluşumunda kullanılan TU ve $D_{III}S$ tüketim hızlarının azaldığı görülmüştür. Bu azalma yükseltgenme tepkimelerinin büyük oranda tamamlandığı 10. saate kadar ortamda bozunmadan kalabileceğini göstermektedir.
- $Au \geq \% 99,5$ saflıktaki metalik altın örnekleri üzerine yapılan tiyoüre ile altın çözündürülmesinde, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 1/4 molar oranına göre Fe^{2+} ilavesi, Fe^{2+} ilavesiz (Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0) kullara oran \dot{a} TU ve $D_{III}S$ tüketim hızlarını yavaşlatarak zamana göre altın çözünme oranlarında daha düzenli bir artış sağlamıştır. Fe^{2+} ilavesi ile süre artışına bağlı olarak (9. ve 11. Saat) altın çözünme oranı da bir miktar artmış, ancak bu artış altın çözünmesinde belirgin bir üstünlük sağlayabilecek düzeyde gerçekleşmemiştir.
- Liç Sıcaklığının altının özütleme verimine etkisinin incelenmesinde, liç sıcaklığı altın özütlemesinde belirleyici bir etki göstermektedir. Oda sıcaklığında % 55,22 olan altın özütleme verimi 30°C'da yaklaşık % 20 oranında bir artışla % 66,22'ye yükselmektedir. 35°C'da görülen özütleme verimindeki azalma ise literatürde de belirtildiği gibi 40°C'a doğru tiyoüre bozunmasından kaynaklanabilecektir.

- Cevher tane boyutunun altın özütlemesine etkisinin incelendiği deney sonucuna göre en yüksek liç verimi (% 55,22) , tepkime yüzeyindeki artışa bağlı olarak 38 µm tane boyutu için elde edilmiştir.
- Liç süresinin altın özütlemesine etkisinin incelenmesi deneylerinde ise, Fe^{2+}/Fe^{3+} : 0 ve 1/4 molar oranlarında, elde edilen sonuçlara göre, liç çözeltisine Fe^{2+} eklenmesiyle altın özütleme veriminde düzenli bir artış sağlanmış, ancak metalik altın numunesinde olduğu gibi, istenilen boyutlarda etki gözlemlenmemiştir. Fe^{2+} ilavesiz olarak, daha kısa sürede elde edilen altın özütleme verimi (2 saat), Fe^{2+}/Fe^{3+} : ¼ koşulunda düzenli bir verim artışı ile daha uzun sürede ulaşılabilmektedir (5 saat). Bu durum, tiyoüre çözeltisi ile altın özütlemenin daha çok denge kontrollü olarak değil difüzyon ve kinetik kontrollü gerçekleştiğini göstermektedir. $Au(TU)_2^+$ kompleksinin çok kararlı bir bileşik olması da bu görüşü desteklemektedir (Kd: $9,1.10^{21}$, 25 °C'da).
- Aynı cevher numunesinin farklı yarılama örneği üzerine daha önce yapılmış olan araştırmada optimum koşullar olarak saptanan; pH: 1,5; K/S: 1/2 ; TU: 15,2 kg/ton cevh., $D_{III}S$: 140,9 kg/ton cevh.; SA: 46,2 kg/ton cevh. tüketimi koşulları sabit tutularak bu çalışmada en yüksek liç veriminin elde edildiği 38 µm tane boyutu ve 30°C liç sıcaklığı değerlerinde bile altın özütleme verimini % 66,62 düzeyinde kalması literatürde belirtildiği gibi Gümüşhane-Kaletaş altın cevheri için refrakter tipi bir yapısal özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Literatür bilgilerine göre, M.T.A. laboratuvarlarında yapılmış olan, doğrudan siyanürleme deneyinde de benzer oranlarda liç verimi elde edilmiş olduğundan bu cevher yatağının değerlendirilebilmesi, cevherin mineral yapısında bulunan ve altın özütlemesinde sorun yaratan As, S ve organik karbon gibi elementlerin kavurma işlemi ile uzaklaştırılmasını zorunlu kılmaktadır.

Ek Açıklamalar- A

KUPELASYON YÖNTEMİ, TİYOÜRE VE DEMİR İYONU (Fe^{3+}) TAYİNİ

A.1. Kupelasyon Yöntemi



Şekil A.1. Metal + Curuf



Şekil A.2. Kupel potada kurşun uçurulması



Şekil A.3. Kupel fırını



Şekil A.4. Hassas terazi (6 hassasiyetli)

M.T.A. laboratuvarlarında gerçekleştirilen kupelasyon yöntemi ile altın tayini TS EN 31426' ya göre yapılır. Belirli miktarlarda Na_2CO_3 , PbO , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, SiO_2 , C ilaveleriyle 25'er gramlık öğütülmüş ve analizi yapılması istenilen malzeme potalarda karıştırılıp fırında ergitilir ve katışlaşma sonucunda Şekil A.1.'de gösterilen metal+curuf (Şekil A.1.) yapısının oluşması sağlanır. Oluşan bu yapı çekiç darbeleriyle curuftan ayrılıp Şekil A.2'deki duruma getirilir. Kurşun, gümüş, altın alaşımından oluşan bu yapı kupel potalarda 1100 °C civarında kupel fırınlarında kurşun uçurma işlemine tabii tutulur (Şekil A.3.). Altın ve gümüş kupelin dibinde boncuk şeklinde kalır bu yapı "inci" olarak adlandırılır. İnci nitrik asit (HNO_3) ile gümüşten ayrılır. Sonuçta geriye kalan saf altın şekil 4'teki hassas terazide ppm ağırlığı hesaplanabilecek şekilde tartılır.

A.2. Tiyöüre Tayini

Etüvde 105 °C'de yaklaşık 2 saat kurutulmuş potasyum iyodattan 5,35g tartıldı, b,ir balon joje içerisinde damıtık suyla 1 litreye tamamlanarak 0,025 M KIO_3 standart titrasyon çözeltisi hazırlandı.

2 g nişasta 50 ml damıtık su ile karıştırıldı. Daha sonra 200 ml kaynamış damıtık su eklenerek tekrar karıştırıldı ve oda sıcaklığında soğutuldu ardından, süzgeç kağıdı yardımıyla süzüldü. Elde edilen nişasta çözeltisi buzdolabında saklanarak indikatör olarak kullanıldı.

45 ml ortofosforik asit alınıp damıtık suyla balon joje içerisinde 1 litreye tamamlandı. Böylece 2 N H_3PO_4 çözeltisi elde edildi.

Tiyöüre tayini için karıştırma sırasında önceden belirlenen zaman aralıklarında süzgeç kağıdında süzölmüş 10 ml numune alınıp 8-10 ml ortofosforik asit ve ardından 4-5 damla nişasta eklendi. Beher içerisindeki manyetik karıştırıcı ile karıştırma sağlanırken KIO_3 çözeltisiyle titre edildi. Mavi renk gözlelendiğinde titrasyon işlemine son verildi. Aşağıda verilen eşitlik yardımıyla ortamda kalan tiyöüre miktarından tüketilen TU miktarı hesaplanmıştır.

$$\text{Tiyöüre miktarı (g/L)} = \frac{C_{\text{KIO}_3} \cdot V_{\text{KIO}_3} \cdot n \cdot M_{\text{TU}}}{V_{\text{numune}}}$$

- C_{KIO_3} : KIO_3 çözeltisinin hacmi (0,025 M)
 V_{KIO_3} : Titrasyonda harcanan KIO_3 hacmi (ml)
 n : Titrasyonda transfer edilen elektron sayısı (6)
 M_{TU} : Tiyöürenin molekül ağırlığı (76 g/mol)
 V_{numune} : Titre edilen numune hacmi (ml)

A.3. Demir İyonu (Fe^{3+}) Tayini

Standart çözelti olarak kullanılmak üzere 0,025 M EDTA hazırlamak için 9,3 g EDTA tartılıp balon joje içinde 1 litre damıtık suda çözüldü. EDTA'nın indikatörü olarak kullanılması için 2 g salisilik asit 100 ml etil alkolde çözüldü.

Demir iyonu tayini için karıştırma sırasında deney düzeneğinin belirlediği zaman aralıklarında süzgeç kağıdında süzölmüş 10 ml numune alınıp üzerine 3-4 damla salisilik asit indikatörü ilave edildi. Beher içerisindeki manyetik karıştırıcı ile karıştırma sağlanırken EDTA çözeltisiyle titre edildi. Titrasyona başlamadan önce salisilik asit ilavesiyle mor renk olan çözelti, titre edildikçe açık sarı renge döndüğü yerde titrasyona son verildi. Harcanan EDTA hacmi aşağıdaki eşitlikte yazıldığında demir iyonu molaritesi hesaplanmış olur.

$$\text{Fe}^{3+} = \frac{V_{\text{EDTA}} \cdot C_{\text{EDTA}}}{V_{\text{Numune}}}$$

V_{EDTA} : Titrasyonda harcanan EDTA hacmi (ml)

C_{EDTA} : EDTA çözeltisinin molaritesi (0,025 M)

V_{Numune} : Titre edilen numune hacmi (ml)

1 mol $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 2 mol Fe^{3+} içerir. Fe^{3+} molaritesinden $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarı hesaplanıp başlangıçtaki $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ miktarından hesaplanılan değer çıkartıldığında harcanan miktar hesaplanır.

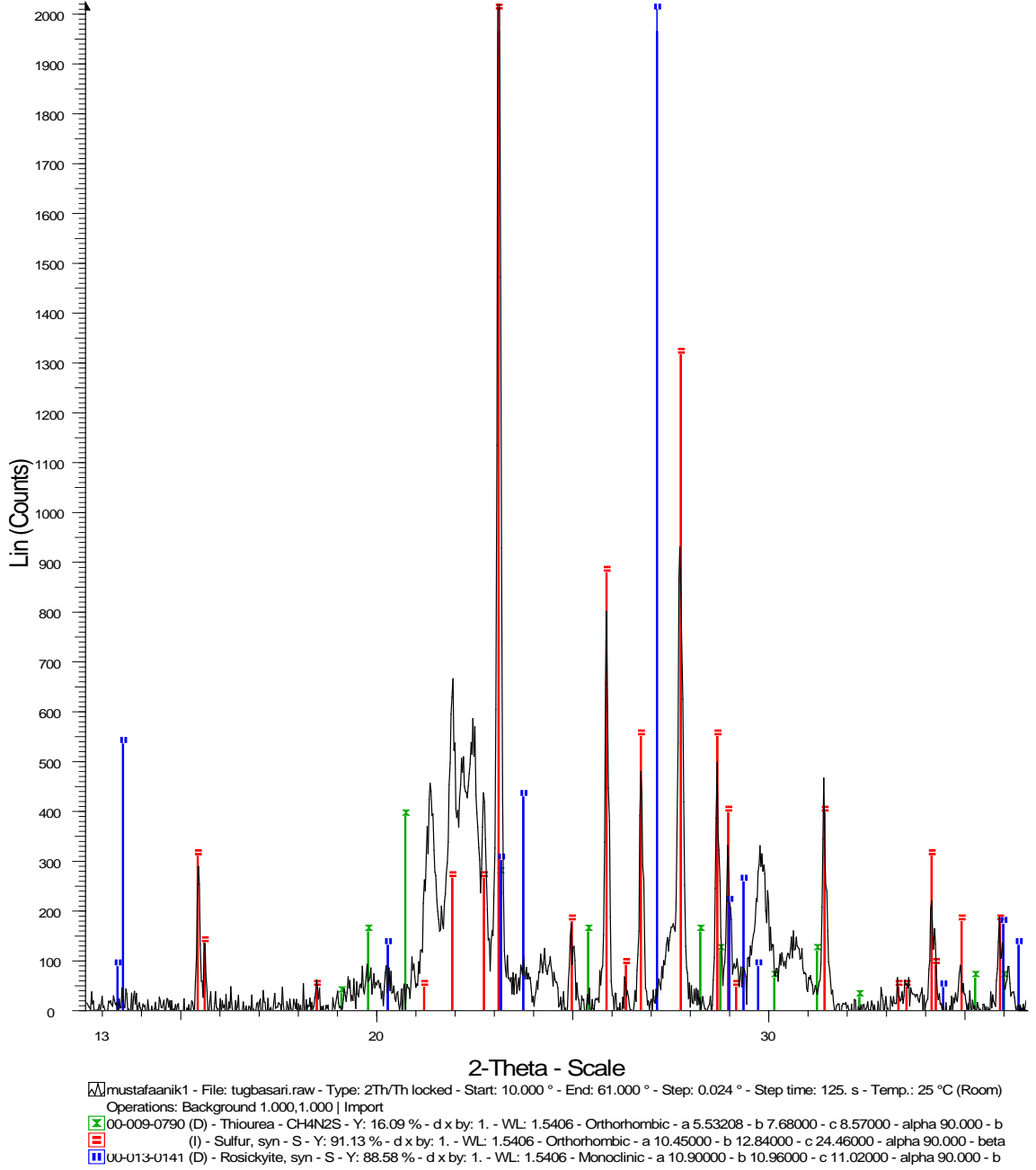
$$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \text{ miktarı} = \frac{\text{Fe}^{3+} \cdot M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}}{2}$$

Fe^{3+} : Fe^{3+} iyonunun molaritesi

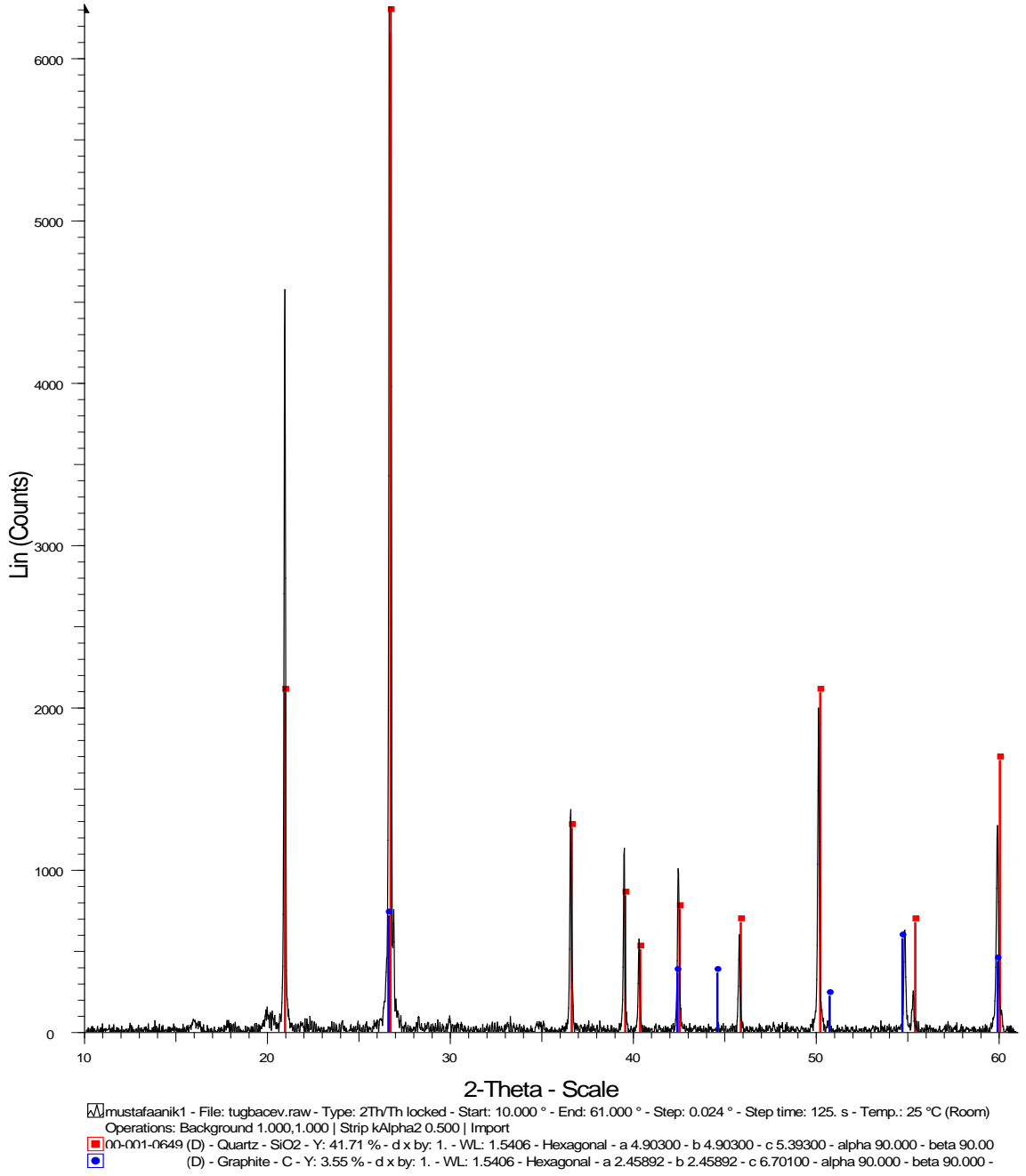
$M_{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 'ün molekül ağırlığı (520,35 g/mol)

Ek Açıklamalar-B

TİYOÜRE YÖNTEMİYLE METALİK ALTIN ÖZÜTLEME ÇÖZELTİSİNDE OLUŞAN SARI ÇÖKELEĞİN XRD SONUCU



Şekil B.1. Tiyüre yöntemiyle metalik altın özütleme çözeltisinde oluşan sarı çökeleğin XRD sonucu.

Ek Açıklamalar-C**ALTIN ÖZÜTLEMESİ DENEYLERİNDE KULLANILAN CEVHERİN XRD SONUCU**

Şekil C.1. Altın Özütlemesi deneylerinde kullanılan cevherin XRD sonucu.

Ek Açıklamalar-D

ALTININ SİYANÜRLEMİY İLE ÖZÜTLENDİĞİ BAZI ÜRETİM TESİSLERİ



Şekil D.1. Koza altın işletmeleri tesisi (<http> 1 : Karadaş, 2008).



Şekil D.2. Newmont Gold Company'ye ait Nevada Carlin altın madeni (<http> 4, 2008).

Ek Açıklamalar-D (devam)

Şekil D.3. Kışladağ-Eşme-Uşak-Türkiye'de uygulanan yığın liçi işleminde liç alanı uzaktan görüntüsü, Haziran 2006 (Küçük, 2007).

Ek Açıklamalar-E

GÜMÜŞHANE-KALETAŞ CEVHERİNİN MİNERALOJİK ANALİZİ VE ATEŞ ZAYIYATI

Çizelge E.1. Gümüşhane Kaletaş cevherinin mineralojik analizi ve ateş zayıyatı

Optik Spektrografik Yarı Kantitatif Analiz	%	Kimyasal analiz	%
Si	>10	Al ₂ O ₃	4,0
Al	1,5	Fe ₂ O ₃	5,0
Fe	3	SiO ₂	82,5
As	>1	Ateş Zayıyatı	4,85
Mg	0,03	As	1,75
Ca	0,04	S	0,36
Ti	0,02	Au	8,8 g/ton
Mn	0,015		
Cr	0,004		
Cu	0,002		
Ni	0,007		

8. KAYNAKLAR DİZİNİ

Altın Madencileri Derneği Yayınları , 2008.

Akçil, A., Çiftçi, H. ve Öztürk, T., 2007, Altın kazanımında tiyosülfat liçi uygulaması, Madencilik, Cilt 46, Sayı 4, Sayfa 31-45, Aralık 2007.

Atalay, Ü. ve Örgül S., 2000, Tiyöüre liçi (özütlemesi) ile altın kazanımı olanağının araştırılması, TÜBİTAK proje no: YDABÇAG-522, 50 s.

Avşaroğlu, N., 2004, Madencilğin Rengi Sarı(mı)dır, 19. Uluslararası Madencilik Sempozyumu ve Fuarı, 39.

Aydın, A., 2007, Melamin-Formaldehit-Tiyöüre Reçinesi İle Çözeltilerden Altın(III) Kazanılması, Kimya Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 77 s.

Bache.J.J., 1987, World.gold Deposits.

Bayraktar, 1995, Cevherlerden altın üretimi ve Türkiye’de altın madenciliği-Potansiyel-Ekonomi-Yapısal boyut, YMGV yayınları, İstanbul, 59-74.

Çilingir, Y., 1996, Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi Yayınları, Cilt I.

Dajun L. and Guanghui, B., 1992, The Kinetics of the adsoption of gold from thiourea solutions by charcoal, Hydrometallurgy, 95-109.

D.P.T., 2001, VIII. Beş yıllık kalkınma planı, madencilik özel ihtisas komisyonu raporu, metal madenler alt komisyonu, değerli metaller çalışma grubu. D.P.T: 2623-ÖİK: 634, 28 s.

Esen, M., 2009, Tiyöüre yöntemi ile altın kazanımında yükseltgen madde miktarının çözünme kinetiğine etkisi, Eskişehir Osmaniye Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü Mühendislik Çözümleri Ödevi, 50 s.

- Gönen, N., Körpe, E., Yıldırım, M.E. and Selengil, U. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions, *Minerals Engineering*, 20, 559-565.
- Gönen, N., Kekeç, K. ve Yıldırım, M., 1997, Gümüşhane-Mastra cevherlerinden altın kazanımında tiyoüre yönteminin uygulanabilirliğinin araştırılması, M.T.A., Rapor No: 1790, 21 s.
- Gönen, N., Ağırööl, A., Kılıç, S., Kızılkaya, B., Oktay, C., Özşuca, D. ve Üçgöl E., 1999, Gümüşhane- Kaletaş cevherinden siyanürleme yöntemiyle altın kazanımı, M.T.A., Rapor No: 1324, 9 s.
- Gönen, N., 2002, Leaching of finely disseminated gold ore with cyanide and thiourea solutions, *Hydrometallurgy*, 69, 169-176.
- Gönen, N., Kabasakal, S. and Özdil, G., 2004, Recovery of cyanide in gold leach waste solution by volatilization and absorption, *Journal of Hazardous Materials*, B113, 231-236.
- Gönen, N., 1992, Altın teknolojisi ve siyanürleme yöntemiyle altın üretim prosesleri, M.T.A., Rapor No: 289.
- Gönen, N., Kabasakal, S., Komaç, O. Ş., Selengil, U. ve Ölçer T., 2010, Gümüşhane-Kaletaş cevherinden tiyoüre yöntemi ile altın kazanımında kavurmanın LİÇ ve CIL (Carbon in leach) süreçlerine etkisinin incelenmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Proje Gelişme Raporu, Proje No: 200915004, 24 s.
- Gönen, N., 2009, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Hidrometalurji ders notları.
- http 1, 2010, <http://www.kozaaltın.com.tr>
- http 2, 2010, <http://www.newmont.com>
- http 3, 2010, <http://tr.wikipedia.org/wiki/Tiyo%C3%BCre>
- Karaca, E., 2004, Tiyoüre ile altın çözündürme kinetiğine yükseltgen madde etkisinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 61 s.

- Karakaya, E., 2004, Altın Madenciliği Atık sularında Hidrojen Peroksit ve Bakır Kaplanmış Pomza Taşı İle Siyanür Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 93 s.
- Karadaş, F., 2008, Siyanür ve yan etkileri, Katalizör Popüler bilim dergisi, 2, 5-7.
- Küçük, C., 2007, Siyanürle Liç yöntemiyle Cevherden Altın Kazanımı, Çevresel Sorunlar ve Türkiye Örnekleri, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, 148 s.
- Kuzugüdenli, Ö. E. and Kantar Ç., 1999, Alternates to gold recovery by cyanide leaching, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 15, 119-127.
- Li J., Miller, J.D., 2002, Reaction kinetics for gold dissolution in acid thiourea solution using formamidine disulfide as oxidant, Hydrometallurgy, 63, 3, 215-223.
- Longsdon, J. M., Hagelstein, K. and Mudder, T., 2001, Altın üretiminde siyanür yöntemi, International Council on Metals and The Environment.
- MTA Elektronik Haber Sayfası, Aralık 2006, Türkiye Altın Cevheri Yatakları Haritası.
- Oygür, V., 1996, Dünya altın madenciliği ve Türkiye'nin altın potansiyeli, Jeoloji Mühendisliği, 49,55-63.
- Önal, G., Yüce, A. E. ve Karahan, S., 1995, Türkiye'de altın madenciliği.
- Örgül, S. and Atalay, U., 2002, Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for Turkish gold ore, Hydrometallurgy, 67, 71-77
- Selengil, U., 2005, Gümüşhane-Kaletaş cevherinden tiyoüre ile altın özütleme yönteminin araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 170 s.
- Shulze., R.G., 1984, New Aspects in thiourea leaching of precious metals, Journal of Metals, 36, 6, 62-65.

- Smith, A., Mudder, T., 1991, The chemistry and treatment of cyanidation wastes, Mining Journal Books Limited, London, 345.
- Tanrıverdi, M., Mordođan, H. and İpekoğlu, Ü., 2004, Leaching of Ovacık gold ore with cyanide, thiourea and thiosulphate, Minerals Engineering, 18, 363-365.
- T.M.M.O.B., Bergama-Ovacık altın işletmesi girişimi konusunda TÜBİTAK-YDABÇAG uzmanlar komisyonu raporu'nun eleştirisi, 75. sayısı.
- Tükel, C., Celik, H., İpekoğlu, Ü., Tanrıverdi, M., Leaching of Ovacık gold ore with cyanide and thiourea, Changing Scopes in Mineral Processing, Proceedings of the 6th International Symposium, Kuşadası / TURKEY (1996), 567-572
- Tümer, L., 1993, Türkiye altın ve gümüş envanteri, MTA, Rap.No: 198.
- Ubal dini, S., Fornari, P., Massidda, R. and Abbuzzese, C., 1997, An innovative thiourea gold leaching process, Hydrometallurgy, 48, 113-124.
- U.S.Geological Survey, Mineral commodity Summaries, januar 2006.
- Yavuz, N., 2000, Altın Madenciliğinde siyanürleme yöntemi, Standart, 69-79.
- Yavuz, C., 2008, Siyanürle altın çıkarmak, Katalizör Popüler bilim dergisi, 2, 7-9.
- Yüce, A. E., 1995, Altın-gümüş içeren sülfürlü bakırlı-pirit cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüş kazanımı, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 113 s.
- Yüce, A. E. ve Önal, G., 1997, Altın madenciliği ve çevre.