

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SIYANÜR LİÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN METALLERİN ÇÖKTÜRÜLMESİ VE
SIYANÜRÜN GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Müh. Elif KOÇ

HAZİRAN 2016

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**SİYANÜR LİÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN METALLERİN ÇÖKTÜRÜLMESİ VE SİYANÜRÜN
GERİ KAZANIMI**

ELİF KOÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

“MADEN YÜKSEK MÜHENDİSİ”

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 02/ 05 /2016

Tezin Savunma Tarihi: : 03 /06 /2016

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hacı DEVECİ

Trabzon 2016

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Elif KOÇ Tarafından Hazırlanan**

**SİYANÜR LİÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN METALLERİN ÇÖKTÜRÜLMESİ VE SİYANÜRÜN
GERİ KAZANIMI**


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

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Ata Utku AKÇİL

Üye : Prof. Dr. Hacı DEVECİ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu tez Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmada, siyanür liçi çözeltilerinden metallerin trimercapto-s-triazine (TMT) ile çöktürülmesi ve siyanürün geri kazanımı amaçlanmıştır.

Bu çalışma, Türkiye Bilimsel ve Teknoloji Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 213M492 no'lu proje olarak 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı kapsamında kabul edilmiş ve desteklenmiştir. Çalışmalarda FBB-2015-5393 numaralı K.T.Ü. B.A.P. projesinin imkânlarından da yararlanılmıştır. Verilen destekten dolayı TÜBİTAK'a ve Karadeniz Teknik Üniversitesi B.A.P. birimine teşekkür ederim.

Tezimin her aşamasında emeğini esirgemeyen ve tecrübelerini paylaşan danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ'ye, çalışmalar süresince yardımcı olan Yrd. Doç. Dr. Ersin Yener YAZICI, Yrd. Doç. Dr. Oktay CELEP'e ve karakterizasyon analizleri sırasındaki yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr. Fatih ERDEMİR'e teşekkür ederim. Deneysel çalışmalar boyunca desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Arş. Gör. Fırat AHLATCI, Pelin ALTINKAYA, Mert KUZU ve Yusuf YİĞİT'e teşekkür ederim. Lisans ve yüksek lisans eğitimlerim boyunca her zaman yanımda olan tüm bölüm hocalarıma teşekkürlerimi sunarım. Öğrenim hayatım her anında maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan değerli aileme ve nişanlım Erol YILMAZ'a en derin şükranlarımı sunarım.

Elif KOÇ
Trabzon 2016

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Siyanür Liçi Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi ve Siyanürün Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Hacı DEVECİ ‘nin sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 03/06/2016

Elif KOÇ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.1.1. Siyanür ve Özellikleri.....	5
1.2. Siyanür Liçi ve Karşılaşılan Problemler.....	11
1.2.1. Siyanür Liçi ile Cevherlerden Altın Kazanımı	11
1.2.2. Bakır ve Çinko Gibi Siyanür Tüketen Bileşenler İçeren Cevherlerin Liçinde Karşılaşılan Sorunlar	11
1.2.3. Çözelti Saflaştırma/Kazanım Aşamalarında Oluşan Problemler.....	16
1.2.4. Atık Çözeltilerden Siyanürün Uzaklaştırılması ve Çevresel/Yasal Zorunluluklar	18
1.2.4.1. Siyanürün Bozundurulması ve Bakırlı Altın Cevherlerindeki Durum	18
1.2.4.2. Siyanür Geri Kazanımında Mevcut ve Potansiyel Teknolojiler	19
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1. Ön Testler	26
2.1.1. Ön Çöktürme Testleri	26
2.1.2. Katı/Sıvı Ayırımı Testleri.....	26
2.2. Sentetik Çözeltilerden Yapılan Testler.....	27
2.2.1. Çinko Siyanür Çözeltilerinden Çinkonun Kazanımı	29
2.2.2. Gümüş Siyanür Çözeltilerinden Gümüşün Kazanımı	30
2.2.3. Bakır Siyanür Çözeltilerinden Bakırın Kazanımı.....	32
2.3. Yüklü Liç Çözeltilerinin Üretilmesi ve Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı	32

2.3.1.	Malzemelerin Karakterizasyonu ve Ön Hazırlık Çalışmaları.....	32
2.3.2.	Yüklü Liç Çözeltilerinin Üretilmesi	35
2.3.3.	Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanılması.....	35
2.4.	Analitik Yöntemler	36
2.4.1.	Siyanür Analiz Yöntemleri	36
2.4.1.1.	Gümüş Nitrat Titrasyonu (Rodanin İndikatörlü) ile Serbest Siyanür Tayini ...	36
2.4.1.2.	Potansiyometrik Gümüş Nitrat Titrasyonu ile Serbest Siyanür Tayini	37
2.4.2.	Cevher, Çözelti ve Çökeleklerin Karakterizasyonu	38
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	40
3.1.	Siyanür Analizi Yöntemleri.....	40
3.1.1.	Gümüş Nitrat Titrasyonu (Rodanin İndikatörlü) ile Serbest Siyanür Tayini ...	40
3.1.2.	Potansiyometrik Gümüş Nitrat Titrasyonu ile Serbest Siyanür Tayini	43
3.2.	Ön Testler	44
3.2.1.	Ön Çöktürme Testleri	44
3.2.2.	Flokülant Seçimi.....	45
3.2.3.	Mikro-Filtrasyon Testleri	46
3.3.	Sentetik Çözeltilerden Metallerin Çöktürülmesi ve Siyanürün Geri Kazanılması	48
3.3.1.	Çinko Siyanür Çözeltilerinden Çinkonun Kazanımı	48
3.3.1.1.	TMT Dozajının ve Çöktürme Süresinin Etkisi.....	48
3.3.1.2.	pH'nın Etkisi.....	49
3.3.1.3.	Sıcaklığın Etkisi.....	50
3.3.1.4.	İstatistiksel Deney Tasarımı ile Parametre Etkileri	51
3.3.1.5.	Aşılamanın Etkisi	55
3.3.1.6.	Çinko Çözelti ve Çökeleklerin Karakterizasyonu	56
3.3.2.	Gümüş Siyanür Çözeltilerinden Gümüş Kazanımı	59
3.3.2.1.	TMT Dozajının ve Çöktürme Süresinin Gümüş Kazanımına Etkisi	59
3.3.2.2.	NaCN Konsantrasyonunun TMT ile Çöktürme Üzerine Etkisi.....	60
3.3.2.3.	İstatistiksel Deney Tasarımı ile Parametre Etkileri	61
3.3.2.4.	Gümüş Çözelti ve Çökeleklerin Karakterizasyonu	65
3.3.3.	Bakır Siyanür Çözeltilerinden Bakırın Kazanımı.....	67
3.4.	Gerçek Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi ve Siyanürün Geri Kazanımı.....	71
3.4.1.	Altın ve Gümüş Cevherlerinin Siyanür Liçi.....	71

3.4.2.	Üretilen Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi.....	75
4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	78
5.	KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ		



ÖZET

SİYANÜR LİÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN METALLERİN ÇÖKTÜRÜLMESİ VE
SİYANÜRÜN GERİ KAZANIMI

Elif KOÇ

Karadeniz Teknik Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hacı DEVECİ

2016, 88 Sayfa

Cevherlerden altın/gümüş kazanımında en yaygın olarak kullanılan siyanür liçi yöntemi, seçimli bir yöntem değildir. Cevherde bulunan bazı bakır, çinko gibi mineraller de siyanür liçi koşullarında çözünerek siyanür tüketimini arttırmaktadır. Metallerin çözünmesi ve yüksek siyanür tüketimi liç ve çözelti saflaştırma/kazanım süreçlerinde teknik ve ekonomik sorunlara yol açmaktadır. Yüksek siyanür tüketimine neden olan cevherlerden siyanürün geri kazanımı büyük önem taşımaktadır. Mevcut endüstriyel siyanür geri kazanımı proseslerinin olumsuz yönlerini dikkate alarak, bu çalışmada endüstriyel uygulama potansiyeli olan etkin, yeni ve alternatif bir yöntemin geliştirilmesini öngörülmüştür. Önerilen yöntem, toksik etkisi düşük organik bir reaktif olan trimercapto-s-triazine (TMT) kullanılarak, siyanür kompleksleri halinde bulunan metallerin, metal-TMT bileşiği şeklinde altından seçimli olarak çöktürülmesi ve kompleks halindeki siyanürün serbestleştirilmesi (geri kazanımı) esasına dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda sentetik ve gerçek yüklü liç çözeltilerinden TMT ile çinko ve gümüşün kısa sürede (5-15 dk.) yüksek verimlerle (>%91) kazanıldığı, ancak bakırın çökme kinetiğinin çok yavaş olduğu (4 günde %55 Cu) belirlenmiştir. TMT dozajının artırılması metallerin çöktürme verimini arttırmasına karşın yüksek siyanür konsantrasyonlarının çinko ve bakırın çöktürme performansını olumsuz etkilediği görülmüştür. Farklı Au/Ag cevherlerinin siyanür liçinden elde edilen yüklü çözeltilerden yürütülen testlerde, çinko ve gümüşün altından seçimli olarak yüksek verimle (%99) çöktürülebildiğini göstermiştir. Bu testlerde bakırın çökme verimi \leq %13,3 seviyesinde kalmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar, önerilen çöktürme yöntemi ile yüklü liç çözeltilerinden özellikle gümüş ve çinkonun altından seçimli olarak kazanılabileceğini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Altın/gümüş, siyanür, geri kazanım, çözelti saflaştırma, metal kazanımı, çöktürme, bakır, çinko, atık yönetimi, çevre.

Master Thesis

SUMMARY

METALS PRECIPITATION AND RECOVERY OF CYANIDE FROM CYANIDE
LEACHING SOLUTIONS

Elif KOC

Karadeniz Technical University

The Graduate School of Natural and Applied Sciences

Mining Engineering Graduate Program

Supervisor: Prof. Dr. Hacı DEVECİ

2016, 88 Pages

Cyanide leaching, the most common method employed for the extraction of gold/silver from ores, is not a selective method. Copper, zinc etc. minerals present in the ore are also dissolved under cyanide leaching conditions leading to high consumption of cyanide. Ready dissolution of metals and high consumption of cyanide can lead to technical problems and high treatment costs during leaching and solution purification/recovery stages. Recovery of cyanide is of great importance from ores with high cyanide consumption. In view of the shortcomings of the current industrial cyanide recovery process, the development of a new and alternative process with its potential for practical application is considered in this study. The proposed process is based on the precipitation of metals that are complexed with cyanide as metal-TMT compound using an organic trimercapto-s-triazine (TMT) with low toxicity. The experimental studies have shown that silver and zinc can be rapidly and extensively precipitated by using TMT from synthetic and real pregnant leach solutions i.e. >91% Ag&Zn recoveries over 5-15 min. However, the precipitation of copper by TMT was determined to be very slow (55% Cu in 4 days). Increasing the TMT dosage was found to enhance the precipitation of metals while high cyanide concentrations adversely affected precipitation of Zn and Cu. The precipitation tests have also demonstrated that high silver and zinc recoveries (e.g. 99%) with high selectivity over gold can be readily achieved from the pregnant leach solutions obtained from cyanide leaching of different Au/Ag ores. In these tests the precipitation of copper was limited to $\leq 13.3\%$. These findings indicated that the proposed precipitation method can be potentially utilised for the treatment of cyanide leaching solutions for the selective recovery of silver and zinc, in particular, over gold.

Key Words: Gold/silver, cyanide, recycling/recovery, solution purification, precipitation, metal recovery, copper, waste management, environment.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.	Altın cevherlerinin sınıflandırılması	1
Şekil 2.	Serbest altın cevherlerinden altın kazanımı akım şeması.....	2
Şekil 3.	Refrakter altın cevherlerinden altın kazanımı akım şeması	4
Şekil 4.	Türkiye'deki altın ve gümüş cevherleşme sahaları	5
Şekil 5.	NaCN yapısı ve görünümü	6
Şekil 6.	Dünyada üretilen siyanürün madencilikte kullanım oranı	7
Şekil 7.	HCN ve CN ⁻ oranlarının (%) pH'ya göre değişimi (25°C)	8
Şekil 8.	Ovacık altın madeni akım şeması.....	10
Şekil 9.	Bazı bakır minerallerinin siyanür çözeltisindeki (~1 g/L NaCN) çözünme oranları.....	14
Şekil 10.	Serbest/refrakter altın cevherlerinden siyanür liçi ile altın kazanımı için genel akım şeması	17
Şekil 11.	AVR prosesi akım şeması	20
Şekil 12.	SART prosesinin akım şeması	21
Şekil 13.	TMT (a) ve metal-TMT (b) bileşiğinin yapısı.....	26
Şekil 14.	DAIHAN Wisecube WIS-20 çalkalayıcı (a) ve NüveNF400 santrifüj (b) cihazları	28
Şekil 15.	Atomik absorpsiyon spektrometre (Perkin Elmer AAnalyst 400) cihazı.....	28
Şekil 16.	Bakırca zengin altın cevherinin XRD analizi.....	33
Şekil 17.	Piritik altın konsantresinin XRD analizi	34
Şekil 18.	Gümüş cevherinin XRD analizi	34
Şekil 19.	Potansiyometrik gümüş nitrat titrasyonu için analiz ünitesi	38
Şekil 20.	SEM-EDS cihazı (Zeiss EVO LS10)	39

Şekil 21.	Bakırın GNT-rodanın analizi üzerine etkisi (a)[CN ⁻]: 0,01 M; (b)[CN ⁻]: 0,02 M ve (c)[CN ⁻]: 0,03 M (pH 12)	41
Şekil 22.	Çinkonun GNT-rodanın analizi üzerine etkisi (a) [CN ⁻]:0,02 M ve (b) [CN ⁻]:0,03 M (pH 12).....	42
Şekil 23.	Gümüşün GNT-rodanın analizi üzerine etkisi [CN ⁻]: 0,01 M (pH 12)	42
Şekil 24.	TMT içeren siyanür çözeltisine (rodanınli) gümüş nitrat ilavesinden, (a) önce (b) . sonra çözelti görünüşleri.....	44
Şekil 25.	TMT dozajı ve süreye bağlı transmittans değişimi (1000 mg/L Zn; 3 g/L NaCN; [CN ⁻]/[Zn]=4; pH 11,5)	45
Şekil 26.	Flokülant tipinin çinko-TMT bileşiklerinin çökelme hızına etkisi	46
Şekil 27.	Non-iyonik flokülant dozajının çinko-TMT bileşiklerinin çökelme hızına etkisi	46
Şekil 28.	Çinko-TMT çökeleklerinin filtrasyon karakteristikleri (a) 60 dk ve (b) 180 dk karıştırma sonrası	47
Şekil 29.	Çinko siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile çinko çöktürme kinetiği (Zn=500 mg/L; [CN ⁻]/[Zn]=4; 1,5 g/L NaCN; pH 11,5)	48
Şekil 30.	Çinko siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile siyanür geri kazanım kinetiği (Zn=500 mg/L; [CN ⁻]/[Zn]=4; 1,5 g/L NaCN; pH 11,5)	49
Şekil 31.	pH'nın çinko çöktürme verimine etkisi (TMT=63 mM; Zn=500 mg/L; [CN ⁻]/[Zn]=4; 1,5 g/L NaCN; pH 11,5; 60 dk).....	50
Şekil 32.	TMT'nin pH'a bağlı türleme grafiği	50
Şekil 33.	Sıcaklığın çökme verimi üzerine etkisi (TMT=63 mM; Zn=500 mg/L; [CN ⁻]/[Zn]=4; 1,5 g/L NaCN; pH 11,50; 60 dk).....	51
Şekil 34.	Çinko çöktürme verimi (a, b, c grafikleri) ve siyanür geri kazanım verimi (d, e, f grafikleri) sonuçlarına göre çizilen tepki yüzey grafikleri	55
Şekil 35.	Aşılamanın çöktürme verimine etkisi (TMT=159 mM; Zn=1000 mg/L; [CN ⁻]/[Zn]=4; 3 g/L NaCN; pH 11,50)	56
Şekil 36.	Zn-TMT çökeleğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	57
Şekil 37.	Çinko-TMT çökeleklerinin mikroskop görüntüleri.....	57
Şekil 38.	Siyanür, metal-siyanür, siyanür-TMT çözeltilerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	58
Şekil 39.	TMT ve metal-TMT çökeleklerinin FT-IR spektrumları	58

Şekil 40.	TMT ve metal-TMT çökeleklerinin XRD analizleri.....	58
Şekil 41.	TMT ve metal-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları.....	59
Şekil 42.	Ag-TMT çöktürme testlerinde TMT dozajının etkisi (Ag=40 mg/L; [CN ⁻]/[Ag]=3; 54,5 mg/L NaCN; pH 11,50; Süre:60 dk)	60
Şekil 43.	Gümüş siyanür çözeltilerinden TMT ile gümüş çöktürme kinetiği (Ag=40 mg/L; [CN ⁻]/[Ag]=3; 6,91 mM TMT; 54,5 mg/L NaCN; pH 11,50)	60
Şekil 44.	Ag-TMT çöktürme testlerinde NaCN konsantrasyonunun etkisi.....	61
Şekil 45.	Gümüş çöktürme verimi (a, b, c grafikleri) ve siyanür geri kazanım verimi (d, e, f grafikleri) sonuçlarına göre çizilen tepki yüzey grafikleri	64
Şekil 46.	Ag-TMT çöktürme deneyi SEM görüntüsü ve EDS analizi	65
Şekil 47.	Ag-TMT çökeleğinin mikroskop görüntüleri.....	65
Şekil 48.	Siyanür, gümüş-siyanür ve siyanür-TMT çözeltilerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	66
Şekil 49.	TMT ve metal-TMT çökeleklerinin FT-IR spektrumları	66
Şekil 50.	Ag-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları	67
Şekil 51.	Bakır siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile bakır çöktürme kinetikleri (Cu=500 mg/L; [CN ⁻]/[Cu]=3; 1,15 g/L NaCN; pH 11,50).....	68
Şekil 52.	Bakır siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile siyanür geri kazanım kinetikleri (Cu=500 mg/L; [CN ⁻]/[Cu]=3; 1,15 g/L NaCN; pH 11,50)	68
Şekil 53.	Cu-TMT çökeleği SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	69
Şekil 54.	TMT çökeleğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi.....	69
Şekil 55.	Siyanür, metal-siyanür ve siyanür-TMT çözeltilerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları.....	70
Şekil 56.	TMT ve metal-TMT çökeleklerinin FT-IR spektrumları	70
Şekil 57.	TMT ve metal-TMT çökeleklerinin XRD analizi	71
Şekil 58.	Cu-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları	71
Şekil 59.	Bakır içeriği yüksek altın cevherinin siyanür liçi grafikleri (pH 11,50; 25°C; Katı Oranı: %20; d ₈₀ =20 µm).....	72

Şekil 60.	Bakırca zengin pirit konsantresinin siyanür liçi grafikleri (pH 11,50; 25°C; Katı Oranı: %20; $d_{80}=50 \mu\text{m}$).....	73
Şekil 61.	Gümüş cevherinin siyanür liçi grafikleri (1,5 g/L NaCN; pH 11,50; 25°C; Katı Oranı: %20; $d_{80}=15 \mu\text{m}$).....	74
Şekil 62.	Gümüş cevherinin siyanür liçi sonrası çözültiden metal kazanımına TMT dozajının etkisi (1,5 g/L NaCN liç çözeltisi; pH 11,50; 60 dk; 25°C)	75
Şekil 63.	Bakır içeriği yüksek altın cevherinin siyanür liçi sonrası organik reaktif (TMT) çöktürme verimleri (pH 11,5; 60 dk; 25 °C)	76
Şekil 64.	Bakırca zengin pirit konsantresinin siyanür liçi sonrası organik reaktif (TMT) çöktürme verimleri (pH 11,50; 25 °C; 60 dk)	77
Şekil 65.	Önerilen çöktürme prosesinin akım şeması.....	79

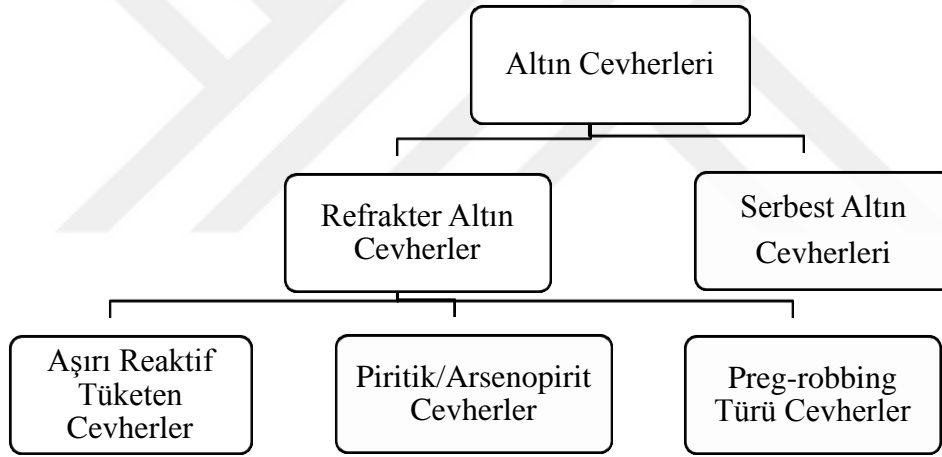
TABLolar DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1. Metal siyanür kompleksleri ve ayırışma özellikleri	8
Tablo 2. Bazı metal siyanür komplekslerinin denge sabitleri.....	9
Tablo 3. Ülkemizde bulunan bazı Au-Cu cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri.....	12
Tablo 4. Siyanür çözeltisinde metal ve minerallerin çözünürlükleri.....	13
Tablo 5. Siyanür geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması.....	23
Tablo 6. TMT reaktifinin genel özellikleri.....	25
Tablo 7. DeneYlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri.....	29
Tablo 8. Çinko-TMT çöktürme deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri	30
Tablo 9. Çinko-TMT çöktürme deneylerinde uygulanan deney tasarım düzeni	30
Tablo 10. Gümüş-TMT çöktürme deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri	31
Tablo 11. Gümüş-TMT çöktürme deneylerinde uygulanan deney tasarım düzeni	31
Tablo 12. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin içerikleri	33
Tablo 13. Cevherler için siyanür liçi koşulları	35
Tablo 14. Bakır varlığında yapılan potansiyometrik GNT analizleri ([CN ⁻]: 0.03 M; pH 12).....	43
Tablo 15. Tasarım deneyi sonuçlarında Zn çöktürme verimi ve siyanür geri kazanım verimi sonuçları (pH 11,50; 60 dk).....	52
Tablo 16. Siyanür geri kazanım verimine (%) göre varyans analiz tablosu.....	53
Tablo 17. Çinko çöktürme verimine (%) göre varyans analiz tablosu	54
Tablo 18. Tasarım deneyi sonuçlarında Ag çöktürme verimi ve siyanür geri kazanım verimi sonuçları (pH 11,50; 60 dk).....	62
Tablo 19. Gümüş çöktürme verimine (%) göre varyans analizi tablosu	62
Tablo 20. Siyanür geri kazanım verimine (%) göre varyans analizi tablosu.....	63
Tablo 21. Cevherlerin yüklü liç çözeltilerinin metal konsantrasyonları (mg/L) (24 saat)	75
Tablo 22. TMT ile metallerin çöktürülmesi ve siyanürün geri kazanımının avantaj ve dezavantajları.....	80

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

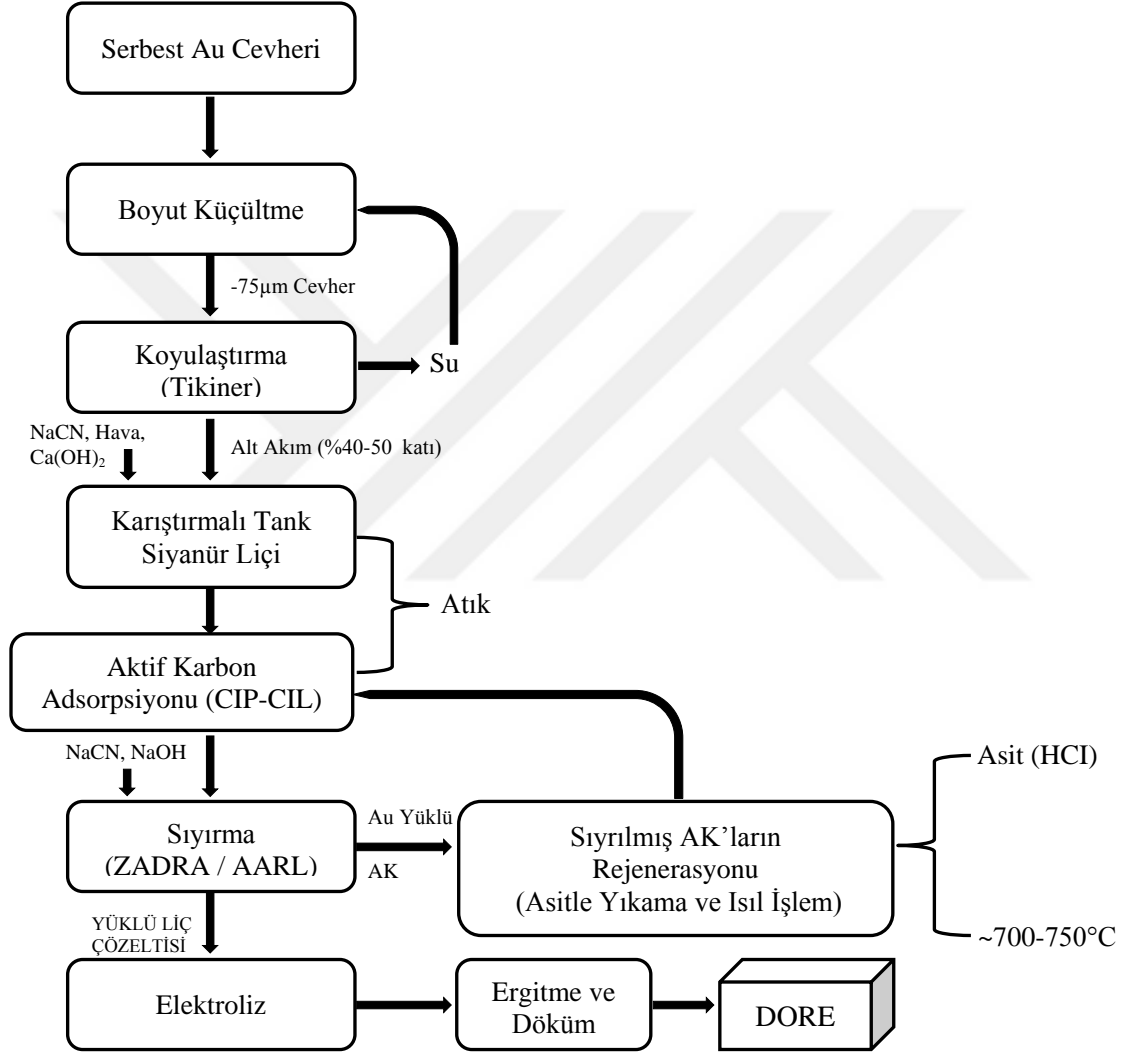
Altın yumuşak, kolay işlenebilmesi ve korozyona karşı dayanıklı olması gibi özelliklerinden dolayı eski çağlardan beri insanlar tarafından çeşitli şekillerde kullanılmıştır (Yüce, 2014). Altın, düşük tenörlü 0,5-2 g/ton cevherlerden üretilir. Altın cevherleri mineralojik özelliklerine göre genel olarak serbest ve refrakter altın cevherleri olarak Şekil 1'deki gibi sınıflandırılır.



Şekil 1. Altın cevherlerinin sınıflandırılması (Lunt and Weeks, 2005).

Plaser tipteki cevherler, serbest altın içeren ve kimyasal ön-işlem gerektirmeden yüksek verimle (>%90) altının kazanıldığı cevherlerdir. Bu cevherler; oluklar ya da sallantılı masalarda graviteye dayalı fiziksel yöntemlerle zenginleştirilmektedir. Bu cevherlerden altın kazanımında Knelson ya da Falcon gibi modern gravite kuvvetinin ve merkezkaç kuvvetinin etkin olduğu cihazlar kullanılmaktadır (Akcil ve Çiftçi, 2009). Öğütmeyle nispeten iri boyutta serbestleşen altın cevherleri basit gravite teknikleri ile veya direkt siyanür liçi ile değerlendirilmektedir. Bu cevherlerden altın kazanma verimi öğütme boyutuna bağlıdır.

Altının basit bir şekilde öğütmeyle serbestleştiği cevherlere 20-30 saat süreli, 100-250 mg/L siyanür konsantrasyonunda ve pH 10,5-11 civarında liç işlemi uygulandığında, altın %90'nın üzerinde verim ile kazanılabilmektedir (20-30 saat liç süresi) (Çelik, 2005). Şekil 2'de serbest altın cevherlerinden altın kazanımı akım şemasında verilen yol izlenerek fiziksel işlemler sonucu elde edilen cevher kimyasal zenginleştirme işlemlerine tabi tutulur.



Şekil 2. Serbest altın cevherlerinden altın kazanımı akım şeması (Deveci, 2011).

Altın cevheri tane boyutu $<75 \mu\text{m}$ 'a öğütüldükten sonra siyanürle liç işlemine tabi tutulduğunda altın kazanma verimi $<80\%$ ise refrakter altın cevheri olarak değerlendirilir. Refrakter cevherlerde pirit ve arsenopirit başlıca altın içeren sülfür mineralleridir (Çelik,

2004). Altının refrakterliğini etkileyen başlıca mineralojik faktörler aşağıda verilmiştir (Akcil ve Çiftçi, 2009).

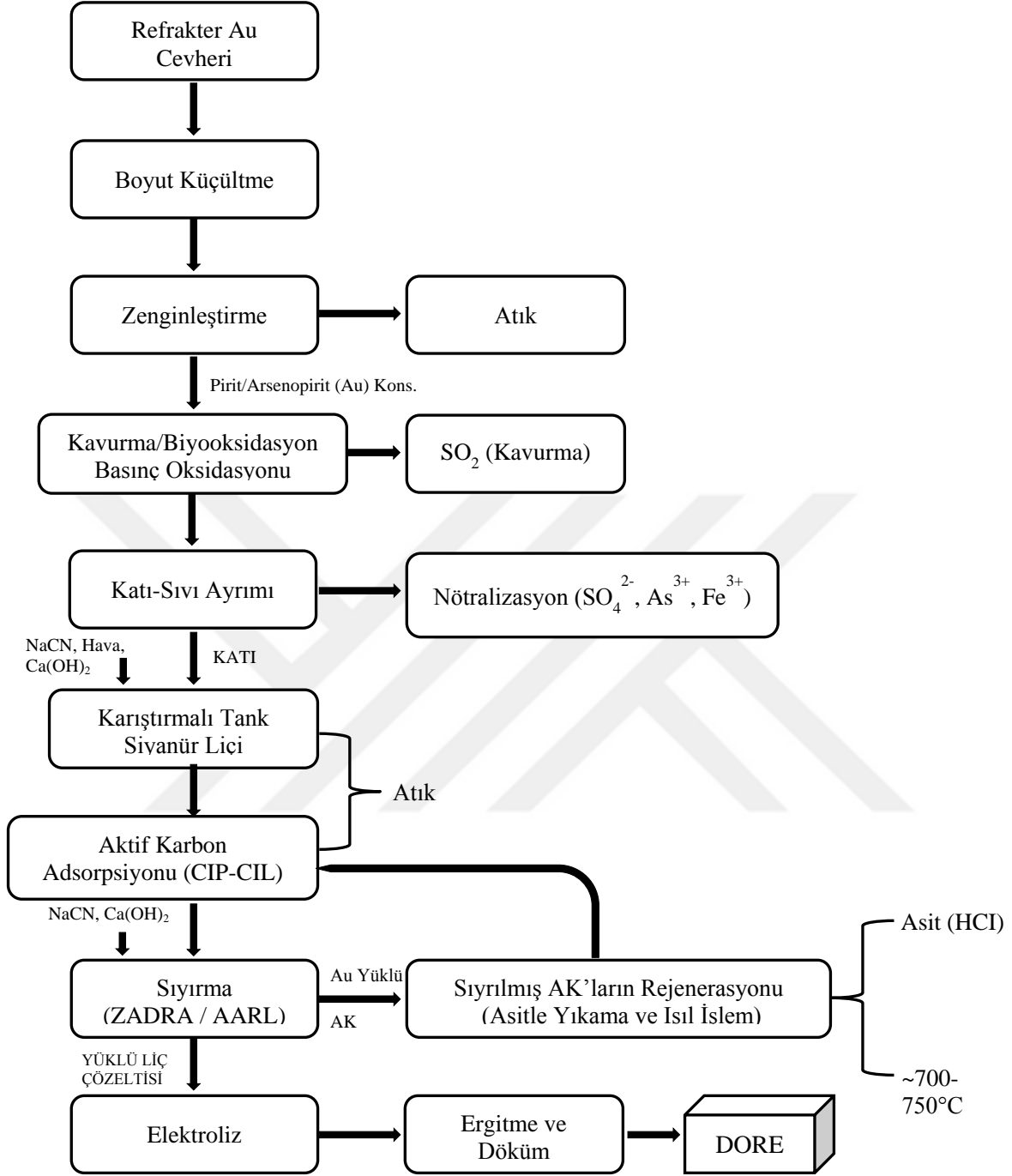
-Pirit ve arsenopirit mineralleri içerisinde optik mikroskop veya elektron mikroskop analizleri ile belirlenemeyecek kadar çok küçük boyutta dağılmış altın tanelerinin kapanım halinde bulunması nedeniyle altının siyanür çözeltisi ile temasının mümkün olmaması,

-Yüksek siyanür tüketimine neden olan bazı sülfürlü minerallerin cevherlerde bulunması,

-Siyanür liçinde altının çözünmesinde önemli olan oksijeni tüketen ferrus demir (Fe^{2+}), sülfür, tiyosülfat, antimon ve arsenik iyonlarının oluşmasına neden olan minerallerin bulunması,

-Siyanürle çözünen altını adsorplayan, özellikle karbon içeren bileşiklerin, malzemelerin ve killerin cevher bünyesinde bulunmasıdır.

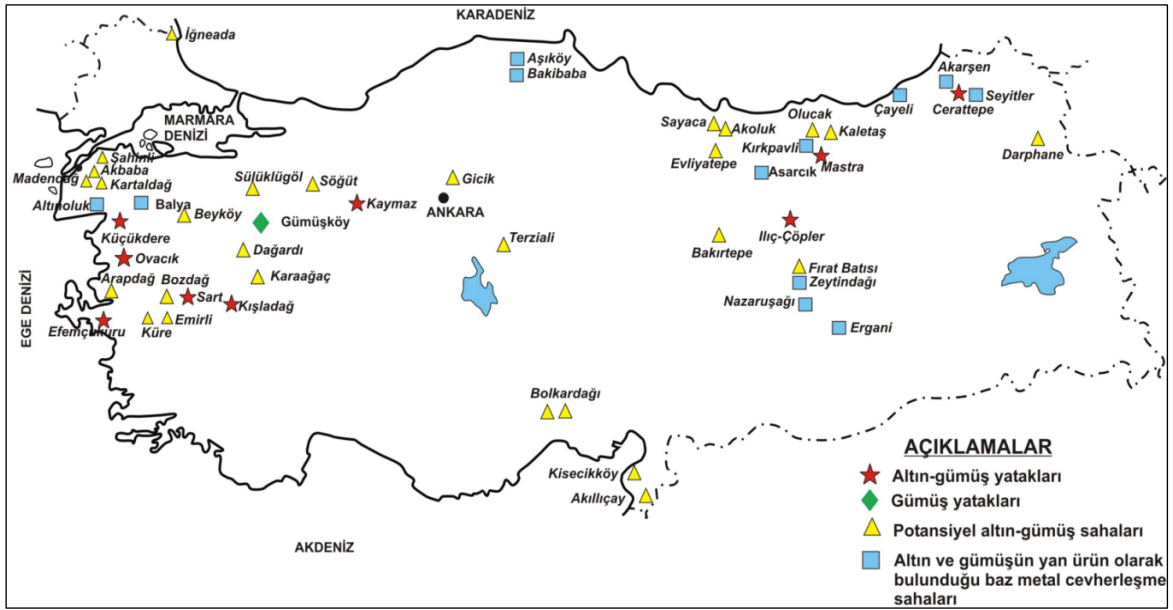
Altının çok ince taneli ve pirit/arsenopirit gibi sülfürlü minerallerin kafes yapılarında kapanım halinde bulunduğu ve doğrudan siyanür liçine tabi tutulduğunda düşük altın kazanım veriminin elde edildiği cevherler ise genellikle kimyasal ve biyolojik ön hazırlık işlemleri sonrasında değerlendirilebilmektedir. Cevher doğrudan veya flotasyon ile zenginleştirildikten sonra biyooksidasyon, kavurma veya basınç oksidasyon ön-hazırlık işlemlerinden geçilerek siyanür liçinde altın kazanım veriminin artırılması (>%80) sağlanır (Akcil ve Çiftçi, 2009). Şekil 3'de verilen refrakter altın cevherlerinden altın kazanımı akım şemasında da görüldüğü gibi bu tip cevherlere boyut küçültme ve gerekirse zenginleştirme işlemlerini takiben kimyasal ön hazırlık işlemleri (Kavurma/Biyooksidasyon/Basınç Oksidasyonu) uygulanır.



Şekil 3. Refrakter altın cevherlerinden altın kazanımı akım şeması (Deveci, 2011).

Son zamanlarda altın fiyatlarındaki artışlar sebebiyle altın üretimine olan ilgi artmıştır (Sayın vd., 2010). Siyanür, altının cevherden çözündürülerek kazanılmasında kullanılan nadir kimyasallar arasında yer almaktadır (Yüce, 2014; URL-4, 2016). Ticari amaçla ilk olarak altın kazanımı için siyanürün kullanımı 1889 yılına dayanmaktadır ve günümüzde yaklaşık 800

tane altın ve gümüş madeninde altın ve gümüş kazanımı için kullanılmaktadır (URL-5, 2016). Genel olarak bakıldığında ise dünyada altın üretimi için yaklaşık % 83'lük bir oranla siyanür liçi yöntemi kullanılmaktadır (Sayın vd., 2010; Bayoğlu, 2013). Ülkemizde bulunan altın yataklarında yaklaşık 15 yıldır üretim yapılmaktadır (Sayın vd., 2010; Zambak, 2015). Türkiye'deki rezervler (görünür+mutemel) altın için yaklaşık 700 ton ve gümüş için yaklaşık 6062 ton olduğu bilinmektedir (MTA,2013). Ülkemize ait altın ve gümüş yataklarını gösterir harita Şekil 4'de sunulmaktadır (MTA, 2016).

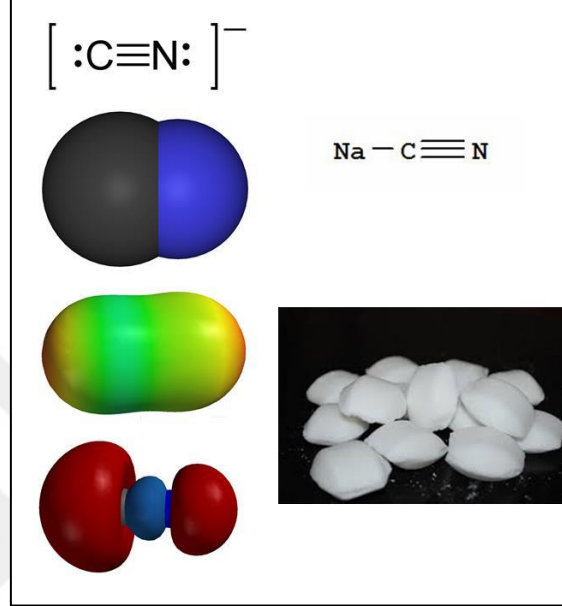


Şekil 4. Türkiye'deki altın ve gümüş cevherleşme sahaları (MTA, 2016).

1.1.1. Siyanür ve Özellikleri

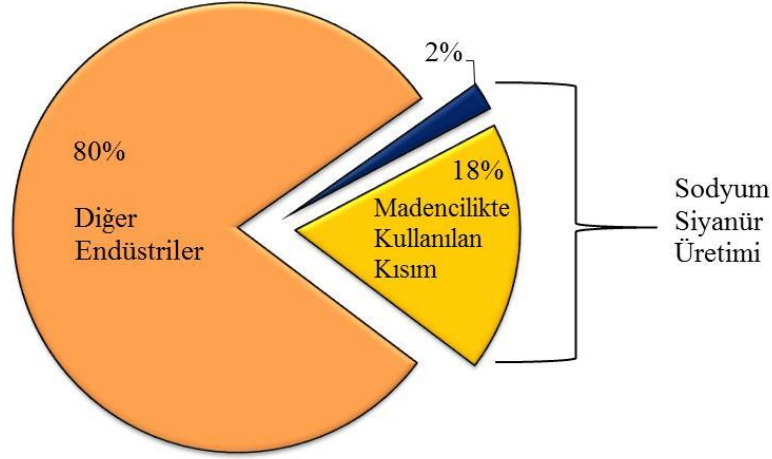
Siyanür, karbon ve azot (CN⁻) ihtiva eden bir grup kimyasal maddeye verilen genel bir isimdir (Şekil 5). Siyanür bileşikleri hem doğal olarak bulunan hem de üretilen (antropojenik) kimyasallardan oluşur. Gaz halindeki hidrojen siyanür ile katı haldeki sodyum ve potasyum siyanür üretilen siyanürün başlıca biçimleridir (Logsdon vd., 2001). Kendine özgü özellikleri nedeniyle siyanür, plastikler, sentetik kumaşlar, gübreler, bitki zararlıları için ilaçlar, boyalar ve ilaçlar gibi çok sayıdaki genel organik ürünlerin imalinde kullanılır.

Çağdaş sanayi süreçlerinde kullanılan binlerce diğer kimyasal madde için geçerli olduğu gibi, uygun yükleme boşaltma ve nakliye işlemleri ve sorumlu yaklaşım, siyanürün güvenli ve faydalı olarak kullanımı için esastır (Logsdon vd., 2001).



Şekil 5. NaCN yapısı ve görünümü (URL-2, 2014).

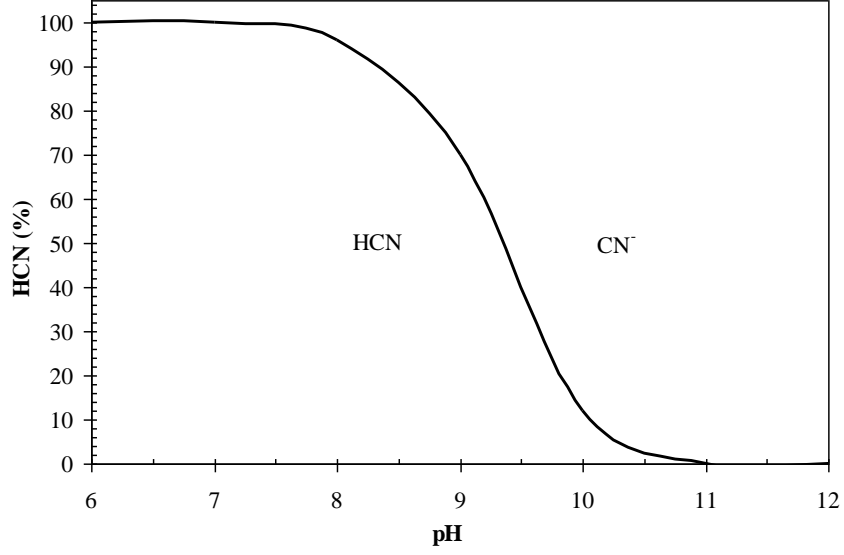
Dünya’da yaklaşık bir milyon ton siyanür üretilmektedir ve kullanım alanına göre farklı amaçlarla kullanılmaktadır. Bu siyanürün önemli bir kısmı da sodyum siyanür (NaCN) üretimi için kullanılmaktadır (Yazıcı, 2005). Üretilen toplam sodyum siyanürün yaklaşık %18’i madencilikte genellikle altın ve gümüşün siyanür liçi ile kazanımında kullanılmaktadır (Şekil 6) (Logsdon vd., 2001; Yazıcı, 2005). Ülkemizde ise kullanılan siyanürün %1,5’i madencilik faaliyetleri için kullanılmaktadır (URL-5, 2016).



Şekil 6. Dünyada üretilen siyanürün madencilikte kullanım oranı (Logsdon vd., 2001; Yazıcı, 2005).

Hidrometalurjinin temel uygulamalarından birisi olan siyanür liçi prosesi yüz yılı aşkın süredir altın ve gümüş kazanımı amacıyla kullanılmaktadır (Ulusoy ve Girgin, 1998). Son zamanlarda dünya çapında bakırlı altın cevherlerinden altın üretimi artmıştır ve 2009 yılında toplam üretilen altının yaklaşık %20'si bu tür cevherlerden sağlanmıştır. Bakırlı altın cevherleri geleneksel siyanür liçi ile işlem sırasında çeşitli zorluklar içermektedir. Bakır minerallerinin çoğu kolaylıkla siyanürle bakır siyanür kompleksleri şeklinde reaksiyona girmektedir [$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$]. Proses devam ederken yüksek siyanür tüketimine ve düşük altın kazanımına yol açar. Bakırın karışmasının üstesinden gelmek için tiyosülfat, amonyaklı siyanür ve siyanür öncesi havalandırma gibi birkaç alternatif yöntem mevcuttur. Seçimli olarak altın kazanımı ve siyanürlü çözelti ile cevherin uygun şekilde muamelesi için kurşun nitrat eklenmesi gibi yöntemlerde vardır (Marsden ve House, 2006; Yazıcı vd., 2015)

Şekil 7' de görüldüğü gibi sudaki sodyum siyanür bileşiği pH değerindeki değişimlerden etkilenmektedir ve siyanür suda Na^+ ve CN^- ayrışarak ve daha sonra suyla tepkime vererek zehirli bir siyanür bileşiği olan HCN gazını oluşturmaktadır. Siyanürün pH değerlerine göre bulunuş şekline ait grafik ve dönüşüm denklemi aşağıda verilmiştir (Mudder ve Botz, 2001; Yüce, 2014; Koç, 2012).



Şekil 7. HCN ve CN^- oranlarının (%) pH'ya göre değişimi (25°C) (Mudder ve Botz, 2001).

Hidrometalurjik süreçlerle altın elde edildikten sonra, atık sudaki siyanür genellikle serbest siyanür bileşikleri, zayıf siyanür bileşikleri ve kuvvetli siyanür bileşikleri şeklinde bulunmaktadır (Tablo 1) (Logsdon vd., 2001). Tablo 2'de bazı metal siyanür komplekslerinin denge sabitleri verilmiştir.

Tablo 1. Metal siyanür kompleksleri ve ayrışma özellikleri (Logsdon vd., 2001).

TOPLAM SİYANÜR (CN_T)	Serbest Siyanür (CN_F)	CN^- , HCN
	Zayıf Asitte Ayrışabilen Kompleksler (CN_{WAD})	
	Kolay çözünür	NaCN, KCN, $\text{Ca}(\text{CN})_2$, NH_4CN , $\text{Hg}(\text{CN})_2$
	Nispeten çözünmez	$\text{Zn}(\text{CN})_2$, CuCN, $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN, AuCN
	Zayıf kompleksler	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^-$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Zn}(\text{CN})_2(\text{OH})_2^{2-}$
Orta kuvvetli	$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	
Kuvvetli Kompleks.	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$	

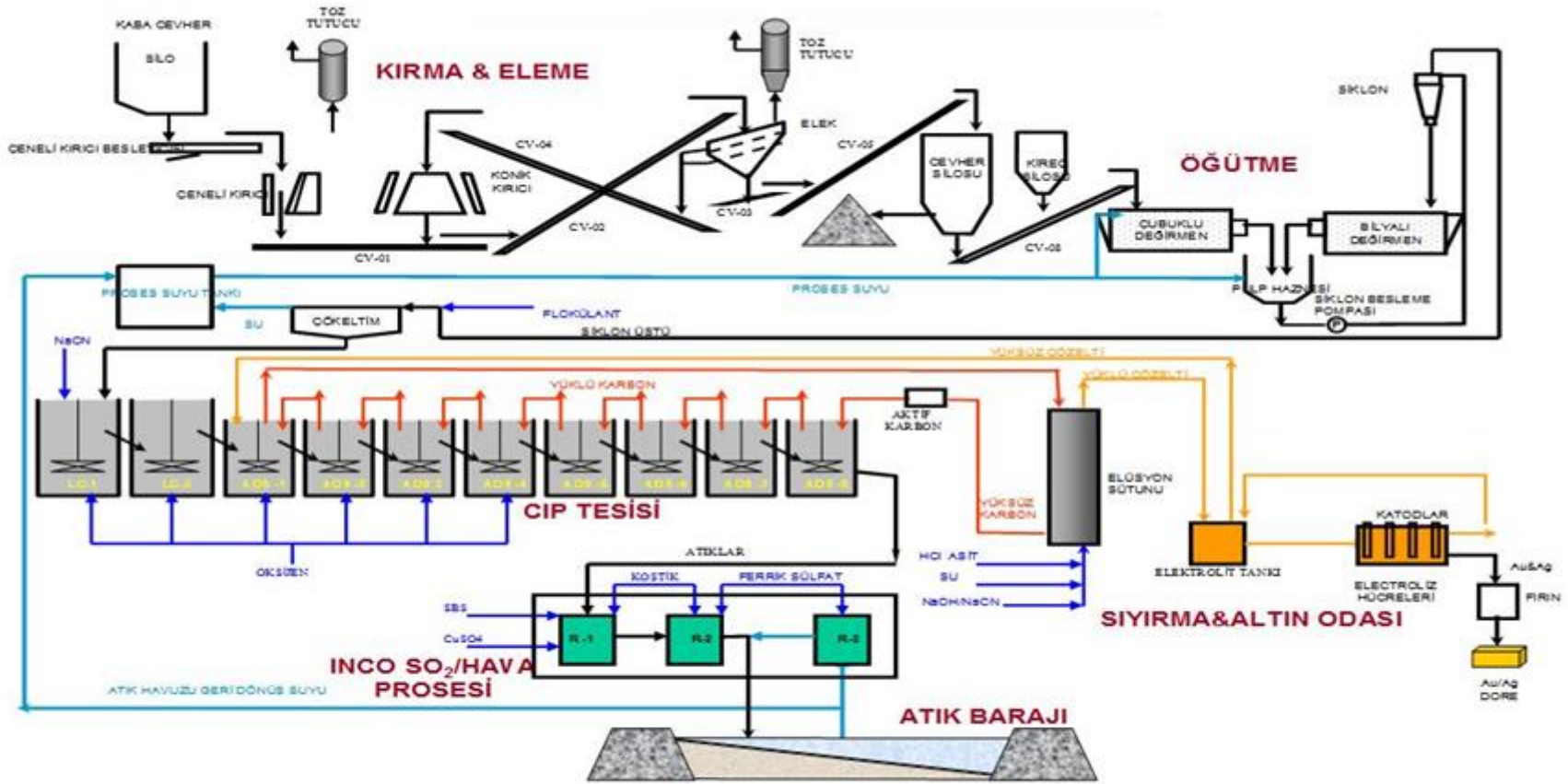
Tablo 2. Bazı metal siyanür komplekslerinin denge sabitleri (Mudder ve Botz, 2001).

	Kompleks İyonu	Denge Sabiti
ZAA Siyanür	$Zn(CN)_4^{-2}$	$10^{19,6}$
	$Ag(CN)_2^-$	$10^{20,5}$
	$Cu(CN)_3^{-2}$	10^{27}
	$Ni(CN)_4^{-2}$	$10^{30,2}$
Kuvvetli Siyanür Kompleksleri	$Fe(CN)_6^{-4}$	$10^{35,4}$
	$Au(CN)_2^-$	10^{37}
	$Hg(CN)_4^{-2}$	10^{39}
	$Co(CN)_6^{-4}$	10^{73}

Siyanürün altın madenciliğinde kullanımının sakıncaları:

- ✓ Siyanür çözeltilerinin zehirli oluşu ve tesis artıklarının çevresel bazı problemler oluşturacağı kuşkusu,
- ✓ Liç süresinin uzun olması (24-72 saat),
- ✓ Siyanisit içeren (sülfürlü ve bakır oksitli mineraller ve karbonlu maddeler) bazı cevherlerin siyanür liçinde düşük altın kazanma verimlerinin olmasıdır (Göksu, 2008).

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı siyanür ya geri kazanılır ve kullanılan siyanür sarfiyatı azaltılır ya da siyanür bozundurulur ve toksik etkisi azaltılır. Siyanürün liçe kullanımına örnek olarak Bergama-Ovacık altın madeni verilebilir. Aşağıda tesisin akım şeması sunulmaktadır (Şekil 8). Ocaktan çıkarılan cevher kırma ve öğütme işlemlerine tabi tutulduktan sonra karıştırmalı liçi ile cevherdeki altın ve gümüş siyanür kompleksleri şeklinde sıvı faza alınmaktadır. Çözeltiden aktif karbon adsorpslanan altın ve gümüş aktif karbondan sıyırma, elektroliz ve erğitme sonrasında da “dore” külçe şeklinde üretilmektedir (Oygür, 2002).

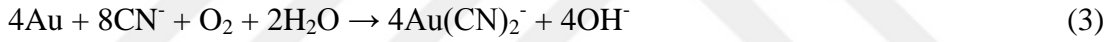


Şekil 8. Ovacık altın madeni akım şeması (Oygür, 2002).

1.2. Siyanür Liçi ve Karşılaşılan Problemler

1.2.1. Siyanür Liçi ile Cevherlerden Altın Kazanımı

Cevherlerden altın (veya gümüş) kazanımında uygulanacak yöntemin seçilmesini altın tanelerinin boyutu, gang mineralleri ve mineralojik yapı belirlemektedir (Celep vd., 2008). Serbest ve iri taneli cevherlerden altın kazanımında tek başına gravite yöntemleri ile yüksek verimlere ulaşılabilmektedir (Alp vd., 2008). Ancak, bu tür cevherlerin giderek tükenmesi ince taneli altın içeren cevherlerden metal kazanımında hidrometalurjik yöntemlerin kullanılmasını gerekli kılmıştır. Altın ve gümüşün alkali siyanür çözeltilerinde çözüldürülerek kazanıldığı siyanür liçi prosesi yaklaşık 120 yıldır yaygın olarak uygulanan bir prostestir (Marsden ve House, 2006). Alkali koşullarda (pH 10,5-11) ve seyreltik siyanür çözeltisinde (0,1-1 g/L NaCN) altının çözünmesi Elsner Denklemi (3) ile ifade edilmektedir (Fleming, 1992; Habashi, 1999a):



1.2.2. Bakır ve Çinko Gibi Siyanür Tüketen Bileşenler İçeren Cevherlerin Liçinde Karşılaşılan Sorunlar

Günümüzde, serbest altın cevherlerinin hızla tükenmesi ile refrakter altın cevherlerinin önemi giderek artmaktadır. Refrakterliğin temel kaynaklarından birisi de, siyanür liçinin seçimli olmaması nedeniyle, altın dışındaki bakır, çinko, nikel, demir vd. minerallerin çözünerek siyanürü ve oksijeni tüketmesidir (Tablo 4) (La Brooy vd., 1994; Marsden ve House, 2006; Koc, 2016). Çözünen bu metaller siyanür tüketimini artırmakta ve liç sonrası saflaştırma, metal kazanımı ve atıkların rehabilitasyonu gibi süreçleri olumsuz etkilemektedir (Sceresini, 2005; Shantz ve Reich, 1978). Özellikle son yıllarda, bakır içeriği yüksek cevherlerden altın kazanımının artması ile birlikte bakır minerallerinin siyanür liçi üzerindeki olumsuz etkileri daha çok tartışılmaya başlanmıştır (Fleming, 2011; Nodwell vd., 2012). Çünkü bu tür cevherlerin değerlendirilmesine yönelik madencilik faaliyetleri hızla artış göstermektedir (Fleming, 2010 ve 2011; Hedjazi ve Monhemius, 2013).

2009 yılı itibariyle dünyadaki altın üretiminin %20'den fazlası bakır içeren cevherlerden gerçekleştirilmektedir (Fleming, 2011). Bu cevherlerin çoğu porfiri bakır yataklarıdır ve esasen bunlar altın içeren temel maden yatağı türlerinden bir tanesidir. Porfiri bakır yataklarının tipik bakır ve altın içerikleri sırasıyla %0,2-1 ve 0,2-2 g/ton'dur (Fleming, 2011; Kesler vd., 2002; Sinclair, 2007). Kanada'da 1970'li yıllardan bu yana porfiri yataklar önemli bir altın kaynağı haline gelmiştir ve 2000 yılında porfiri yataklar tek başına toplam altın üretiminin yaklaşık %10'unu karşılamaktadır (Sinclair, 2007). Ülkemiz 979 ton altın (rezerv+kaynak) ile önemli bir potansiyele sahiptir (Yiğit, 2006) ve günümüzde birçok altın madeninde bakırca zengin altın cevherlerinden siyanür liçi ile altın kazanımı gerçekleştirilmektedir. Tablo 3'de ülkemizde bulunan bazı Au-Cu cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri sunulmuştur. Ancak, bu tesislerde cevherin yüksek bakır içeriği nedeniyle siyanür liçinde önemli teknik ve ekonomik zorluklarla karşılaşmıştır (Corrans ve Kyle, 2000; Fleming, 2011). Bu nedenle bazı tesislerde (Mastra, Efemçukuru ve Çöpler) bakırın olumsuz etkisini kontrol etmek için siyanür geri kazanımı teknolojileri uygulanmakta veya uygulanması planlanmaktadır (Botz vd., 2011; Nodwell vd., 2012).

Tablo 3. Ülkemizde bulunan bazı Au-Cu cevherlerinin metal tenörleri ve uygulanan liç yöntemleri

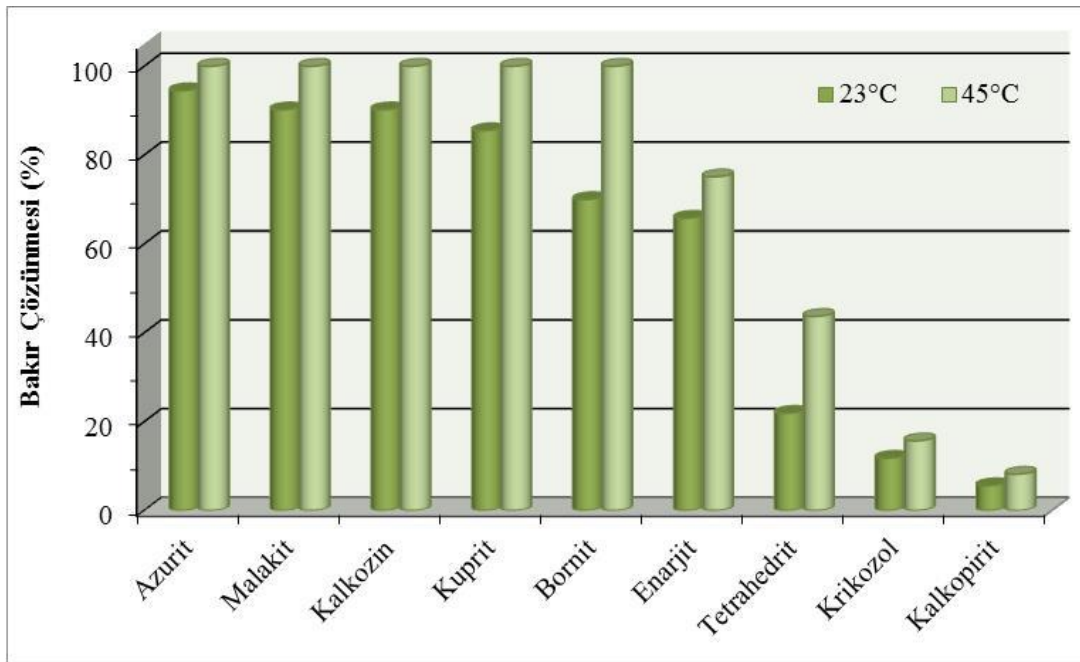
Maden Adı / Konum	Metal tenörü	Yöntem	Kaynak
Çöpler (Çukurdere) / Erzincan	1,4 g/t Au ¹ %0,03 Cu (Bazı zonlar ≤% 3,9 Cu)	Yığın liçi	Bascombe vd., (2013)
Efemçukuru /İzmir	13,31 g/t Au ² 61,5 g/t Au ³ 110 g/t Ag ³ %0,35 Cu ³	Flotasyon+ Liç	Yiğit (2006)
Mastra/ Gümüşhane	12,13 g/t Au ² 5,5 g/t Ag ² <% 1,1 Cu ³	Tank liçi	Baş vd., (2012) Koza Altın (2013)
Gümüşhane/Artvin	0,3 g/t Au ¹ %0,3 Cu ¹	Proje aşamasında	Akçay ve Gündüz (2004) Yiğit (2006)
Cerattepe/Artvin	4,2 g/t Au ² 151g/t Ag ² %5,2 Cu ²	-	Yiğit (2006)

¹ Kaynak ² Rezerv ³ Flotasyon konsantrisine ait tenörler (Celep vd, 2013)

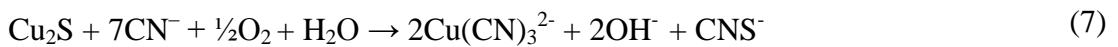
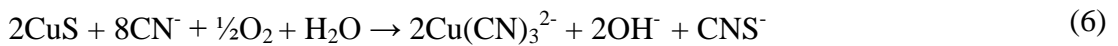
Tablo 4. Siyanür çözeltisinde metal ve minerallerin çözünürlükleri (Habashi, 2009).

	Adı	Formülü	24 saatte % Çözünürlük	Referans
Altın Mineralleri	Kalaverit	AuTe ₂	Kolay Çözünebilen	Johnston (1933)
Gümüş Mineralleri	Arjantit	Ag ₂ S	Kolay Çözünebilen	Leaver, Woolf, and Karchmer (1931)
	Serargerit	AgCl		
	Prustit	Ag ₃ AsS ₃	Az Çözünür	
	Pyrargyrite	Ag ₃ SbS ₃		
Bakır Mineralleri	Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	94,5	Leaver and Woolf (1931)
	Malakit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	90,2	
	Kalkosit	Cu ₂ S	90,2	
	Kuprit	Cu ₂ O	85,5	
	Bornit	FeS.2Cu ₂ S.CuS	70,0	
	Enarjit	3 CuS.As ₂ S ₅	65,8	
	Tetraedrit	4 Cu ₂ S.Sb ₂ S ₃	21,9	
	Krikosol	CuSiO ₃	11,8	
	Kalkopirit	CuFeS ₂	5,6	
Çinko Mineralleri	Simitsonit	ZnCO ₃	40,2	Leaver and Woolf (1931)
	Zinkit	ZnO	35,2	
	Hidrozinik	3 ZnCO ₃ .2 H ₂ O	35,1	
	Franklinit	(Fe,Mn,Zn)O.(Fe,Mn) ₂ O ₃	20,2	
	Sfalerit	ZnS	18,4	
	Gelamin	H ₂ Zn ₂ SiO ₄	13,4	
	Villemit	Zn ₂ SiO ₄	13,1	
Demir Mineralleri	Pirotin	FeS	Kolay Çözünebilen	Hedley and Tabachnick (1958)
	Pirit	FeS ₂	Az Çözünür	
	Hematit	Fe ₂ O ₃		
	Manyetit	Fe ₃ O ₄	Pratik Olarak	
	Sİderit	FeCO ₃	Çözünmez	
Arsenik Mineralleri	Orpiment	As ₂ S ₃	73,0	
	Realgar	As ₂ S ₂	9,4	
	Arsenopirit	FeAsS	0,9	
Antimon Mineralleri	Stibnit	Sb ₂ S ₃	21,1	
Kurşun Mineralleri	Galen	PbS	Yüksek Alkali Ortamda Çözünür	Lemmon (1940)

Şekil 9’da altın cevherlerinde sık rastlanan bazı oksitli/karbonatlı/sülfürlü bakır minerallerinin siyanür ortamındaki (~1 g/L NaCN) çözünme oranları sunulmuştur (Marsden ve House, 2006; Yazici, 2015). Bakır mineralinin türüne ve sıcaklığa göre bakır çözünmesi %100’e kadar ulaşabilmektedir (Şekil 9). Özellikle kalkopirit, tetrahedrit ve krikozol dışındaki oksitli ve sülfürlü bakır minerallerinin siyanür ortamında çözünürlüğü yüksektir (Şekil 9). Farklı bakır minerallerinin çözünme tepkimeleri sırasıyla (4)-(8) no’lu denklemlerde sunulmuştur (Sceresini, 2005). Görüldüğü gibi, 1 mol bakır mineralinin çözünmesi için 3,5-7 mol CN⁻ tüketilmektedir (4)-(8).



Şekil 9. Bazı bakır minerallerinin siyanür çözeltisindeki (~1 g/L NaCN) çözünme oranları (Marsden ve House (2006)’den değiştirilerek).



Altın cevherlerinde, bakır minerallerinin dışında siyanürde çözünebilen çinko ve demir mineralleri de vardır (Henley, 1975; Marsden ve House, 2006; Mudder ve Botz, 2001). Örnek olarak, Bolkardağ (Niğde) Au/Ag cevherinde simitzonit, hidrozinkit ve hemimorfit mineralleri tespit edilmiş ve çinko içeriğinin %4,8 olduğu bildirilmiştir (Yoğurtçuoğlu vd., 2013). Sfalerit (ZnS), zinkit (ZnO) ve pirotinin (FeS) siyanür ile çözünme tepkimeleri (9)-(11) no'lu denklemlerde sunulmuştur (SGS, 2006).



Bakır mineralleri içeren altın cevherlerinin siyanür liçinden elde edilen yüklü çözeltilerinde, bakır konsantrasyonu altına göre en az 100 kat fazla olmaktadır (Fleming, 2011). Örneğin, bir Azerbaycan cevherinin yığın liçi ile edilen yüklü çözeltideki Cu/Au oranı ~1000 olarak bildirilmiştir (Hedjazi ve Monhemius, 2013). Bakır içeriği yüksek cevherlerden, yüksek altın kazanımlarına ulaşmak için liç işleminin, CN:Cu oranı >4:1 olacak şekilde, daha yüksek siyanür konsantrasyonlarında yapılması gerekmektedir (Baş vd., 2012; Breuer vd., 2005; Celep vd. 2013; Sceresini, 2005). Düşük siyanür konsantrasyonlarında siyanür büyük ölçüde bakır tarafından tüketildiği için altın kazanımı genellikle düşüktür (Sceresini, 2005). Normal koşullarda tipik siyanür tüketimleri cevherin mineralojik yapısı ve bileşimine bağlı olarak 0,25-2 kg NaCN/ton cevher arasında değişmektedir (Marsden ve House, 2006). Ancak, bakırca zengin cevherlerde ise siyanür tüketimi cevherdeki her %1 Cu için yaklaşık 30 kg/ton NaCN'dir (Muir, 2011). Eğer, cevherde sülfürlü bakır mineralleri de bulunuyor ise tüketim 51,5 kg/ton'a kadar ulaşabilir (Sceresini, 2005). Buna göre, %1 Cu içeren bir altın cevherinin siyanür tüketimi normal koşullarla kıyaslandığında 26-206 kat (51,5 kg/ton'a karşı 0,25-2 kg/ton) arasında artış gösterebilmektedir. Cevherlerden siyanür liçi ile altın kazanımının ekonomik olabilmesi için cevherin bakır içeriğinin %0,5'den az olması gerekmektedir (Dai vd., 2012; Muir vd., 1991). Deveci vd. (2013) yaptıkları araştırmada, %1,1 Cu içeren bir altın cevherinin (Mastra/Gümüşhane, Koza Altın A.Ş.) tipik koşullarda yapılan siyanür liçinde (1,5 g/L NaCN, 24 sa.), nispeten yüksek siyanür tüketimine (18 kg/ton) rağmen çok düşük altın kazanımı elde etmiştir. Bu araştırmacılar, aynı liç süresinde bakırın önemli oranda (%43 Cu)

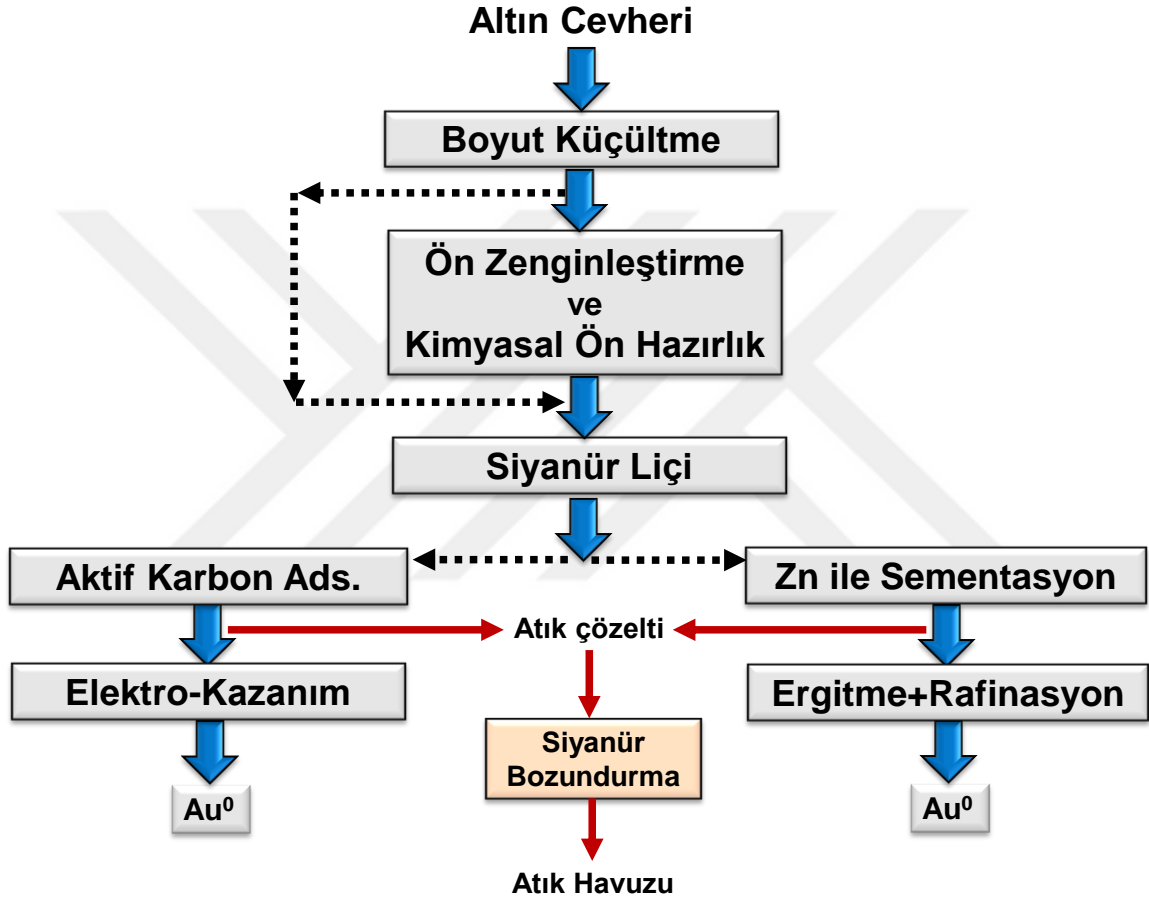
çözündüğünü ve yüksek altın kazanımlarına (>%97) ulaşabilmek için yüksek siyanür konsantrasyonlarında (>5 g/L NaCN) çalışılması gerektiğini bildirmişlerdir. Ancak, önerilen koşullarda (>5 g/L NaCN) siyanür tüketimi çok yüksektir (>30-37 kg/ton) (Bas vd., 2012).

Bakırın siyanür liçindeki olumsuz etkisini azaltmak amacıyla, farklı araştırmacılar, siyanür çözeltilisine amonyak ilave ederek altının seçimli kazanımını çalışmışlardır (Baş vd., 2012; Muir, 2011). Yapılan araştırmalarda, amonyak varlığında siyanür tüketimlerinin azaldığı gözlenmiş ve daha yüksek altın kazanımları elde edilmiştir (Baş vd., 2012; Muir, 2011). Ancak, bu yöntemin bir dezavantajı, yüklü çözeltideki bakırın atıkla birlikte kaybedilmesidir. Ayrıca, amonyak da insan sağlığına ve çevreye zararlı bir kimyasal olduğu için siyanürün yanı sıra amonyak için de ilave arıtma işlemlerinin uygulanması gerekebilir (Dai vd., 2012). Bu nedenlerle, amonyaklı siyanür liçi endüstriyel ölçekte sınırlı bir uygulama alanı bulmuştur (Muir, 2011).

1.2.3. Çözelti Saflaştırma/Kazanım Aşamalarında Oluşan Problemler

Siyanür liçi sırasında cevherdeki bakır, çinko vb. minerallerin çözünmesi, liç işlemini takiben uygulanacak çözelti saflaştırma/kazanım süreçlerini de olumsuz etkilemektedir (Şekil 10) (Dai vd., 2012; Xie vd., 2013). Liç sonrası yüklü çözeltiden altının/gümüşün kazanımı için çinko ile sementasyon (Merrill-Crowe prosesi) veya daha yaygın olarak aktif karbon adsorpsiyonu+elektrokazanım kullanılmaktadır. Merrill-Crowe prosesi uygulanan tesislerde, siyanür konsantrasyonuna da bağlı olarak, çözeltiden altın/gümüşün yanı sıra bakır sementasyonu gerçekleşir; çinko sarfiyatı artar, altının/gümüşün çöktürme verimi ve nihai ürün saflığı azalır (Fleming, 2011). Merril-Crowe prosesinde çözünen çinko da siyanür kompleksleri $[(Zn(CN)_4)^{2-}]$ oluşturarak liç aşamasında ve ileri aşamalarda (ergitme ve rafinasyon) olumsuz etkilere sahiptir. Altın-siyanür komplekslerinin $[(Au(CN)_2)^-]$ aktif karbona adsorpsiyonu için genellikle liçte karbon (CIL) veya pulpte karbon (CIP) yöntemleri tercih edilmektedir. Çözeltide bulunan bakır-siyanür kompleksleri $[(Cu(CN)_3)^{2-}]$ ve diğer metal-siyanürler de altın-siyanür kompleksleri ile yarışarak aktif karbon üzerine adsorplanmaktadır. Bu durum, aktif karbon tüketimini arttırmakta, altın kayıplarına neden olmakta ve de sıyırma çözeltilisinin (ZADRA veya AARL prosesleri) kirlenmesi nedeniyle nihai ürünlerdeki safsızlık oranını artırabilmektedir (Dai vd., 2012; Fleming, 2011; Rodriguez

vd., 2011; Xie vd., 2013). Ayrıca, altının elektro-kazanım aşamasında, çözeltide (tipik 50-100 mg/L Au) bulunan bakır, altından daha elektronegatif olmasına rağmen konsantrasyonu altına göre çok daha yüksek olduğu (>100 kat) için altın ile birlikte katotta toplanabilmektedir. Civa, kurşun ve gümüş gibi metaller altından önce katotta indirgenerek akım verimini ve katot saflığını olumsuz etkileyebilir (Dai vd., 2012; Habashi, 1999b).

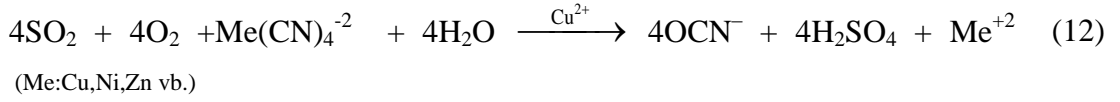


Şekil 10. Serbest/refrakter altın cevherlerinden siyanür liçi ile altın kazanımı için genel akım şeması (TÜBİTAK, 2016).

1.2.4. Atık Çözeltilerden Siyanürün Uzaklaştırılması ve Çevresel/Yasal Zorunluluklar

1.2.4.1. Siyanürün Bozundurulması ve Bakırlı Altın Cevherlerindeki Durum

Altının çözeltiden kazanılmasını (aktif karbon adsorpsiyonu veya Zn sementasyonu) takiben oluşan atık çözeltiler (Şekil 10) siyanürün yanı sıra metal siyanür kompleksleri de içerir. Bu atık çözeltinin bir atık havuzuna deşarjından önce siyanür içeriğinin çevresel açıdan kabul edilebilir yasal sınırlara indirilmesi gerekir. Atık havuzu ve çevreye boşaltım için zayıf asitte ayrışan (weak acid dissociable-WAD, $\log K < 30$) siyanür konsantrasyonunun sırasıyla 50 ve 0,5 mg/L'den düşük olması önerilmektedir (ICMI, 2012; Kuyucak ve Akcil, 2013; Yazıcı, 2005; Ahlatci, 2016). Siyanürü OCN^- gibi daha az toksik türlere dönüştürmek için farklı kimyasal ve biyolojik bozundurma yöntemleri uygulanmaktadır. Endüstriyel olarak yaygın kimyasal bozundurma proseslerine örnek olarak "INCO SO_2 /Hava" (12) ve " H_2O_2 ile oksidasyon" (13) verilebilir (Kuyucak ve Akcil, 2013; Ritcey, 2005; Yazıcı, 2005; Yazıcı vd., 2007).



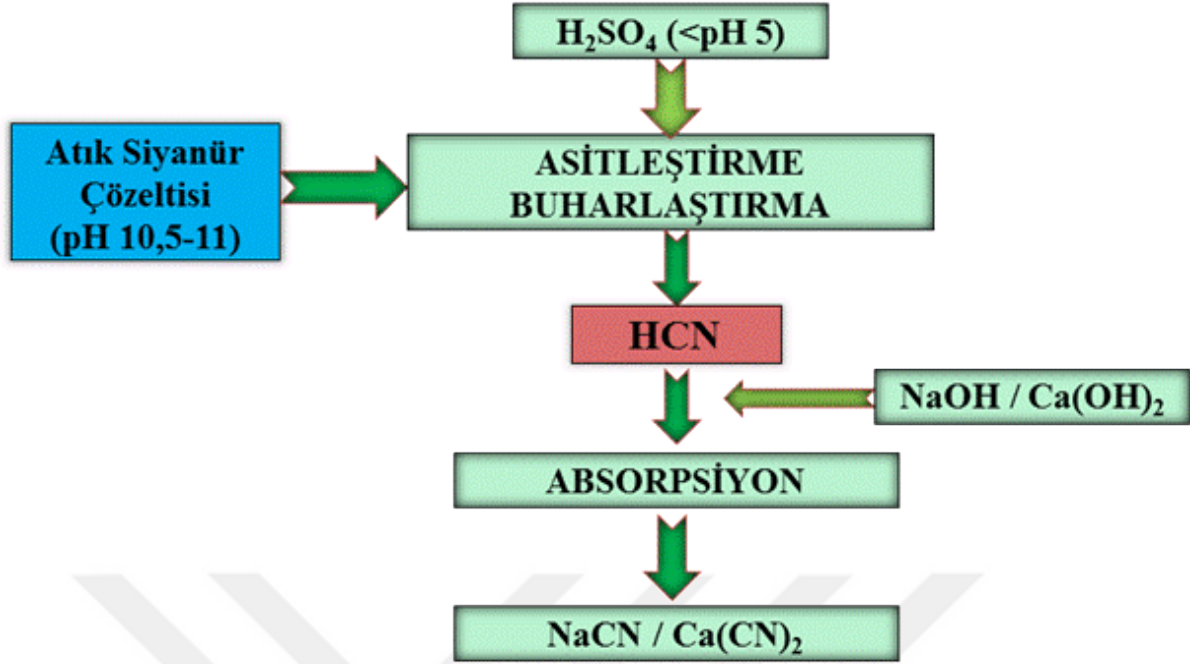
Siyanürün, bozundurma yöntemleri ile uzaklaştırılması tesis maliyetlerini artırmaktadır; çünkü hem bozundurma için ilave bir yatırım ve işletme gideri olmakta, hem de bozundurulan siyanürün yerine sürekli yeni siyanür satın alınması gerekmektedir (SGS, 2009). Özellikle, Au-Cu cevherlerinin liçinde karşılaşılan yüksek siyanür tüketimleri göz önüne alındığında, siyanür bozundurma yöntemlerinin bu tesislerde kullanılması teknik ve ekonomik açıdan mümkün olmamaktadır (Kuyucak ve Akcil, 2013). Bozundurma ile, çözeltide bulunan bakır gibi ekonomik değeri olan metaller atığa gitmektedir (Dai vd., 2012). Bu nedenlerden dolayı, bakır içeren altın cevherleri için siyanür geri kazanım yöntemleri genellikle tercih edilir (Kuyucak ve Akcil, 2013). Geri kazanılan siyanürün maliyeti yeni satın alınan siyanüre göre 2-3 kat daha düşük olmaktadır (SGS, 2009). Siyanür geri kazanımı için harcanan yatırımın 2 yıldan daha kısa sürede kendini finanse ettiği bildirilmiştir. Ayrıca,

siyanürün geri kazanılarak yeniden tesiste kullanılması çevresel açıdan da daha az risk oluşturacaktır (Fleming, 2003; Mudder ve Botz, 2001).

1.2.4.2. Siyanür Geri Kazanımında Mevcut ve Potansiyel Teknolojiler

AVR Prosesi

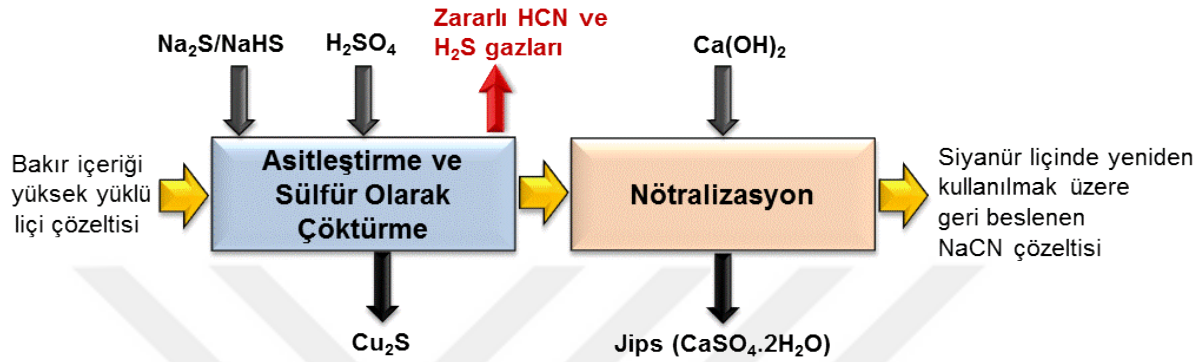
Siyanür geri kazanımı için önerilen yöntemlerin başında AVR (*acidification-volatilisation-resorption*) gelmektedir (Şekil 11). Bu prosese benzer prosesler de (CRP ve Cyanisorb) geliştirilmiştir (Mudder ve Botz, 2001). Bu proste, ilk aşamada atık siyanür çözeltisi H_2SO_4 ilavesi ile asidik ($<pH 5$) hale getirilir. Oluşan HCN basınçlı hava yardımıyla sıyrıldıktan sonra yüksek alkali bir çözeltide (NaOH veya $Ca(OH)_2$) absorbe edilerek, siyanür NaCN veya $Ca(CN)_2$ şeklinde geri kazanılır. Literatürde konu ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır (Bayat vd., 2002; Gönen vd., 2004; Riveros vd., 1996; Vapur ve Bayat, 2007; Vapur vd., 2005). Ancak, bu yöntemde, asitleştirmeye tabi tutulacak atık siyanür çözeltisi (pH 10,5-11) için yüksek miktarda asit ilavesi gerekmektedir. Asitleştirme aşamasında zararlı HCN gazı açığa çıktığı için işlem kapalı-sızdırmaz bir ortamda yapılmalıdır. AVR yöntemi sadece berrak çözeltilerde etkin olarak uygulanabilmektedir. Asitleştirme işleminin doğrudan pulpe uygulanması, siyanürün HCN olarak buharlaşma süresini uzatmakta ve asit tüketen minerallerin varlığına bağlı olarak asit tüketimini 2-10 kata kadar artırmaktadır (Fleming, 2010). Bu yöntemin diğer bir dezavantajı da bakır içeren çözeltiler için uygun olmamasıdır. Bakır-siyanür komplekslerinin ($\log \beta_3=27$) ayrışması için pH'nın daha düşük seviyede ($<pH 3$) tutulması gerekir; bu da asit sarfiyatını yükseltmektedir (Fleming, 2003). Asitleştirme sırasında CuCN oluşumuna bağlı olarak bakır ve bir kısım siyanür de kaybedilmiş olur (Fleming, 2011 ve 2003; Riveros vd., 1996). Bu nedenlerle, bakır içeren çözeltilerden siyanürün ve yan ürün olarak bakırın kazanımı amacıyla SART prosesi (*sulphidisation-acidification-recycling-thickening*) geliştirilmiştir (Barter vd., 2001; Fleming, 2011).



Şekil 11. AVR prosesi akım şeması (URL-1, 2014).

SART Prosesi

SART prosesi (*sulphidisation-acidification-recycling-thickening*) yüklü liç çözeltilisine veya CIP/CIL devresi sonundaki çözeltiliye uygulanabilir. Prosesin genel akım şeması Şekil 12’de sunulmuştur (TÜBİTAK, 2016). Bu proste, ilk olarak atık çözeltiliye sülfür (S^{2-}) kaynağı olarak Na_2S veya genellikle $NaHS$ ilave edilir. Çözelti H_2SO_4 ile asitleştirilerek (pH 4-5) bakırın Cu_2S ($\log K_{sp}=-47,7$) halinde (14) çökmesi sağlandıktan sonra katı/sıvı ayırımı (tikinerleme+filtrasyon) gerçekleştirilir. Daha sonra, asidik haldeki (pH 4-5) çözeltilinin tekrar siyanür liçinde kullanılabilmesi için baz (kireç) ilavesi ile yeniden nötralize (pH 10,5-11) edilir (15). Böylece, oluşan HCN alkali kireç çözeltilerinde absorbe edilmektedir (Barter vd., 2001; Fleming, 2011). Stewart ve Kappes (2012), SART prosesinde çöktürme ve nötralizasyon aşamalarında kullanılan asit ve baz maliyetinin toplam maliyetin önemli bir bölümünü (%39) oluşturduğunu bildirmiştir. Çöktürme aşamasında, bakır ile beraber çinko ve diğer bazı metaller de sülfür bileşikleri halinde çökerek Cu_2S çökeleğinin saflığını azaltır (Marsden ve House, 2006; Xie vd., 2013). Çinko ZnS halinde çökmektedir (16) (Lawrence ve Fleming, 2007).



Şekil 12. SART prosesinin akım şeması (Nodwell vd. (2012)'den değiştirilerek)

Çöktürme-asitleştirme işlemi kapalı-sızdırmaz ortamda yapılmalıdır, çünkü asidik şartlarda toksik özelliğe sahip HCN ve hidrojen sülfür (H_2S) gazları oluşmaktadır. Aşırı $\text{Na}_2\text{S}/\text{NaHS}$ ilavesi çözeltide tiyosiyanat (SCN^-) oluşumuna neden olarak geri kazanılabilen serbest siyanür miktarını azaltmaktadır (Dai vd., 2012; Fleming, 2011). Bunun yanı sıra, S^{2-} iyonları cevherdeki altının pasifleşmesine de neden olabilir (Marsden ve House, 2006). Yeni yapılan bir çalışmada (Botz vd., 2011), çöktürme aşamasında altının bir kısmının, muhtemelen çökeleğe adsorbe olarak, katı kısımda kaybedildiği bildirilmiştir. Araştırmacılar, çözeltideki altın konsantrasyonunda bir düşüş gözlemlemişler ve çökeleğin altın içeriğini 7-36 g/t Au olarak belirlemişlerdir. Bütün bu dezavantajlarına rağmen SART prosesinin endüstriyel uygulamaları özellikle son yıllarda artış göstermiş ve bakırlı altın cevherleri için tercih edilen bir proses haline gelmiştir (Fleming, 2011; Stewart ve Kappes, 2012). Yapılan ekonomik bir analize göre kimyasal bozundurma işlemi (SO_2/Hava) ve yeni satın alınan siyanürün toplam maliyeti, bir tesise 1 kg NaCN başına 2,15-3,90\$ mali yük getirmekte iken siyanürün geri kazanımı ile 0,5\$ gelir elde edilmektedir (Fleming, 2010).

SART Prosesinin Ülkemizdeki Uygulamaları: Ülkemizde, bakır mineralleri içeren altın cevherlerinin (Mastra-Gümüşhane ve Çöpler-Erzincan, Tablo 1) siyanür liçinde düşük

verimler elde edilmesi nedeniyle bu tesislerde SART prosesi kurulmuştur (Bascombe vd., 2013; Nodwell vd., 2012). SART prosesinin Efemçukuru (İzmir) altın madeninde de uygulanması düşünülmektedir (Aslan, 2012).

Diğer Potansiyel Yöntemler

AVR ve SART proseslerinin dışında potansiyel olarak aktif karbon adsorpsiyonu, iyon değişimi ve solvent ekstraksiyon yöntemleri önerilmektedir. Ancak, söz konusu yöntemlerin AVR veya SART proseslerinden önce, atık çözeltilinin serbest ve/veya metal-siyanür (genellikle bakır-siyanür) konsantrasyonunu artırarak bir “ön-zenginleştirme” amacıyla kullanılmaları önerilmektedir (Dai vd., 2012; Xie vd., 2013). Literatürde, aktif karbon adsorpsiyonu (Breuer vd., 2005; Dai ve Breuer, 2009; Deveci vd., 2006; Yazıcı vd., 2009), iyon değişimi (Fernando vd., 2005; Strangfeld, 2000) ve solvent ekstraksiyon (Xie ve Dreisinger, 2009; Xie, 2010) teknikleri ile siyanürün kazanımına dair çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Ancak, günümüzde bu yöntemlerin endüstriyel uygulamaları sınırlı olmuştur. Vitrokele prosesi (iyon değişimi) kısa bir süre (1997-1998), yığın liçi sonrası berrak çözeltiliye uygulanmış, ancak, yüksek bakır içeriğinin sıyırma aşamasında oluşturduğu problemlerden dolayı kaldırılmıştır (Xie, 2010). Reçinelerin maliyeti yüksektir ve sıyırma aşamasında zarar görmeleri yeniden kullanılmasını engelleyebilir (Ritcey, 2005). Bakır içeriği yüksek siyanür çözeltilisinin doğrudan elektro-kazanımı da denenmiştir. Ancak, düşük akım verimi ve yüksek enerji tüketimi nedeniyle yöntemin, ön bir zenginleştirme işlemi (iyon değişimi veya solvent ekstraksiyon) sonrası kullanılmasının daha uygun olabileceği belirtilmiştir (Dai vd., 2012; Xie vd., 2013). Bakır-siyanürün kuaterner amonyum tuzları ile çöktürülmesi de test edilmiştir (Alonso-González vd., 2013). Tablo 5’de mevcut ve potansiyel siyanür geri kazanım yöntemlerinin genel avantaj ve dezavantajları sunulmuştur.

Tablo 5. Siyanür geri kazanım yöntemlerinin karşılaştırılması (Botz vd., 2011; Breuer vd., 2005; Dai vd., 2012; Devenci vd., 2006; Fleming, 2011, 2003; Marsden ve House, 2006; Mudder ve Botz, 2001; Ritcey, 2005; SGS, 2009; Xie vd., 2013).

Yöntem	Özellikler
SART (<i>Endüstriyel</i>)	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + Bakır içeren çözeltiler için uygun + Bakır Cu₂S halinde yan ürün olarak kazanılıyor <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - İşletme maliyeti yüksek - Çöktürme aşamasında altın kayıpları mümkün (çökelekte ≤ 36 g/t Au) - Berrak çözeltilere uygulanabilir - Çinko vd. metaller de çökerek Na₂S/NaHS tüketimini artırır - Na₂S/NaHS ilavesi hassas kontrol gerektirir - Zararlı HCN ve H₂S gazları oluşumu - Yüksek asit (>pH 10,5'dan pH 4-5'e) ve baz tüketimi (nötralizasyon aşaması) - Asitleştirme kapalı-sızdırmaz tanklarda gerçekleştirilmeli
AVR (<i>Endüstriyel</i>)	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + Geri kazanım sonrası boş çözeltinin CN konsantrasyonu düşük (<0,1 mg/L) + Bakır vb. metaller çözeltide yok ise geri kazanım oranı daha yüksek <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> - Yüksek bakır vd. metal içeren çözeltiler için uygun değil (bakır ve siyanür kayıpları) - Yatırım ve işletme maliyeti yüksek - Asitleştirme sonrası HCN'nin sıyrılması için yüksek enerji gerekiyor - Berrak çözeltilere uygun. Pulpte kullanılırsa asit tüketimi yüksek (2-10 kat) olabilir - Düşük siyanür içeren (CN_T<100 mg/L) çözeltiler için ekonomik değil - Yüksek asit (>pH 10,5'dan <pH 5'e) ve baz tüketimi (absorpsiyon aşaması) - Zararlı HCN gazı oluşuyor. Asitleştirme kapalı-sızdırmaz ortamda yapılmalı

Tablo 5'in devamı

Yöntem	Özellikler
İyon Değişimi	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + Aktif karbona göre kapasitesi yüksek + Serbest CN ve metal siyanürlerin kazanımı mümkün + Yüksek seçicilik sağlanabilir <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> – Sadece ön işlem olarak uygulanabilir – İşletme maliyeti yüksek – Metaller çökerek reçineleri tıkalabilir – Asitle sıyırma aşamasında HCN gazı oluşumu var
Aktif Karbon Adsorpsiyonu	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + CIL/CIP prosesi kurulu tesislerde uygulanması daha kolay <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> – Tek başına bir geri kazanım yöntemi olarak kullanılamaz – Adsorbe olan siyanür sıyrılarak ileri işleme tabi tutulmalı – Saf aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi nispeten düşük
Solvent Ekstraksiyon	<p><u>Avantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> + Yüksek seçiciliğe sahip <p><u>Dezavantajlar</u></p> <ul style="list-style-type: none"> – Reaktif maliyeti yüksek – Sadece ön işlem olarak berrak çözeltilere uygulanabilir – Yüksek bakır ve tiyosiyanat varlığında düşük ekstraksiyon

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmanın amacı, organik bir reaktif olan TMT kullanılarak, siyanür liçi çözeltilerinden metallerin çöktürülmesi ve metal-siyanür kompleksi halindeki siyanürün serbest kalması suretiyle geri kazanımıdır. Böylece, hem serbest siyanür içeriği artan çözelti yeniden liç işleminde kullanılabilir (altını kazanıldıktan sonra) hem de metaller çözeltiden kazanılmış olacaktır.

Deneylerde kullanılan reaktif, trimercapto-s-triazine (TMT), genellikle sodyum tuzu olarak bulunan ve atık sulardan ağır metallerin şelat oluşturarak çöktürülmesinde kullanılan organik bir reaktiftir. TMT gibi organo sülfürler çözeltideki ağır metallerin kolay, uygulanabilir ve düşük maliyetle uzaklaştırılmasını sağlar (Evonik, 2015). TMT reaktifi alkali çözeltilerde daha etkindir ve dolayısıyla liç çözeltisinin nötralizasyona ihtiyacı yoktur. TMT, monovalent ve divalent metallerle kararlılığı yüksek bileşikler oluşturmaktadır ve bundan dolayı, atık çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır (Evonik, 2015). TMT reaktifinin özellikleri aşağıda sunulmuştur (Tablo 6).

Tablo 6. TMT reaktifinin genel özellikleri (Evonik, 2015).

Yoğunluk (g/cm ³) (20°C)	1,12
Çözeltinin TMT İçeriği (%)	15
pH	12,3
Donma Noktası (°C)	-3

Yüklü liç çözeltilerinden gümüş, bakır, çinko gibi metallerin TMT ile çöktürülerek kazanılması ve çöktürme sonucu serbest kalan (geri kazanılan) siyanürün yeniden liç işleminde kullanılması esasına dayanmaktadır. TMT, toksik etkisi bulunmayan çevre dostu bir kimyasaldır. Sodyum sülfürün (Na₂S, SART prosesi) bozunması sonucunda çevreye zararlı H₂S gazı açığa çıkmasına rağmen, TMT, toksik bileşenlere dönüşmez, çevresel açıdan daha güvenlidir. Şekil 13 (a) ve Şekil 13 (b)'de sırasıyla TMT ve metal-TMT bileşiğinin yapısı gösterilmiştir. Metal-siyanür [(Me(CN)_n⁽ⁿ⁻¹⁾)] içeren çözeltilerden metallerin TMT ile kararlı

metal-TMT bileşikleri halinde çöktürülmesi (17) ve bağlı siyanürün serbestleştirilmesi öngörülmektedir.



Şekil 13. TMT (a) ve metal-TMT (b) bileşiğinin yapısı (Yazıcı vd., 2011)



2.1. Ön Testler

2.1.1. Ön Çöktürme Testleri

Ön çöktürme deneyleri kapsamında kullanılmak üzere çinko siyanür ($\text{Zn}=1000 \text{ mg/L}$, $[\text{CN}^-]/[\text{Zn}]=4$, 3 g/L NaCN) çözeltisi hazırlanmıştır. Hazırlanan çözeltiden her süre için 10 mL alınarak farklı TMT dozajlarında deneyler yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda sürenin ve TMT dozajının etkisi incelenmiştir. Deneyler 520 nm dalga boyunda JENWAY marka 6405 UV-VIS Spektrofotometre cihazı kullanılarak yapılmıştır.

2.1.2. Katı/Sıvı Ayırımı Testleri

Çöktürme testleri sonunda metal-TMT çökeleklerinin sıvıdan ayırımı için uygun flokülant tipinin (katyonik, anyonik veya non-iyonik) belirlenmesi amacıyla deneyler yapılmıştır. Deneyler 50 mL hacimli borosilikat cam mezürlerde yapılmıştır. Çinko siyanür çözeltilerine ($\text{Zn}=1000 \text{ mg/L}$, $[\text{CN}^-]/[\text{Zn}]=4$, 3 g/L NaCN) TMT ilave edilip 1 dk

karıştırıldıktan sonra çökeleklerin oluşumunu (~30 dk) takiben çökelek-sıvı ara yüzeyinin seviyesi süreye bağlı olarak izlenmiştir. Flokülant ilavesi, katı toz halindeki flokülantlardan hazırlanan stok çözeltilerden (saf suda 0,1 g/L) yapılmıştır. Bu testlerde, TMT ilave edilen çinko siyanür çözeltilerine stok flokülant çözeltilerinden 0,3 mL (6,3 mg/L flokülant) eklenmiştir. Ayrıca belirlenen flokülant tipinde dozaj taraması yapılmıştır.

Ayrıca kullanılacak olan mikro-filtre gözenek açıklığını belirlemek amacıyla filtrasyon deneyleri de yapılmıştır. Çinko siyanür çözeltilerine ($Zn=1000$ mg/L, $[CN^-]/[Zn]=4$, 3 g/L NaCN) TMT (159 mM) ilave edilip çalkalandıktan (60 ve 180 dk) sonra non-iyonik flokülant ilave edilmeden veya edilerek santrifüj (10 dk) edilmiştir. Santrifüj sonrası berrak kısımdan örnek alınıp farklı gözenek açıklıklarına sahip (0,22, 0,45 ve 0,8 μm) mikro-filtrelerden geçirilmiştir. Mikro-filtrelerden geçen berrak çözeltiden atomik absorpsiyon spektrometresi (Perkin Elmer AAnalyst 400) (AAS) ile çinko analizi gerçekleştirilmiştir. Mikro-filtre kullanmadan doğrudan santrifüj sonrası berrak kısımdan da analizler yapılmıştır. Elde edilen verilere göre çökeleklerin filtrasyon karakteristikleri belirlenmiştir.

2.2. Sentetik Çözeltilerden Yapılan Testler

Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 7’de sunulmuştur. Aksi belirtilmedikçe, çinko siyanür çözeltileri $[CN^-]/[Zn]=4$, bakır siyanür çözeltileri $[CN^-]/[Cu]=3$ ve gümüş siyanür çözeltileri için $[CN^-]/[Ag]=3$ olacak şekilde hazırlanmıştır. Bu koşullar söz konusu metallerin çözünmesi için gerekli $[CN^-]/[Metal]$ oranları ($ZnCN_n^{(n-2)}$, $n \geq 3$; $CuCN_n^{(n-1)}$, $n \geq 2$ ve $AgCN_n^{(n-1)}$) göz önüne alınarak belirlenmiştir. Çözeltilerin pH’ı NaOH yardımı ile 11,5’a ayarlanmıştır.

Deneyler 50 mL hacimli Falcon santrifüj tüplerinde yapılmıştır. Hazırlanan metal siyanür çözeltilerine (10 mL) gerekli konsantrasyonda TMT eklendikten sonra Şekil 14’de görüldüğü gibi sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcıya (DAIHAN Wisecube WIS-20) yatay konumda yerleştirilerek karıştırmaya tabi tutulmuştur. Deney süresi tamamlandıktan sonra tüplere 0,3 mL non-iyonik flokülant (0,1 g/L) ilave edilip santrifüj cihazında (Nüve NF 400) 4000 rpm’de 10 dk santrifüj işlemine bırakılmıştır. Santrifüj sonrası elde edilen berrak kısım selülöz nitrat membran filtreler (0,45 μm , Merck) kullanılarak filtre edilmiştir. Elde edilen temiz çözeltiler 1,5 g/L NaCN çözeltisi ile uygun oranlarda seyreltilerek metal analizleri için hazırlanmıştır. Analizler AAS cihazı ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 15). Tüm deneyler çift

tekrarlı yapılmış olup sonuçların ortalaması sunulmuştur. Siyanür geri kazanım verimleri MEDUSA yazılımı kullanılarak siyanür-metal türleme diyagramları çizilmiş ve siyanür geri kazanım verimleri hesaplanmıştır.

Sentetik deneylerde incelenecek parametreler belirlenmiş ve merkezi birleşik tasarım (Central Composite Design, CCD) yöntemi ile parametrelerin metal kazanımı ve siyanür geri kazanımı üzerine etkileri incelenmiştir. DESIGN-EXPERT (2010) yazılımı kullanılarak veriler değerlendirilmiştir. Çinko ve gümüş için yapılan tasarım deneylerinde bağıl standart hata %0,8 olarak belirlenmiştir.



Şekil 14. DAIHAN Wisecube WIS-20 çalkalayıcı (a) ve Nüve NF400 santrifüj (b) cihazları



Şekil 15. Atomik absorpsiyon spektrometre (Perkin Elmer AAnalyst 400) cihazı

Tablo 7. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Molekül Ağırlığı (g/mol)	Safılık (%)
Bakır (I) Siyanür	CuCN	89,564	99,1-100,5
Çinko Sülfat	ZnSO ₄ .7H ₂ O	287,54	99,5-103,0
Gümüş Nitrat	AgNO ₃	169,87	≥ 99,5
Sodyum Siyanür	NaCN	49,01	≥ 99,0
Sodyum Hidroksit	NaOH	40,00	99,5
Sülfürik Asit	H ₂ SO ₄	1L=1,84 kg	96
Nitrik Asit	HNO ₃	1L=1,39 kg	65
Hidroklorik Asit	HCl	1L=1,19 kg	36,5-38
Trimercapto-s-triazine (TMT 15)	C ₃ N ₃ Na ₃ S ₃	243,22	15
Anyonik Flokülant	SNF-AN 934 SH		
Katyonik Flokülant	SNF-FO 4800 SSH		
Non-iyonik Flokülant	SNF-FA 920 PWG		

2.2.1. Çinko Siyanür Çözeltilerinden Çinkonun Kazanımı

Çinko siyanür çözeltisi için çinko sülfat kullanılarak hazırlanan ($[CN^-]/[Zn]=4$) çözeltilerde uygun TMT konsantrasyonunu belirlemek amacıyla dozaj deneyleri, deney süresini belirlemek için kinetik deneyleri, pH ve sıcaklığın etkisini görmek amacıyla pH ve sıcaklık deneyleri yapılmıştır. Ayrıca aşılamanın (seeding) çöktürme verimi üzerindeki etkisi de incelenmiştir.

Ön testler ile elde edilen sonuçlar değerlendirilerek belirlenen parametrelerin etkileri istatistiksel deney tasarımı yöntemleri kullanılarak detaylı olarak araştırılmıştır. $[TMT]/[Zn]$ oranının (2,70-16,25), $[CN^-]/[Zn]$ oranının (3-8) ve başlangıç çinko konsantrasyonunun (50-950 mg/L Zn) çinko çöktürme ve siyanür geri kazanımına etkilerini araştırmak için tepki yüzey yöntemlerinden (Response Surface Methodology) merkezi birleşik tasarım (Central Composite Design, CCD) kullanılmıştır. Seçilen parametreler ve kodlu/gerçek seviyeleri Tablo 8'de sunulmuştur. Tasarımların oluşturulmasında ve elde edilen verilerin değerlendirilmesinde DESIGN-EXPERT (2010) yazılımı kullanılmıştır. Tüm deney tasarımı sonuçları kodlu seviyelere göre değerlendirilmiştir. Tasarım deneylerinde bağıl standart hata %0,8 olarak belirlenmiştir.

Tablo 8. Çinko-TMT çöktürme deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Seviyeler				
		En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
		-1,682	-1	0	+1	+1,682
A	[TMT]/[Zn]	2,70	5,45	9,48	13,50	16,25
B	[CN ⁻]/[Zn]	3,00	4,01	5,50	6,99	8,00
C	Zn (mg/L)	50	232	500	768	950

Tablo 9. Çinko-TMT çöktürme deneylerinde uygulanan deney tasarım düzeni

No	[TMT]/[Zn]	[CN ⁻]/[Zn]	Zn (mg/L)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15-20	0	0	0

2.2.2. Gümüş Siyanür Çözeltilerinden Gümüşün Kazanımı

Gümüş siyanür çözeltisi [CN⁻]/[Ag]=3 oranında siyanür içerecek şekilde gümüş nitrat kullanılarak hazırlanmıştır. Bu çözelti kullanılarak TMT için dozaj taraması yapılmıştır. Ayrıca deney süresi, pH ve sıcaklığın gümüş kazanımı üzerine etkisi araştırılmıştır.

Parametre seviyeleri ve deney matriksi (Tablo 10 ve Tablo 11) verilen deneylerde gümüş çöktürme verimi ve siyanür geri kazanım verimine [TMT]/[Ag] oranı (0,09-36,52),

[CN⁻]/[Ag] (3-10) ve başlangıç gümüş konsantrasyonunun (1-40 mg/L Ag) etkileri tepki yüzey yöntemlerinden (response surface methodology) merkezi birleşik tasarımı (Central Composite Design, CCD) kullanılarak detaylı olarak incelenmiştir. DESIGN-EXPERT (2010) yazılımı kullanılarak parametrelerin etkileri değerlendirilmiştir.

Tablo 10. Gümüş-TMT çöktürme deneylerinde araştırılan parametreler ve seviyeleri

Parametreler		Seviyeler				
		En düşük	Düşük	Orta	Yüksek	En yüksek
		-1,68	-1	0	1	+1,68
A	[TMT]/[Ag]	0,09	7,48	18,31	29,14	36,52
B	[CN ⁻]/[Ag]	3,00	4,42	6,50	8,58	10,00
C	Ag (mg/L)	1	9	21	32	40

Tablo 11. Gümüş-TMT çöktürme deneylerinde uygulanan deney tasarım düzeni

No	[TMT]/[Ag]	[CN ⁻]/[Ag]	Ag (mg/L)
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15-20	0	0	0

2.2.3. Bakır Siyanür Çözeltilerinden Bakırın Kazanımı

Bakır siyanürden hazırlanan çözelti $[CN^-]/[Cu]=3$ oranına sahiptir. Çözeltilerinden bakırın kazanımı ve siyanür geri kazanımının kinetiği incelenirken TMT dozaj taraması da yapılmıştır. Ancak deneylerde bakırın TMT ile çöktürme veriminin düşük ve çökme süresinin ise uzun olduğu görülmüştür.

2.3. Yüklü Liç Çözeltilerinin Üretilmesi ve Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanımı

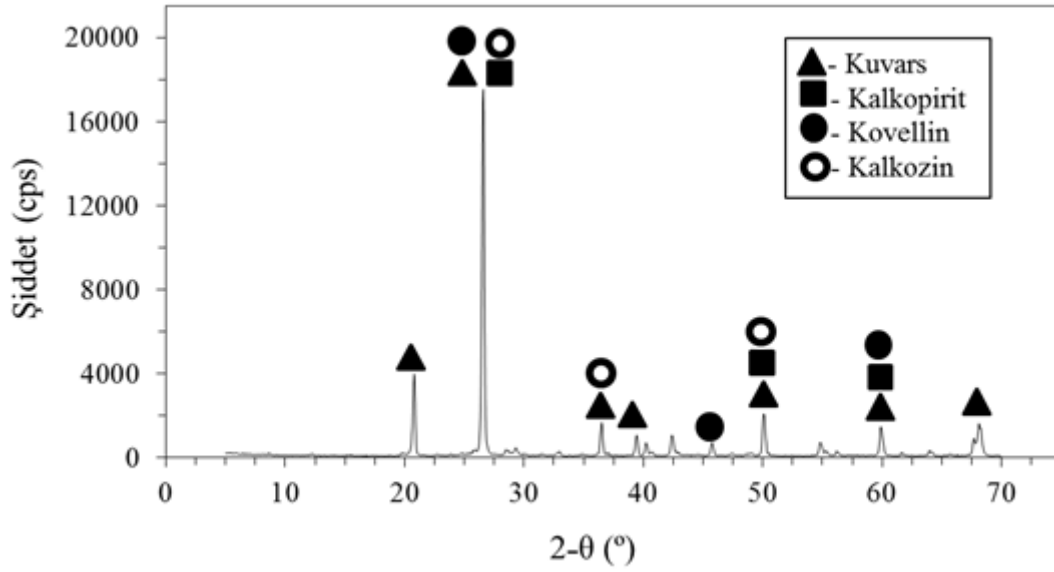
2.3.1. Malzemelerin Karakterizasyonu ve Ön Hazırlık Çalışmaları

Tez kapsamında kullanılan organik reaktifin yüklü liç çözeltilerindeki metalleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla laboratuvar stoklarımızda yer alan yüksek miktarda bakır, çinko gibi metaller içeren altın veya gümüş cevherlerine siyanür liçi yapılmıştır. Acme Analytical Laboratuvarında (ACME, Kanada) yapılan analiz sonucu numunelerin element/bileşik içerikleri belirlenmiştir (Tablo 12).

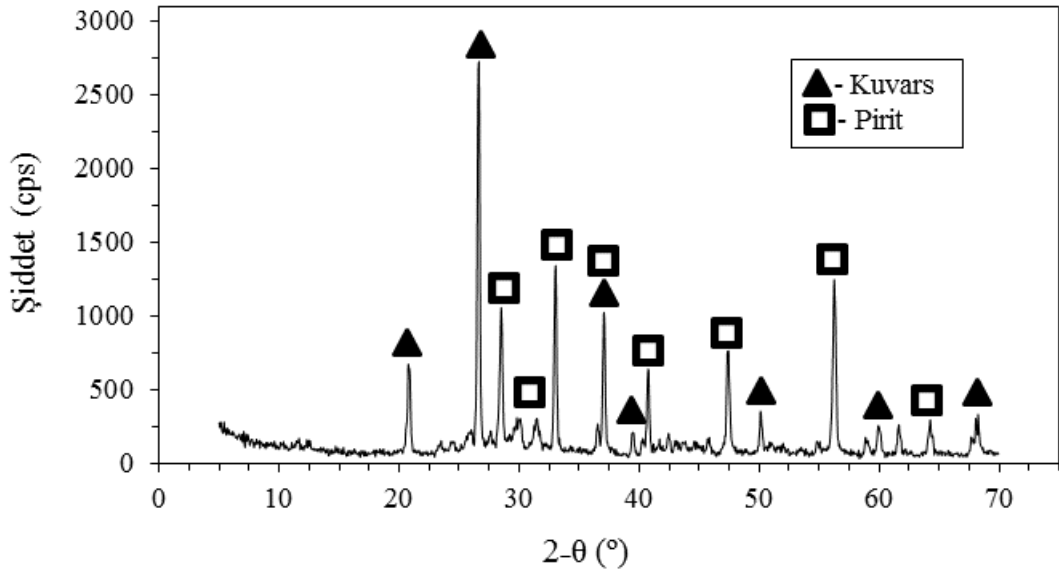
Cevherlerin XRD analizleri, Cu-K $_{\alpha 1}$ radyasyonu ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi 2- θ için 5-70° aralığında ve 6°/dk tarama hızında (0,005° aralık) gerçekleştirilmiştir. Analiz sonucunda bakırca zengin altın cevheri numunesinde kuvars (SiO $_2$), kalkopirit (CuFeS $_2$), kovellin (CuS) ve kalkozin (Cu $_2$ S) mineralleri (Şekil 16), piritik altın konsantresi numunesinin XRD analizinde kuvars (SiO $_2$) ve pirit (FeS $_2$) mineralleri (Şekil 17) ve gümüş cevherinde kuvars (SiO $_2$), pirit (FeS $_2$) kaolin mineralleri (Şekil 18) saptanmıştır.

Tablo 12. Deneysel çalışmalarda kullanılan numunelerin içerikleri

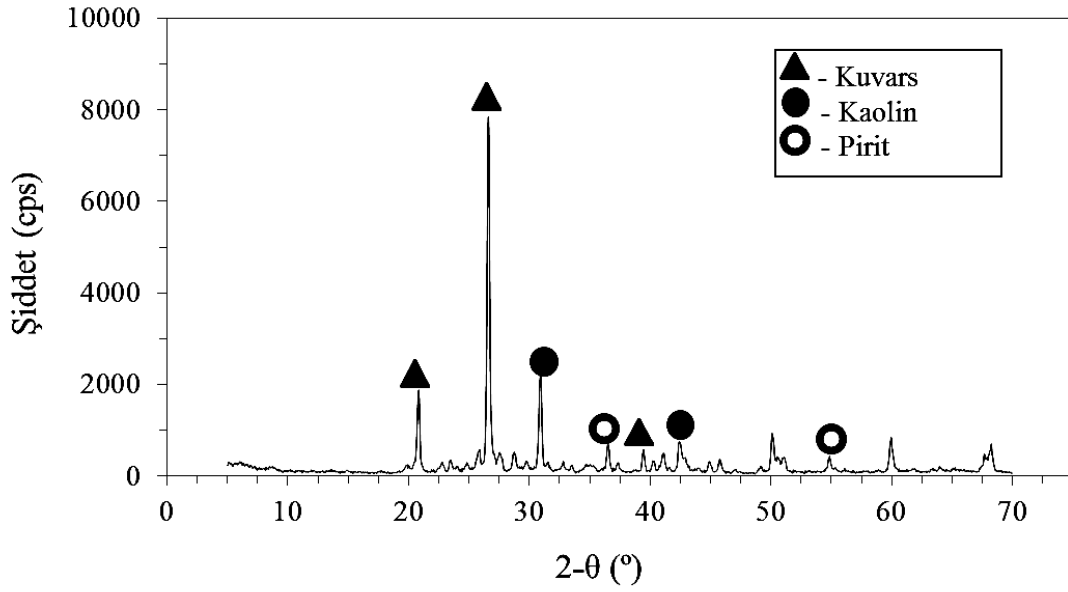
Bileşik/Element İçeriği (%)	Bakırca Zengin Altın Cevheri	Piritik Altın Konsantresi	Gümüş Cevheri (Celep vd., 2015)
Au (g/ton)	56	62	-
Ag (g/ton)	10	110	127
Zn	0,36	3,14	0,72
Cu	1,48	0,31	0,014
Fe	-	16,3	0,73-3,46
SiO ₂	85	32,6	63,7
Al ₂ O ₃	2,76	2,57	11,7
Fe ₂ O ₃	3,90	26,6	5,19
MgO	-	0,46	0,69
CaO	0,07	3,49	0,73



Şekil 16. Bakırca zengin altın cevherinin XRD analizi



Şekil 17. Piritik altın konsantresinin XRD analizi



Şekil 18. Gümüş cevherinin XRD analizi

2.3.2. Yüklü Liç Çözeltilerinin Üretilmesi

Cevherlere Tablo 13’de verilen koşullarında farklı siyanür konsantrasyonlarında (24 saatlik) liç yapılarak liç kinetikleri belirlenmiştir.

Tablo 13. Cevherler için siyanür liçi koşulları

Numune Adı	Bakırca Zengin Altın Cevheri	Gümüş Cevheri	Piritik Altın Konsantresi
Tane Boyutu; d80 (μm)	50	15	20
NaCN Konsantrasyonları; (g/L)	1,5;2,5;4;5;7,5	1,5	1,5;3;5
Numune Miktarı; (g)	≈ 120		
Çözelti Hacmi; (mL)	500		
Katı Oranı; (%)	20		
Şaft Karıştırma Hızı; (rpm)	600		
Liç Süresi; (saat)	24		

2.3.3. Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Kazanılması

Tez kapsamında yapılan siyanür liçi sonrası elde edilen yüklü liç çözeltilerine TMT organik reaktifi ile farklı dozajlarda çöktürme testleri yapılmış ve çözeltideki metallerin çökme verimleri araştırılmıştır. Deneyle daha önce belirtilen şekilde falkon tüpte ve orbital çalkalayıcı da 60 dakika çalkalanarak yapılmıştır. Süre sonunda filtreden geçirilerek çözeltilere katı/sıvı ayırımı yapılarak berrak çözeltiden AAS cihazı ile metal tayini yapılmıştır.

2.4. Analitik Yöntemler

2.4.1. Siyanür Analiz Yöntemleri

Tez kapsamında kullanılan çözeltiler, siyanürün yanı sıra metal(ler) ve organik reaktif içermektedir. Buna istinaden bu çözeltilerden siyanürün analizine yönelik olarak uygun analitik yöntemlerin değerlendirilmesi ve geliştirilmesi amacıyla ön çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalarda metal/organik reaktiflerin siyanür analizine etkileri irdelenmiştir. Bu kapsamda rodanın indikatörlü gümüş nitrat titrasyonu ve potansiyometrik yöntemleri incelenmiştir.

2.4.1.1. Gümüş Nitrat Titrasyonu (Rodanın İndikatörlü) ile Serbest Siyanür Tayini

Serbest siyanür analizinde basit ve pratik bir yöntem olduğu için indikatör olarak *p*-dimetilaminobenzal-rodanın kullanılan gümüş nitrat titrasyonu (GNT-rodanın) tercih edilmektedir. Yöntemin esası, titrant olarak siyanür çözeltisine ilave edilen gümüşün (AgNO_3) siyanürle kompleks oluşturması (18), siyanür tükendiğinde ise rodanın bileşik oluşturarak (19) rengin sarıdan pembeye dönmesine dayanmaktadır.



Ancak, bakırca zengin altın cevherleri gibi kompleks cevherlerin yüklü siyanür çözeltilerinde bakır başta olmak üzere farklı metaller çözünerek metal-siyanür kompleksleri halinde bulunmakta ve GNT yöntemi ile serbest siyanürün analizini etkilemektedir.

Çözeltilerden serbest siyanür analizi aşağıdaki gibi yapılmıştır:

- i. 250 mL erlen içerisine 30 mL saf su, 5 damla 0,1 N NaOH ve 10 damla % 0,02'lik Rodanın indikatörü ilave edilir.

- ii. Analizi yapılacak çözeltilerden X mL siyanür içeren çözelti alınır.
- iii. Karıştırıcı üzerinde titrasyon için büretten erlene 0,02N AgNO₃ damlatılır. Bu yöntemde çözelti içerisindeki siyanür tükendikten sonra Ag⁺ iyonları rodanin ile kompleks oluşturmaya başlar ve renk sarıdan pembeye döner. Renk dönüşümünün gerçekleştiği bu noktaya dönüm noktası denmektedir. Bu noktadaki gümüş nitrat tüketimine bağlı olarak aşağıdaki denklem (20) yardımıyla ortamdaki NaCN konsantrasyonu (g/L) belirlenmektedir.

$$C_{NaCN} = (1,96) \cdot \frac{V_{AgNO_3}}{V_{örnek}} \quad (20)$$

Burada; C_{NaCN}: örneğin siyanür derişimi (gr/L); V_{AgNO₃}: titrasyon için eklenen AgNO₃ hacmi (mL); V_{örnek}: siyanür tayini için çözeltilerden alınan örnek hacmidir (mL).

Bu yöntem serbest siyanür içeriği 1 mg/L'den yüksek çözeltiler için güvenilir sonuçlar vermektedir. Yöntemin hassasiyeti ±0,1 mg/L CN⁻'dir. Deney çözeltilerinden alınan örneğe AgNO₃ çözeltisi (0,02 mol/L) ilave edildiğinde CN⁻ iyonları ile Ag⁺ iyonları Ag(CN)₂⁻ kompleksini oluşturmaktadır (21).



2.4.1.2. Potansiyometrik Gümüş Nitrat Titrasyonu ile Serbest Siyanür Tayini

Bakır, çinko gibi iyonların GNT-rodanin analizinde bozucu etkiler göstermesi nedeniyle dönüm noktasının potansiyometrik olarak belirlenmesine yönelik testler yapılmıştır. Potansiyometrik ölçümle gümüş nitrat titrasyonu (GNT-potansiyometrik) için bilgisayar bağlantılı PHYWE (Cobra 3 Basic Unit) ünitesi ve yazılımı kullanılmıştır (Şekil 19). Bu yöntemde serbest siyanür analizi aşağıdaki gibi yapılmıştır:

- i) 250 mL erlen içerisinde 30 mL saf su, 5 damla 0,1 N NaOH ilave edilir.
- ii) Numuneden X mL çözelti alınarak içerisinde saf su ve NaOH bulunan erlene ilave edilir.

- iii) Manyetik karıştırıcı üzerinde titrasyon için büretten erlene 0,01N AgNO₃ damlatılır. Çözelti renginin berraktan bulanıklaştığı anda ekrandaki AgNO₃ sarfiyatına göre aşağıdaki denklem (22) yardımıyla ortamdaki serbest siyanür konsantrasyonu hesaplanır.

$$C_{NaCN} = (1,96) \cdot \frac{(V_{AgNO_3} / 2)}{V_{örnek}} \quad (22)$$

Burada; C_{NaCN}: örneğin siyanür derişimi (gr/L); V_{AgNO₃}: titrasyon için eklenen AgNO₃ hacmi (mL); V_{örnek}: siyanür tayini için çözeltilerden alınan örnek hacmidir (mL).

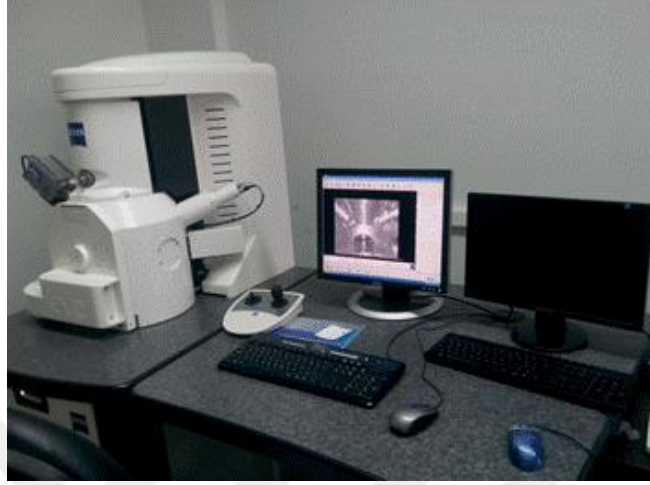


Şekil 19. Potansiyometrik gümüş nitrat titrasyonu için analiz ünitesi

2.4.2. Cevher, Çözelti ve Çökeleklerin Karakterizasyonu

Tez kapsamında çinko, gümüş ve bakır metallerinin siyanür çözeltileri kullanılmıştır. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin Zeiss EVO LS10 marka enerji saçınımlı X-ışınları spektrometresi (EDS) donanımlı taramalı elektron mikroskobu (SEM) (Şekil 20) (K.T.Ü. Metalurji-Malzeme Müh. Böl.) kullanılarak SEM-EDS analizleri yapılmıştır. TMT ve metal-TMT çökelekleri ile siyanür, metal-siyanür ve siyanür-TMT çözeltileri FT-IR spektrometresi (Perkin Elmer Frontier, K.T.Ü. Kimya Böl.) cihazı ile incelenmiştir. Rikagu D/max-IIIC X-ışını difraktometresi (K.T.Ü. Fizik Böl.) cihazı kullanılarak siyanür liçi yapılan cevherlerin,

TMT ve Zn/Cu-TMT çökeleklerinin karakterizasyonu ve Malvern Mastersizer 2000 MU cihazı kullanılarak Zn/Ag/Cu-TMT çökeleklerinin tane boyut analizi yapılmıştır.



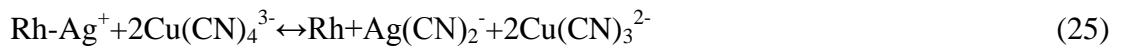
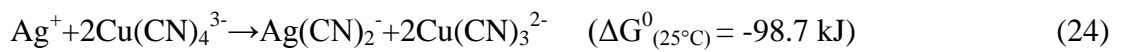
Şekil 20. SEM-EDS cihazı (Zeiss EVO LS10)

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

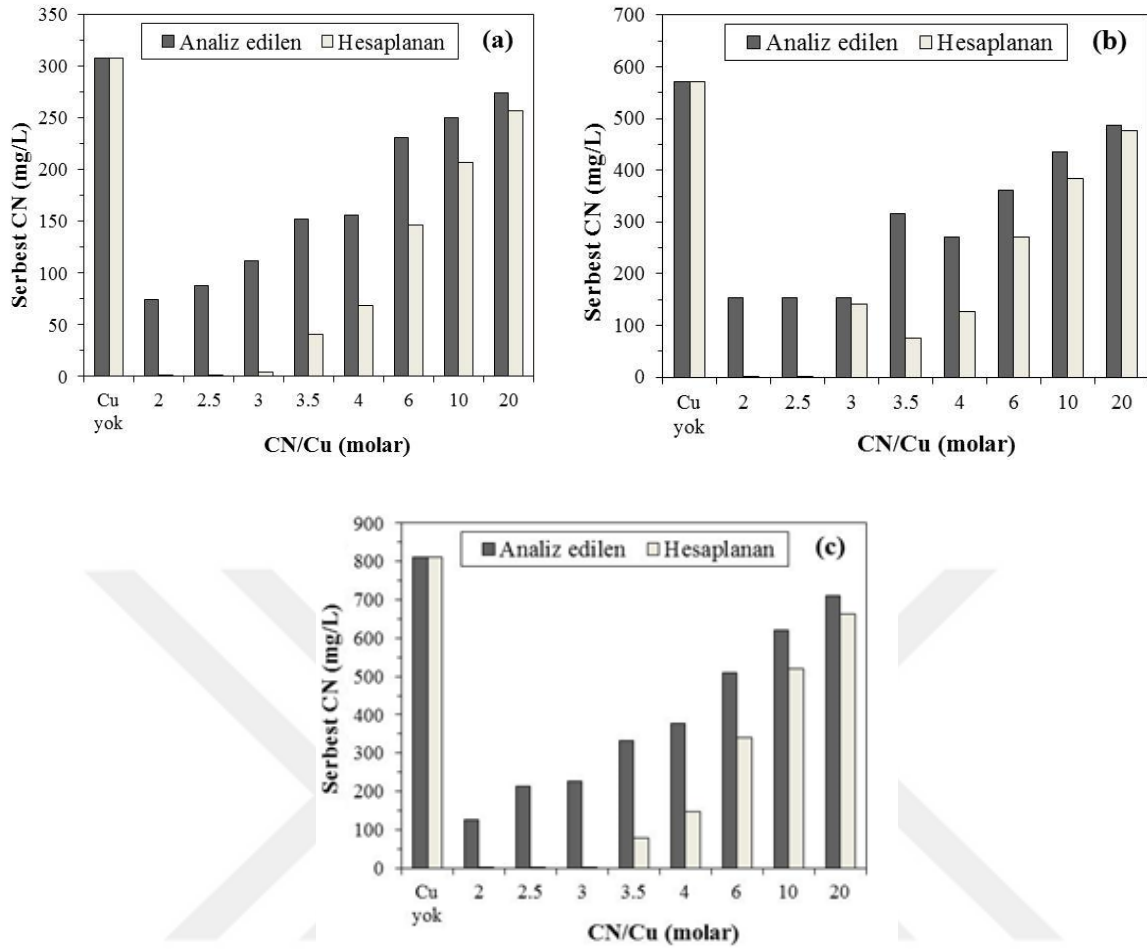
3.1. Siyanür Analizi Yöntemleri

3.1.1. Gümüş Nitrat Titrazyonu (Rodanın İndikatörlü) ile Serbest Siyanür Tayini

GNT-rodanın analizi üzerinde liç çözeltilerinde yaygın olarak bulunan iyonların (Cu, Zn, Ag, Ni, Fe(II) ve Fe(III)) etkilerini kantitatif olarak belirleyebilmek için detaylı testler gerçekleştirilmiştir. Testlerde farklı siyanür konsantrasyonlarında her bir metal için CN/Metal (molar) oranının GNT-rodanın analizine etkisi incelenmiştir. Sonuçlar incelendiğine, bakır (Şekil 21) ve çinko (Şekil 22) varlığının serbest siyanür analizinde gerçek değerden daha yüksek okumalara neden olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, çözeltiliye gümüş ilave edildiğinde bakır-siyanür kompleksindeki siyanürün gümüş ile kompleks oluşturmasına yani bağlı siyanürün gümüş tüketmesine dayanmaktadır (23)-(24). Ayrıca, söz konusu reaksiyonların (23)-(24) rodanın-gümüş kompleksi oluşumundan (25) daha hızlı reaksiyonlar olduğu ileri sürülmektedir.

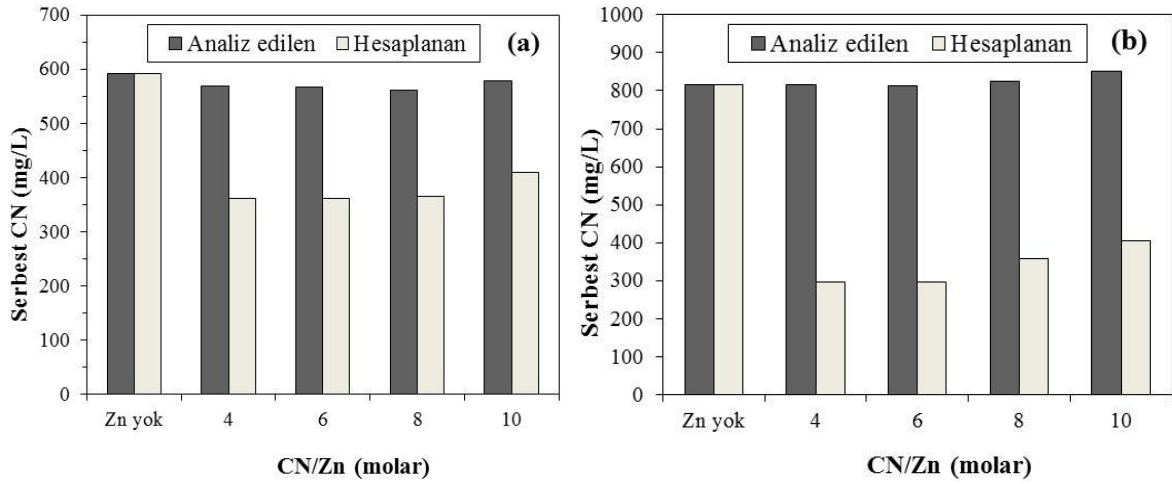


Hesaplanan (teorik) ve analiz edilen değerler arasındaki fark CN/Metal oranına bağlıdır. Örneğin, Şekil 21c'de görüldüğü gibi CN/Cu oranının 3,5'tan 20'ye artırılması ile hesaplanan değerden yüksek analiz edilen serbest siyanür oranı 7,5'tan 325'e yükselmiştir. Yapılan testler, bakır varlığında GNT-rodanın yönteminin güvenilir olmadığını ortaya koymuştur.



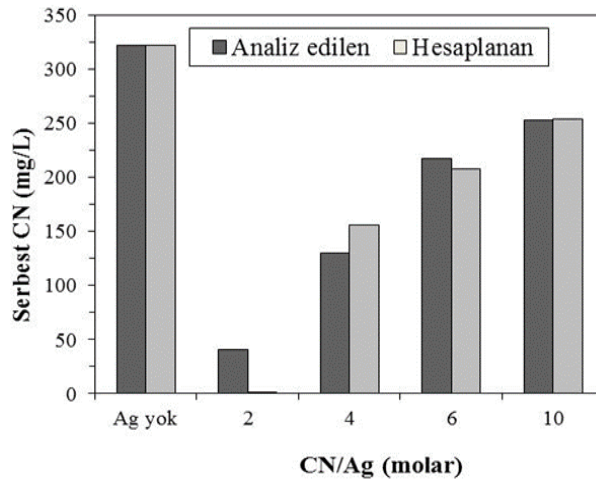
Şekil 21. Bakırın GNT-rodanin analizi üzerine etkisi (a)[CN⁻]: 0,01 M; (b)[CN⁻]: 0,02 M ve (c)[CN⁻]: 0,03 M (pH 12)

Çinko varlığında yapılan analizlerin sonuçları Şekil 22’de sunulmuştur. Siyanür konsantrasyonundaki artışın daha yüksek okuma hatalarına neden olduğu belirlenmiştir. Örnek olarak, CN/Zn oranı 10 iken siyanür konsantrasyonu 0,02 M’den (Şekil 22a) 0,03 M’a (Şekil 22b) artırıldığında hesaplanan (teorik) değere göre sırasıyla %41 ve %111 daha yüksek okumalar yapılmıştır. Çinko varlığındaki yüksek okumaların nedeni de bakırdakine benzer süreçlerden (23)-(24) kaynaklanmaktadır. Bununla beraber, bakır varlığındaki sonuçlarla (Şekil 21) karşılaştırıldığında çinko varlığında elde edilen GNT-rodanin sonuçları (Şekil 22) hesaplanan (teorik) değerlere çok daha yakındır. Bu durum çinko siyanür komplekslerinin kararlılık sabitlerinin bakır siyanür komplekslerine göre daha düşük olmasına bağlanabilir. Diğer bir ifade ile çinko siyanür komplekslerine bağlı siyanür gümüş ile daha kolay kompleks oluşturmaktadır.



Şekil 22. Çinkonun GNT-rodanin analizi üzerine etkisi (a) $[CN^-]:0,02$ M ve (b) $[CN^-]:0,03$ M (pH 12)

Gümüş varlığında gerçekleştirilen analiz sonuçlarına göre (Şekil 23) CN/Ag oranı 2 olduğunda teorik değere göre yüksek bir okuma gerçekleşmesine rağmen daha yüksek (≥ 4) CN/Ag oranlarında GNT-rodanin sonuçları ile hesaplanan değerler birbirine nispeten yakındır. Bu durum gümüş siyanür komplekslerinin yüksek kararlılığına bağlı olarak, titrant olarak ilave edilen gümüşün bağlı siyanür ile birleşik oluşturamamasına bağlanabilir.



Şekil 23. Gümüşün GNT-rodanin analizi üzerine etkisi $[CN^-]: 0,01$ M (pH 12)

3.1.2. Potansiyometrik Gümüş Nitrat Titrasyonu ile Serbest Siyanür Tayini

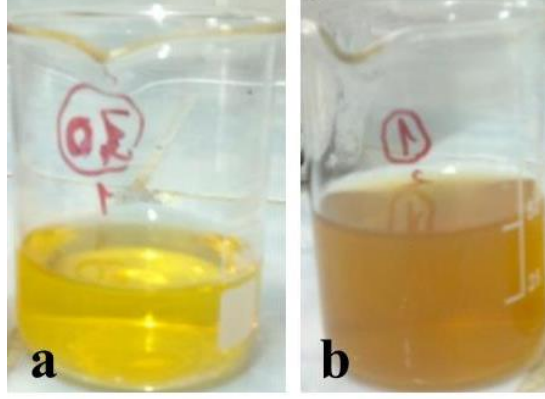
Farklı $[CN^-]/[Cu]$ oranlarında gerçekleştirilen potansiyometrik ve rodanin indikatörlü GNT analizleri Tablo 14’de karşılaştırılmıştır. Sonuçlara bakıldığında rodanin ile yapılan analiz sonucu teorikten ~%23 daha fazladır. Potansiyometrik yöntem teorik değere daha yakındır. Çinko varlığında çinko siyanür komplekslerindeki bağlı siyanürlerde titre edilebildiği için toplam siyanür belirlenememektedir ve bu nedenle serbest siyanür analizi yapılamamaktadır.

Tablo 14. Bakır varlığında yapılan potansiyometrik GNT analizleri ($[CN^-]$: 0.03 M; pH 12)

Koşullar	Konsantrasyon (mg/L)		
	Teorik ^a	Potansiyometrik	Rodanin
$[CN^-]/[Cu]=6$	362	334	447

^a (MEDUSA, 2009)

Test edilen gümüş nitrat titrasyonu yöntemlerinin trimercapto-s-triazine (TMT, $C_3N_3S_3$) varlığında uygulanabilirliği de ayrıca araştırılmıştır. TMT içeren siyanür çözeltilerine gümüş nitrat ilave edildiğinde Ag-TMT çökeleklerinin oluşarak analizi olumsuz etkilediği tespit edilmiştir. GNT-rodanin yöntemi ile TMT-siyanür çözeltilerinin analizi esnasında gümüş nitrat ilavesi sonrasında çözeltilerde çökeleklerin oluşmasına bağlı olarak renk sarıdan koyu sarı/kahverengiye dönüşmüş ve dönüm noktası tespit edilememiştir (Şekil 24). Dolayısıyla, rodanin indikatörlü veya potansiyometrik GNT yöntemlerinin serbest siyanür tayininde kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

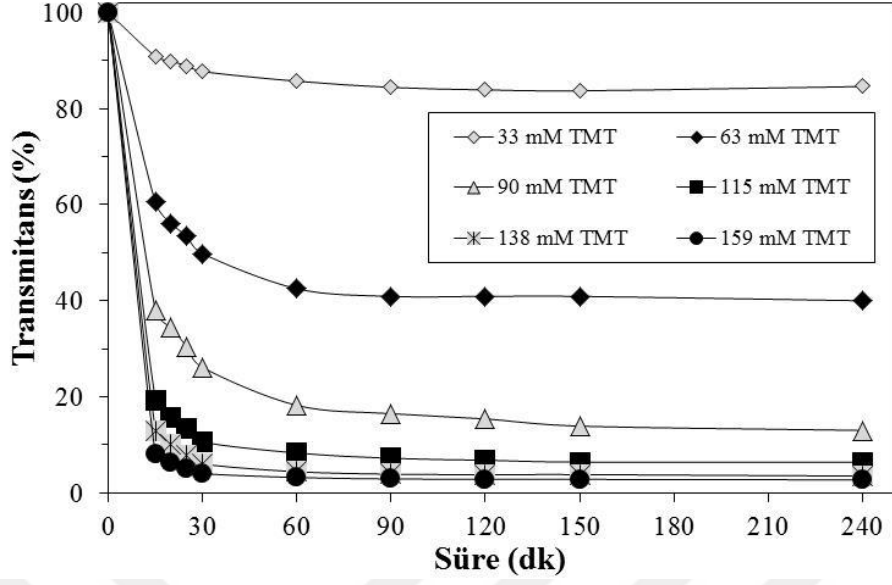


Şekil 24. TMT içeren siyanür çözeltisine (rodanlı) gümüş nitrat ilavesinden, (a) önce (b) sonra çözelti görünümleri

3.2. Ön Testler

3.2.1. Ön Çöktürme Testleri

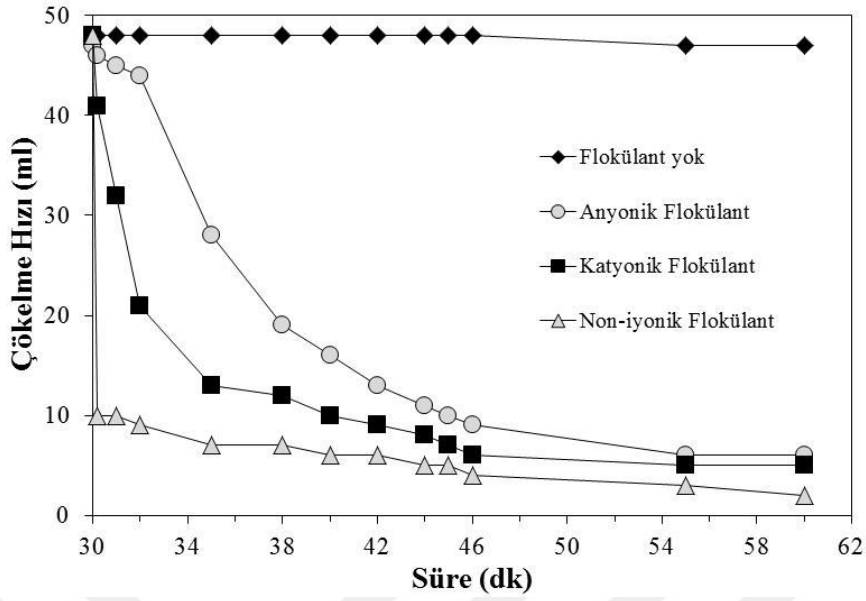
Bu işlemin esası, çinko siyanür çözeltisine TMT ilavesi ile çinko-TMT bileşiklerinin oluşmasına bağlı olarak çözeltinin transmittans değerinin (saf suda %100) azalmasına dayanmaktadır. Farklı TMT dozajlarında çöktürme kinetiğinin 15 dk'dan itibaren azaldığı ve genel olarak 30-60 dk'dan itibaren önemli bir değişim gözlenmediği belirlenmiştir. TMT dozajının 33 mM'dan 90 mM'a kadar artırılması çöktürme işlemini önemli seviyede olumlu etkilemiş (%85'den %13'e), ancak daha yüksek dozajlarda (>90 mM) etkisi sınırlı kalmıştır (Şekil 25).



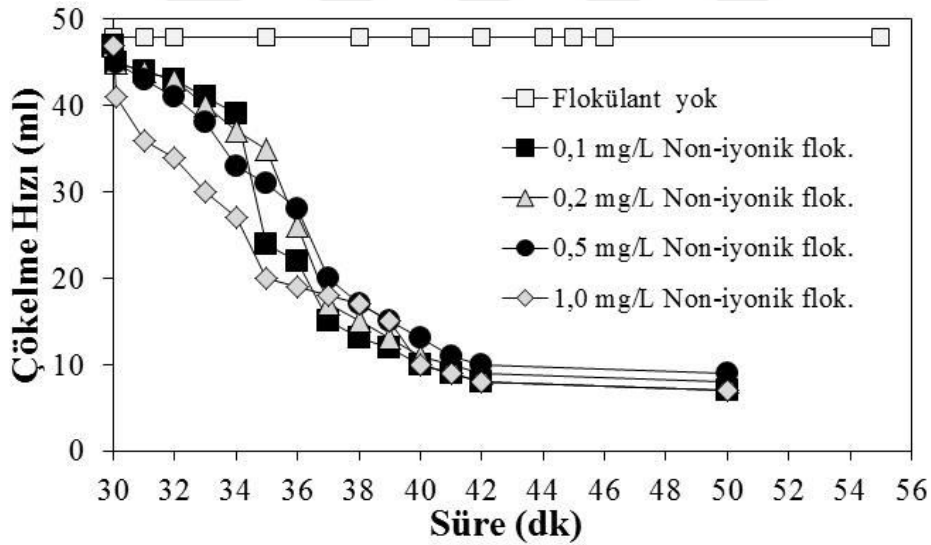
Şekil 25. TMT dozajı ve süreye bağlı transmittans değişimi (1000 mg/L Zn; 3 g/L NaCN; [CN]/[Zn]=4; pH 11,5)

3.2.2. Flokülant Seçimi

Flokülant ilavesinin olmadığı teste 60 dk sonunda ihmal edilecek düzeyde çökeltme gözlenmesine rağmen aynı süre sonunda flokülant varlığında daha yüksek çökeltme hızları gerçekleşmiştir. Bununla beraber, 30 dk'daki çökeltme hızları incelendiğinde non-iyonik flokülantın diğer flokülantlara göre çok daha etkin olduğu görüldüğü için bu flokülant tipi kullanılmıştır (Şekil 26). Non-iyonik flokülant tipinin en uygun flokülant olduğu belirlendikten sonra farklı flokülant dozajlarında testler yapılmıştır. Şekil 27'de görüldüğü üzere dozajın (<1 mg/L) çökme hızı üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür.



Şekil 26. Flokülant tipinin çinko-TMT bileşiklerinin çökeltme hızına etkisi

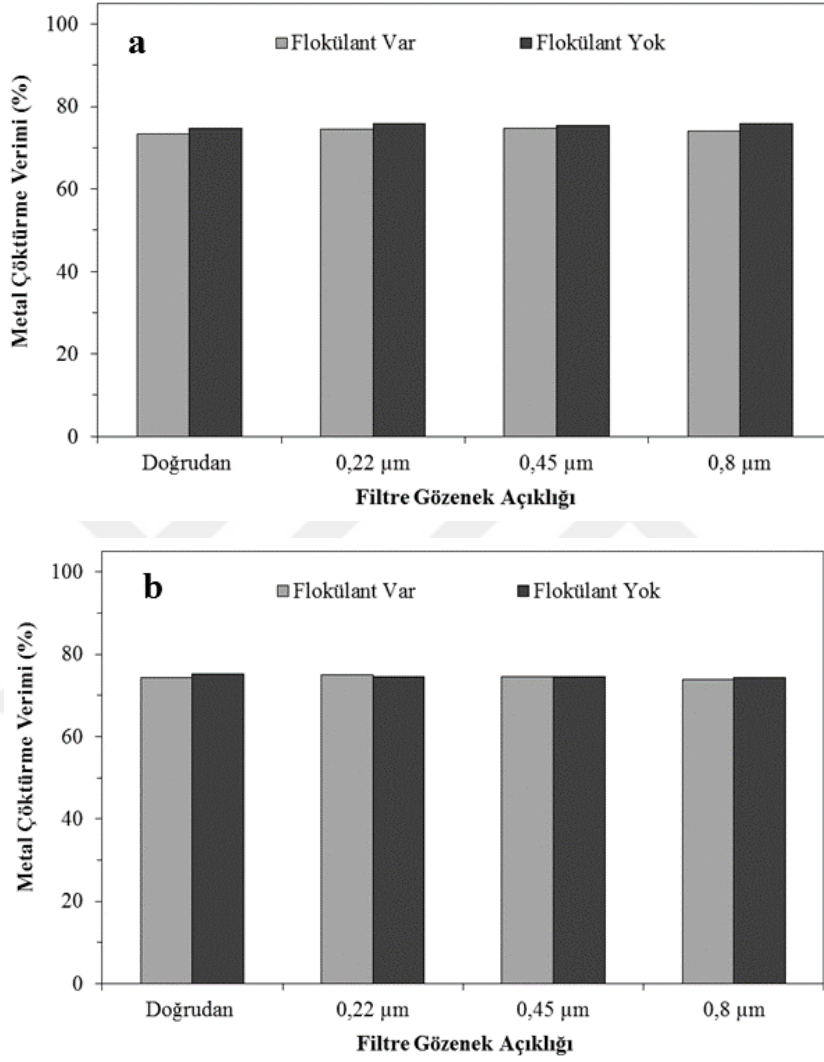


Şekil 27. Non-iyonik flokülant dozajının çinko-TMT bileşiklerinin çökeltme hızına etkisi

3.2.3. Mikro-Filtrasyon Testleri

Mikro-filtrasyon deneyleri ile çökeleklerin filtrasyon karakteristikleri belirlenmiştir. Test sonuçları Şekil 28'da sunulmuştur. Elde edilen tüm çöktürme verimlerinin birbirine yakın olması sadece santrifüj yardımı ile (doğrudan) katı/sıvı ayırımının sağlandığını

göstermiştir (Şekil 28). Bununla beraber, çinko-TMT dışında ince boyutta metal-TMT tanelerinin oluşabileceği göz önüne alarak tüm testlerde flokülant ilavesi ile beraber santrifüj ve sonrasında mikro-filtrasyon uygulanmıştır.



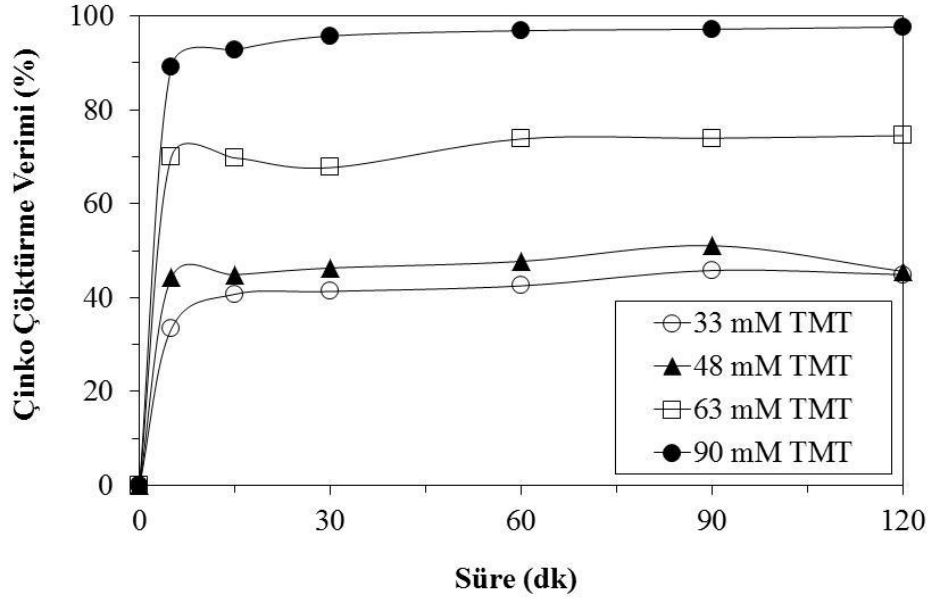
Şekil 28. Çinko-TMT çökeleklerinin filtrasyon karakteristikleri (a) 60 dk ve (b) 180 dk karıştırma sonrası

3.3. Sentetik Çözeltilerden Metallerin Çöktürülmesi ve Siyanürün Geri Kazanılması

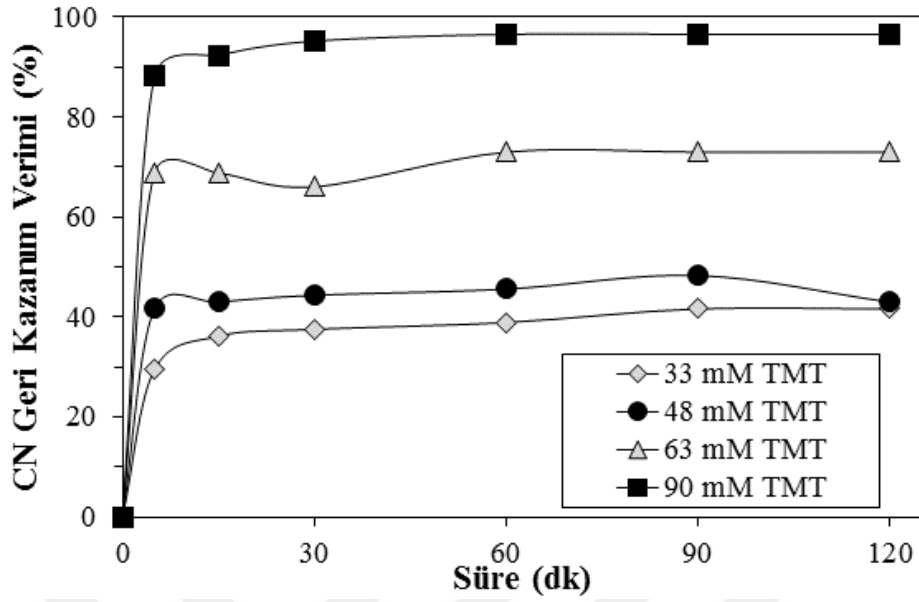
3.3.1. Çinko Siyanür Çözeltilerinden Çinkonun Kazanımı

3.3.1.1. TMT Dozajının ve Çöktürme Süresinin Etkisi

Çinko siyanür çözeltilerden TMT'nin çöktürme kinetiğini belirlemek için farklı TMT konsantrasyonlarında deneyler yapılmıştır. Her deney süresi (5, 15, 30, 60, 90, 120 dk) için ayrı ayrı santrifüj tüplerine (50 mL) çözeltiler ve istenen konsantrasyonunda TMT ilave edilmiştir. Her santrifüj tüpü süre bitiminde orbital çalkalayıcıdan alınarak santrifüj ve mikro-filtrasyona tabi tutulmuştur. Sonuçlar, çinko çöktürme (Şekil 29) ve siyanür geri kazanım verimlerine (Şekil 30) göre sunulmuştur ve çinko çöktürme ve siyanür geri kazanım grafiklerinin birbirleri ile uyumlu oldukları görülmektedir. TMT konsantrasyonundaki artışın metal çöktürme ve siyanür geri kazanım verimlerini arttırdığı gözlenmiştir. İlk 5-15 dk'dan sonra verimlerde önemli bir değişme olmamıştır. TMT konsantrasyonu 33 mM'dan 90 mM'a arttırıldığında siyanür geri kazanım verimi 2,3 kat artarak 120 dk sonunda %96,5'e ulaşmıştır (Şekil 30).



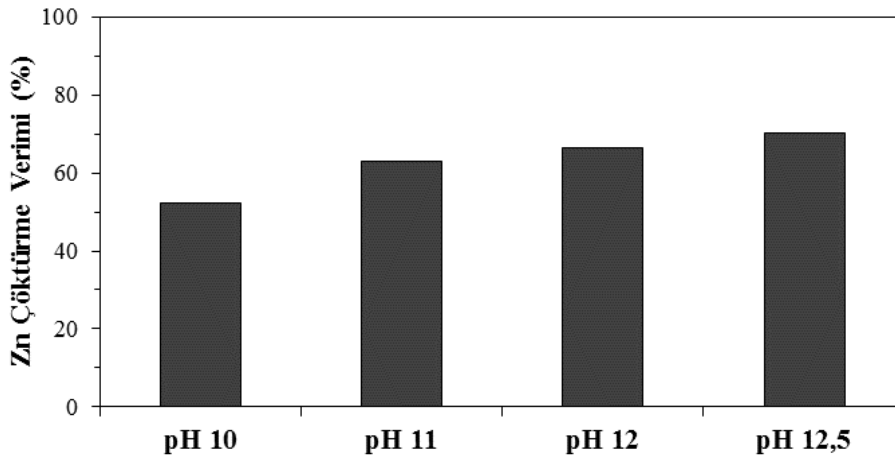
Şekil 29. Çinko siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile çinko çöktürme kinetiği (Zn=500 mg/L; $[CN^-]/[Zn]=4$; 1,5 g/L NaCN; pH 11,5)



Şekil 30. Çinko siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile siyanür geri kazanım kinetiği (Zn=500 mg/L; [CN⁻]/[Zn]=4; 1,5 g/L NaCN; pH 11,5)

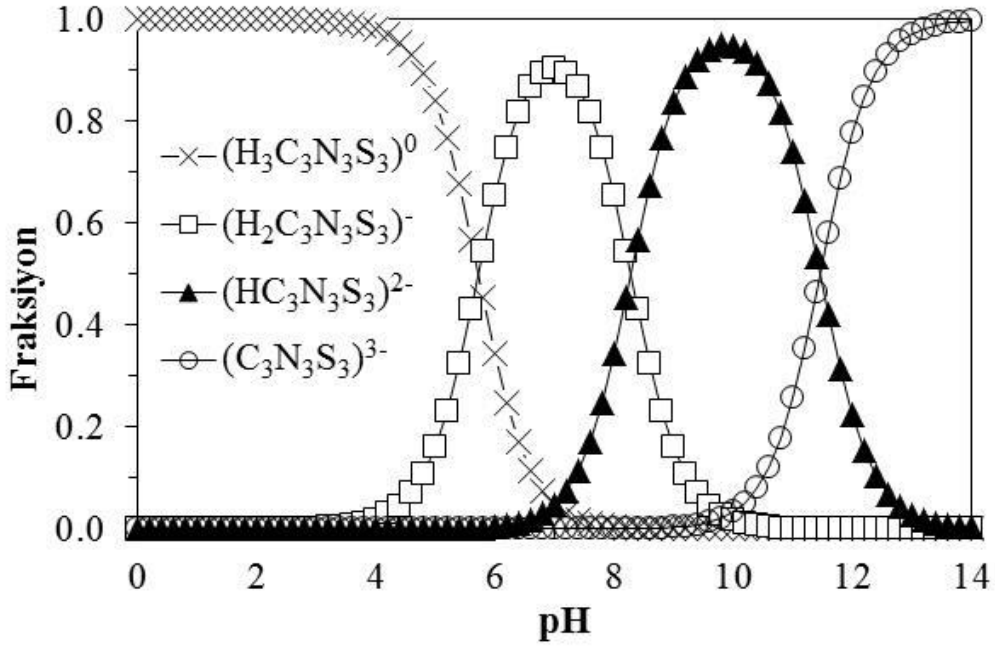
3.3.1.2. pH'nın Etkisi

Bu testlerde pH, 5 M NaOH veya %10 H₂SO₄ çözeltileri ile ayarlanmıştır. Çözeltilerin başlangıç ve bitiş pH'ları kontrol edilmiştir. Çözelti pH'sının 10'dan 12,5'a artırılmasının çöktürme verimini olumlu yönde etkileyerek %52'den %70'e yükselttiği bulunmuştur (Şekil 31).

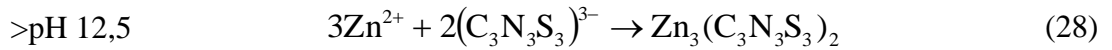
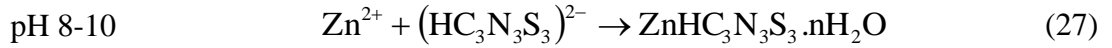
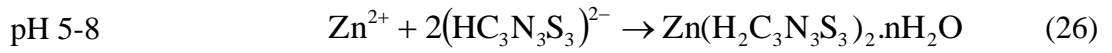


Şekil 31. pH'nın çinko çöktürme verimine etkisi (TMT=63 mM; Zn=500 mg/L; [CN⁻]/[Zn]=4; 1,5 g/L NaCN; pH 11,5; 60 dk)

pH'daki artışın olumlu etkisi, alkali ortamda çinko siyanür komplekslerinin kararlılığının azalmasına bağlı olarak çinkonun TMT ile daha kolay bileşik oluşturmaya bağlanabilir. Ayrıca, TMT'nin pH'a bağlı olarak farklı bileşikler oluşturması da (Şekil 32) çöktürme etkinliğini etkilemektedir. TMT asidik çözeltilerde yapısına hidrojen almakta ve çöktürme etkinliği azalmaktadır (26)-(28). Yüksek pH'larda ise TMT ile bileşik oluşturan metal miktarı artmaktadır (28).



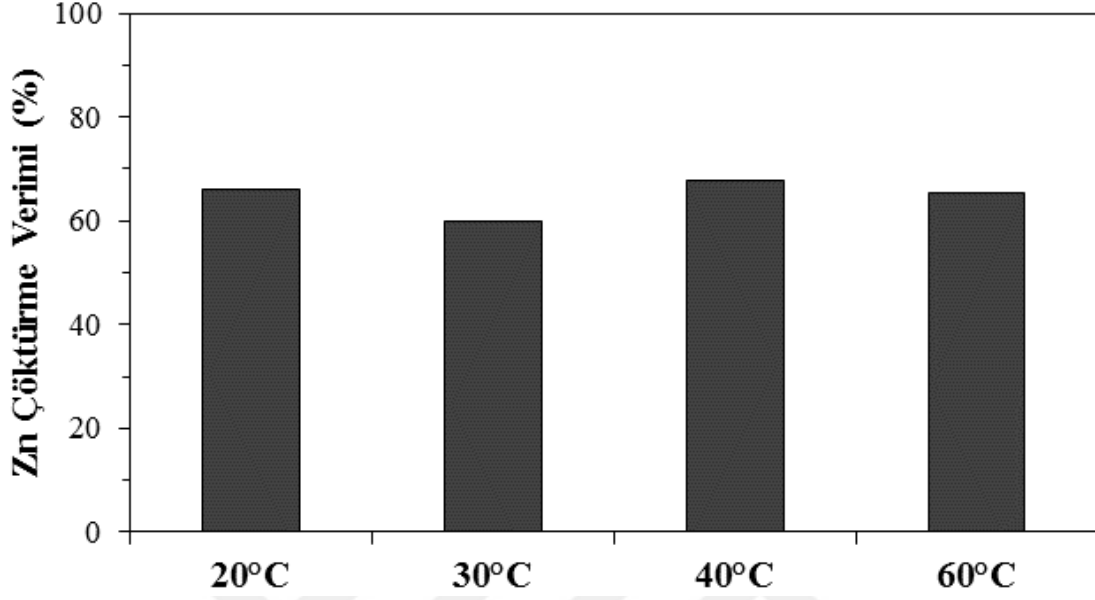
Şekil 32. TMT'nin pH'a bağlı türleme grafiği



3.3.1.3. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklığın çöktürme verimine etkisini araştırmak amacıyla 20, 30, 40 ve 60°C'de testler yapılmıştır. Şekil 33 incelendiğinde sıcaklıktaki değişimin (20-60°C) çöktürme

verimleri ($64,7 \pm 3,3$) üzerine önemli bir etkisinin olmadığını görülmektedir. Bu sonuçlar, çinko-TMT bileşiklerinin yüksek sıcaklıklarda bile kararlı olduğunu göstermiştir.



Şekil 33. Sıcaklığın çökme verimi üzerine etkisi (TMT=63 mM; Zn=500 mg/L; $[CN^-]/[Zn]=4$; 1,5 g/L NaCN; pH 11,50; 60 dk)

3.3.1.4. İstatistiksel Deney Tasarımı ile Parametre Etkileri

Uygulanan merkezi birleşik tasarım yardımı ile $[TMT]/[Zn]$ oranı, $[CN^-]/[Zn]$ oranı ve başlangıç çinko konsantrasyonunun çinko çöktürme ve siyanür geri kazanımına etkileri detaylı olarak araştırılmıştır. Sonuçlar Tablo 15’de sunulmuştur.

Tablo 15. Tasarım deneyi sonuçlarında Zn çöktürme verimi ve siyanür geri kazanım verimi sonuçları (pH 11,50; 60 dk)

No	[TMT]/[Zn]	[CN ⁻]/[Zn]	Zn (mg/L)	Çinko Çöktürme Verimi (%)	Siyanür Geri Kazanım Verimi (%)
1	5,45	4,01	232	36,2	7,1
2	13,5	4,01	232	98,6	95,6
3	5,45	6,99	232	44,1	44,0
4	13,5	6,99	232	92,9	91,1
5	5,45	4,01	768	47,8	40,6
6	13,5	4,01	768	91,6	89,1
7	5,45	6,99	768	32,0	30,2
8	13,5	6,99	768	74,1	72,5
9	2,7	5,5	500	11,1	30,2
10	16,25	5,5	500	95,4	93,8
11	9,48	3	500	80,8	69,8
12	9,48	8	500	48,0	47,4
13	9,48	5,5	50	22,6	0,0
14	9,48	5,5	950	66,1	64,4
15-20	9,48	5,5	500	71,2±0,55	69,8±0,55

Çinko çöktürme ve siyanür geri kazanım sonuçları kullanılarak regresyon denklemleri (29)-(30) oluşturulmuştur. Regresyon katsayılarının pozitif veya negatif olması, parametre etkilerinin sonuç üzerine hangi yönde (pozitif veya negatif) etki yaptığını işaret eder. Lineer regresyon katsayıları (A, B ve C) incelendiğinde [TMT]/[Zn] oranı ve başlangıç Zn (mg/L) konsantrasyonunun lineer regresyon katsayılarının pozitif olması bu parametrelerin yüksek olmasının çöktürme ve geri kazanım verimlerini olumlu yönde etkilediğini göstermektedir. Diğer taraftan [CN⁻]/[Zn] oranı yükseldikçe verimler düşmektedir. Ayrıca, bu katsayıların mutlak değerlerinin büyüklüğü göz önüne alındığında proses üzerinde en etkili parametrenin [TMT]/[Zn] oranı olduğu görülmektedir.

Çinko Çöktürme Verimi (%Zn)

$$\begin{aligned}
 &= 70,81 + 24,80 * A - 6,33 * B + 3,42 * C - 1,91 * A * B \\
 &- 3,18 * A * C - 4,45 * B * C - 3,87 * A^2 - 0,06 * B^2 - 7,01 \\
 &* C^2 \quad (R^2 = 0,844)
 \end{aligned} \tag{29}$$

Siyanür Geri Kazanım Verimi (%CN)

$$= 69,49 + 24,41 * A - 2,36 * B + 7,52 * C - 5,95 * A * B - 5,59 * A * C - 7,42 * B * C - 0,86 * A^2 - 2,05 * B^2 - 11,39 * C^2 \quad (R^2 = 0,877) \quad (30)$$

Regresyon denklemlerinin varyans analizi tabloları (ANOVA) Tablo 16 ve Tablo 17'de sunulmuştur. ANOVA tabloları regresyon modellerinin %99,5 güven düzeyinde ($P < \alpha = 0,005$) istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermiştir. [TMT]/[Zn] oranının lineer etkisi aynı güven düzeyinde anlamlı iken diğer parametreler istatistiksel olarak anlamlı değildir. Kuadratik (ikinci dereceden) ve etkileşim etkileri de aynı güven düzeyi için anlamlı değildir. Ancak, çöktürme verimi sonuçlarına göre (Tablo 16) başlangıç Zn konsantrasyonu (mg/L) ve siyanür geri kazanım sonuçlarına göre [CN⁻]/[Zn] oranı (Tablo 17) lineer etkilerinin %90 güven düzeyinde ($P < \alpha = 0,1$) önemli olduğu belirlenmiştir.

Tablo 16. Siyanür geri kazanım verimine (%) göre varyans analiz tablosu

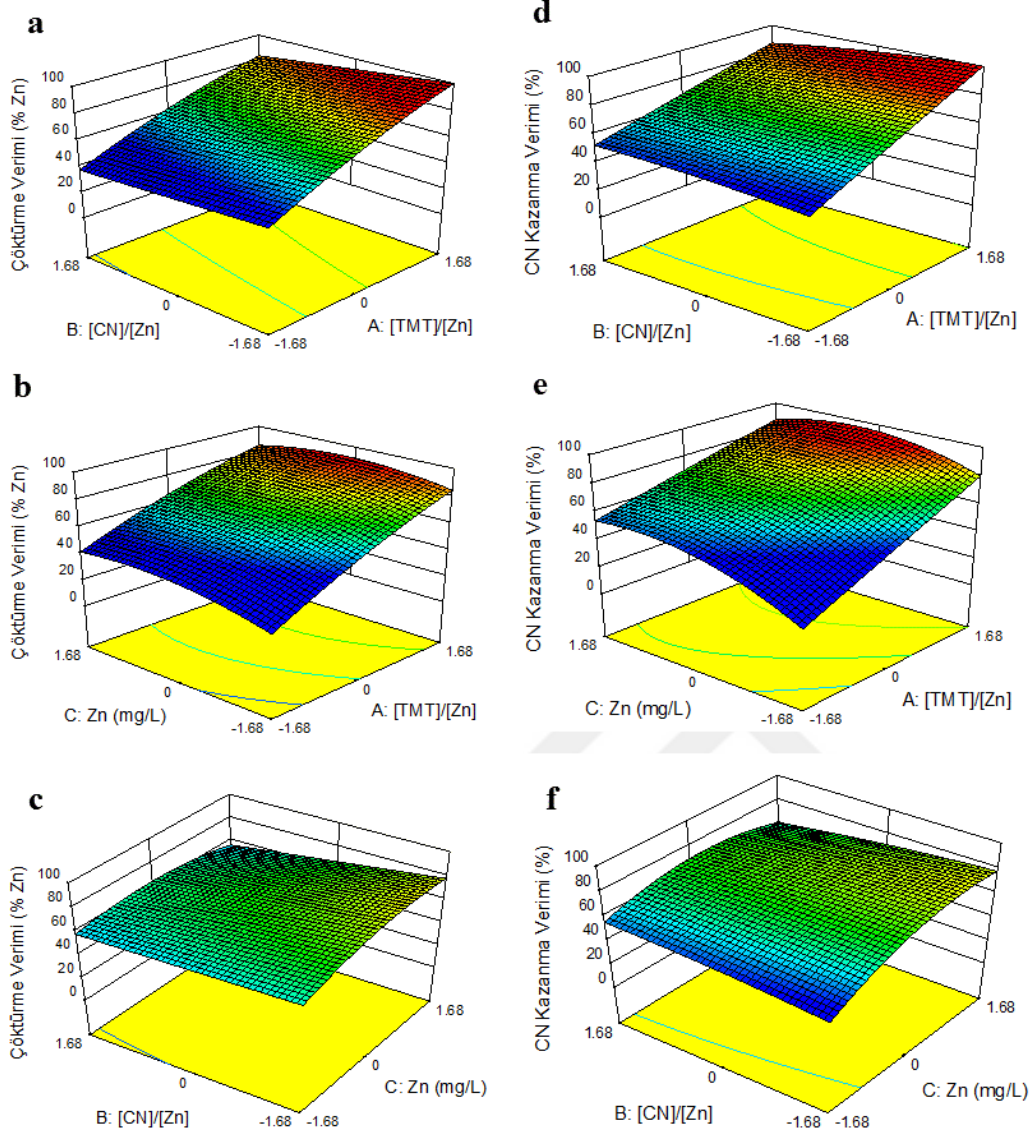
Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	11843,89	9	1315,99	6,01	0.0049
A-[TMT]/[Zn]	8137,86	1	8137,86	37,17	0.0001
B-[CN ⁻]/[Zn]	76,32	1	76,32	0,35	0.5680
C-Zn (mg/L)	772,56	1	772,56	3,53	0.0898
AB	282,84	1	282,84	1,29	0.2822
AC	249,53	1	249,53	1,14	0.3108
BC	440,60	1	440,60	2,01	0.1864
A ²	10,61	1	10,61	0,05	0.8302
B ²	60,75	1	60,75	0,278	0.6099
C ²	1869,95	1	1869,95	8,54	0.0152
Hata	2189,61	10	218,96		
Toplam	14033,5	19			

Tablo 17. Çinko çöktürme verimine (%) göre varyans analiz tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	10248,82	9	1138,76	7,90	0.0017
A-[TMT]/[Zn]	8402,69	1	8402,69	58,27	< 0.0001
B-[CN ⁻]/[Zn]	546,89	1	546,89	3,79	0.0801
C-Zn (mg/L)	160,12	1	160,12	1,11	0.3168
AB	29,23	1	29,2	0,20	0.6622
AC	80,90	1	80,90	0,56	0.4711
BC	158,26	1	158,26	1,10	0.3195
A ²	215,77	1	215,77	1,50	0.2493
B ²	0,06	1	0,06	0,00	0.9842
C ²	708,08	1	708,08	4,91	0.0510
Hata	1442,06	10	144,21		
Toplam	11690,88	19			

DESIGN-EXPERT (2010) yazılımı ile çinko çöktürme verimi ve siyanür geri kazanım verimi sonuçlarına göre çizilen tepki yüzey grafikleri Şekil 34'de gösterilmiştir. [TMT]/[Zn] oranındaki artışın diğer parametrelerin seviyesinden bağımsız olarak çöktürme ve geri kazanım verimlerini olumlu etkilediği açık olarak görülmektedir.

Elde edilen sonuçlar [TMT]/[Zn] oranının diğer bir ifade ile TMT dozajının çinko çöktürme ve siyanür geri kazanım verimlerini etkileyen en önemli parametre olduğunu ortaya koymuştur. Daha düşük Zn konsantrasyonlarında (mg/L) işlemin gerçekleştirilmesinin olumlu bir etkisi gözlenmesine rağmen bu etki istatistiksel olarak anlamlı değildir. Benzer şekilde, siyanür konsantrasyonunun ([CN⁻]/[Zn] oranı) olumsuz etkisi de sınırlıdır.

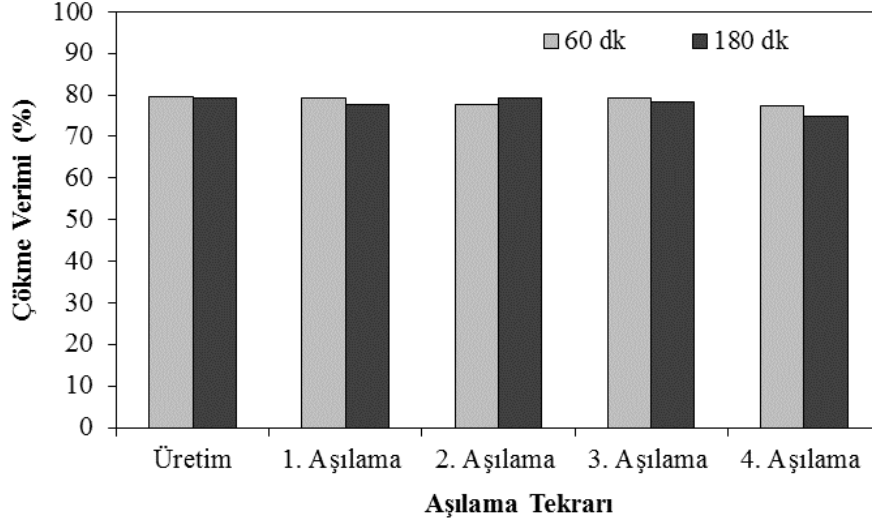


Şekil 34. Çinko çöktürme verimi (a, b, c grafikleri) ve siyanür geri kazanım verimi (d, e, f grafikleri) sonuçlarına göre çizilen tepki yüzey grafikleri

3.3.1.5. Aşılamanın Etkisi

Aşılama testleri 60 ve 180 dk süreler için ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. İlk çöktürme sonrası (çekirdek üretimi aşaması) santrifüj yapılarak berrak kısım analiz edilmek üzere uzaklaştırılmış ve katı çökelekler üzerine ilk siyanür çözeltisinden aynı hacimde yeni çözelti eklenmiştir. Yeni çözelti eklendikten sonra çöktürme süresi (60 veya 180 dk) kadar bir daha

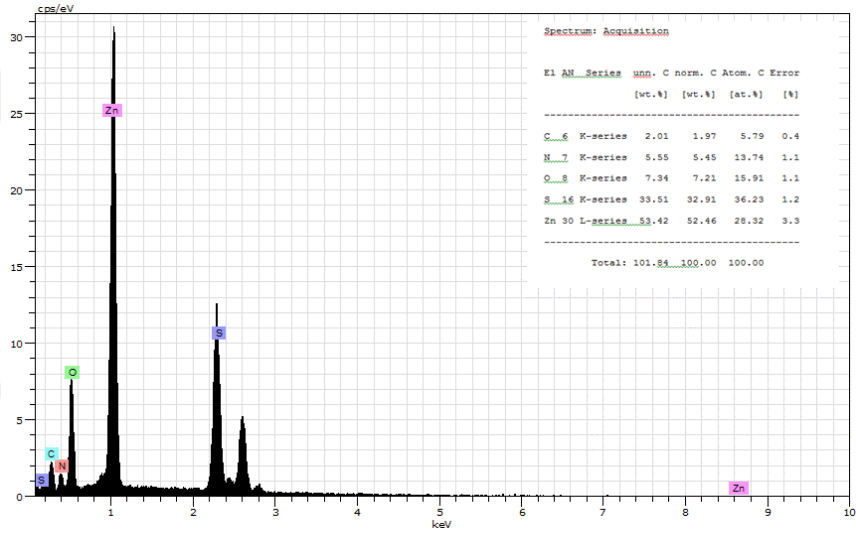
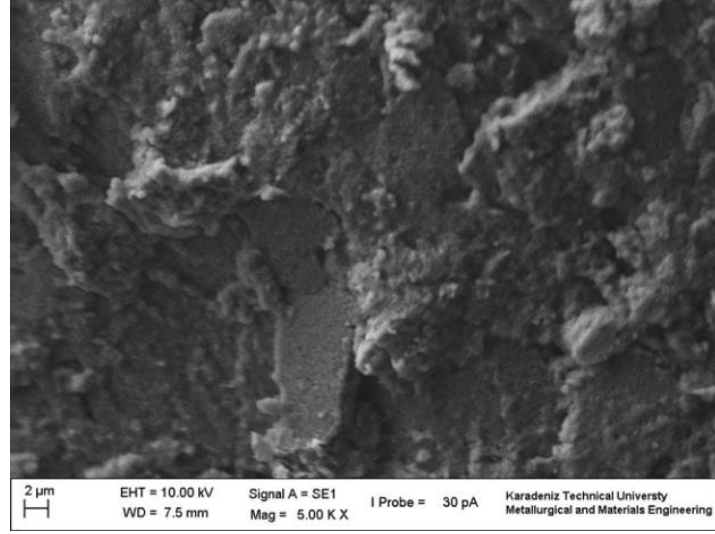
karıştırmaya tabi tutulmuştur. Bu işlemler 4 kez tekrarlanmıştır. Aşılamanın çöktürme verimine önemli bir etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir (Şekil 35).



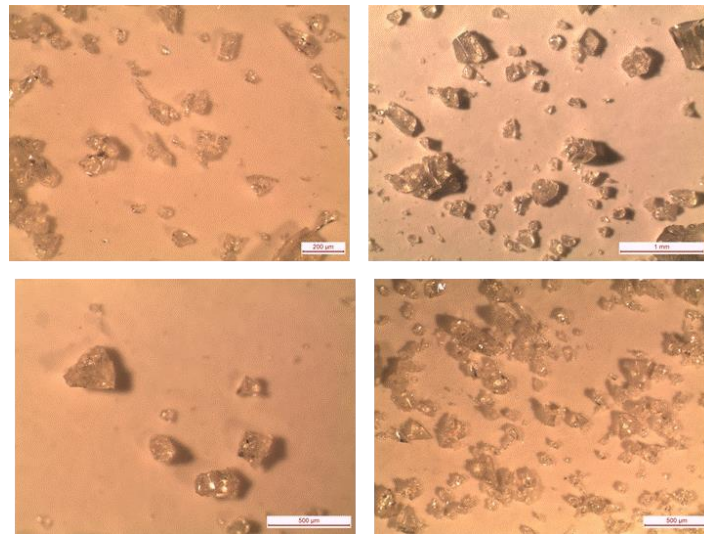
Şekil 35. Aşılamanın çöktürme verimine etkisi (TMT=159 mM; Zn=1000 mg/L; [CN⁻]/[Zn]=4; 3 g/L NaCN; pH 11,50)

3.3.1.6. Çinko Çözelti ve Çökeleklerin Karakterizasyonu

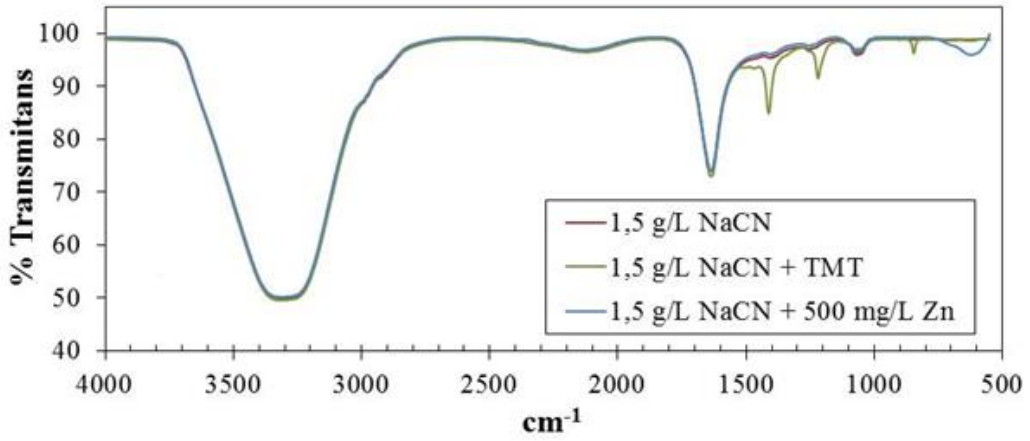
Çinko-TMT çökeleğinin SEM-EDS görüntüleri (Şekil 36), siyanür, metal-siyanür ve siyanür-TMT çözeltilerinin ve TMT ve metal-TMT çökeleklerinin karşılaştırmalı FT-IR analizleri (Şekil 38-Şekil 39), TMT ve çinko-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları (Şekil 41) ve Leica mikroskop görüntüleri (Şekil 37) aşağıda sunulmuştur. Şekil 41’de TMT ve çinko-TMT çökeleklerinin %80’inin geçtiği tane boyutu (d_{80}) sırası ile 20 μm ve 16 μm olduğu görülmektedir. Zn-TMT çökeleklerinin kristal yapıda olduğu gözlenmiştir. Şekil 40’de TMT ve metal-TMT çökeleklerinin XRD analiz sonuçları verilmiştir.



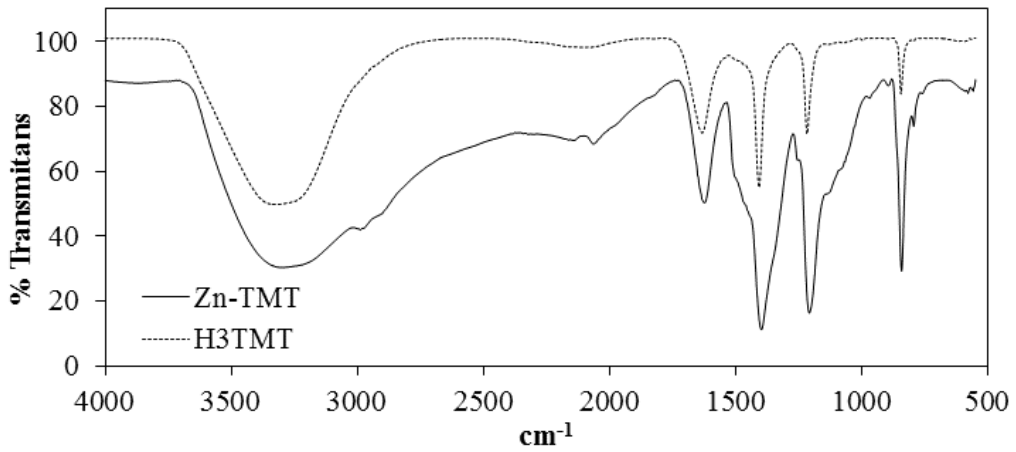
Şekil 36. Zn-TMT çökeleğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi



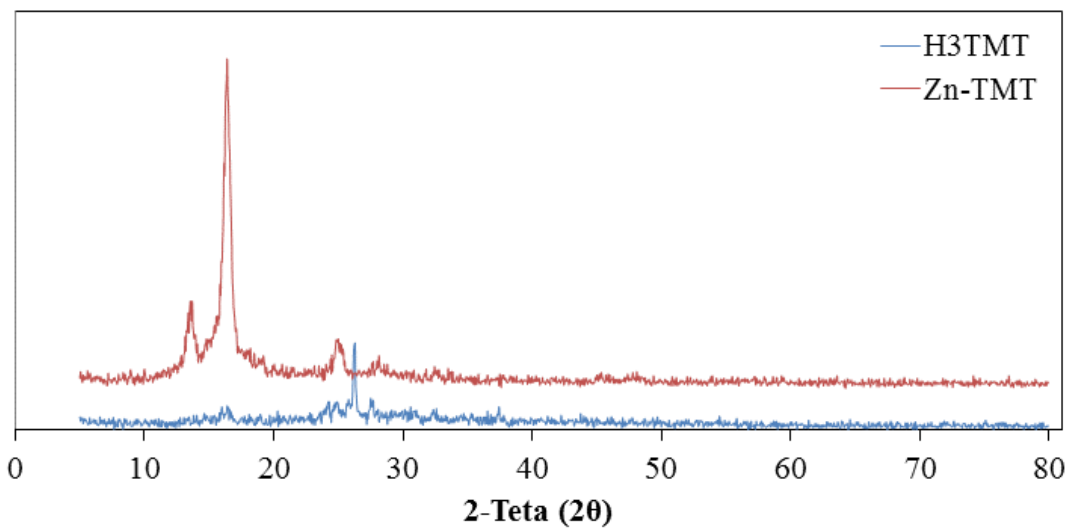
Şekil 37. Çinko-TMT çökeleklerinin mikroskop görüntüleri



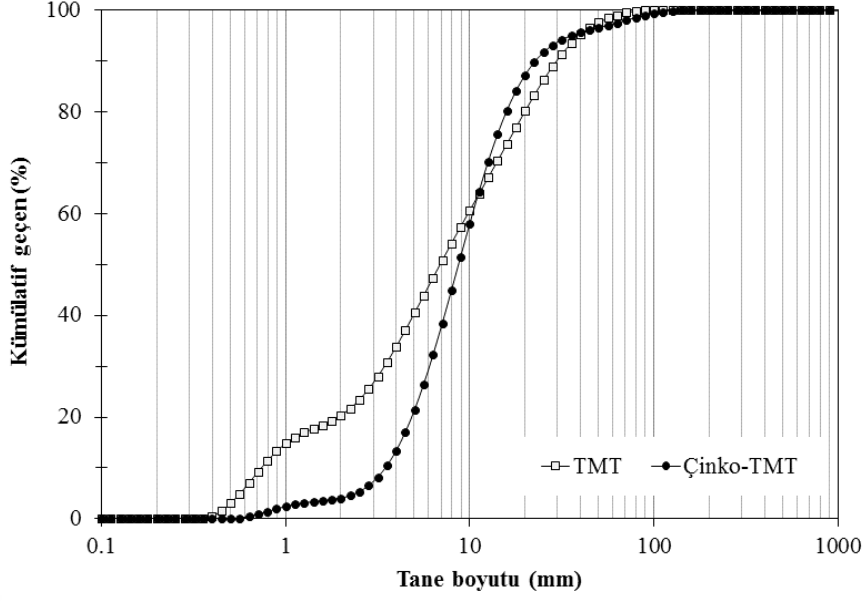
Şekil 38. Siyanür, metal-siyanür, siyanür-TMT çözeltilerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



Şekil 39. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin FT-IR spektrumları



Şekil 40. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin XRD analizleri

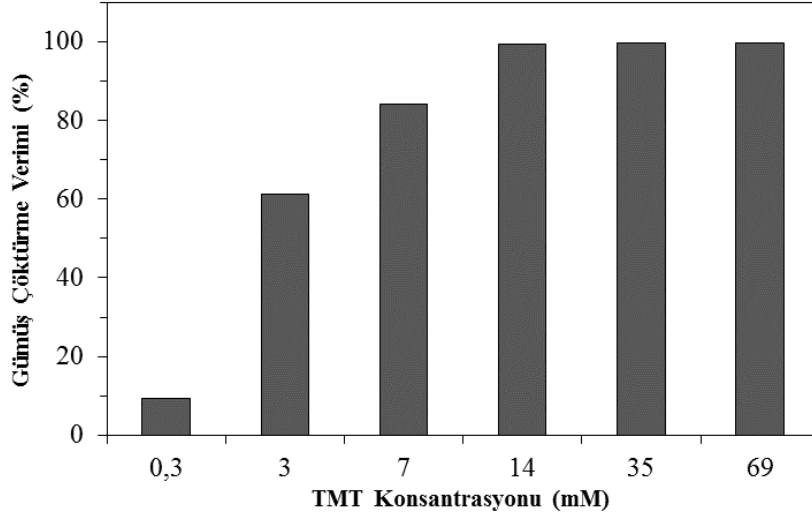


Şekil 41. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları

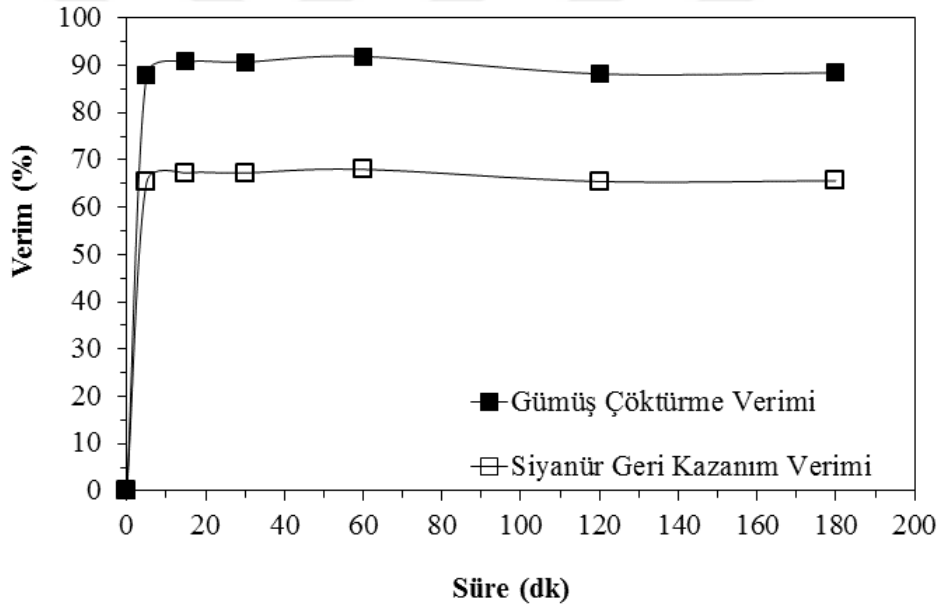
3.3.2. Gümüş Siyanür Çözeltilerinden Gümüş Kazanımı

3.3.2.1. TMT Dozajının ve Çöktürme Süresinin Gümüş Kazanımına Etkisi

Şekil 42’de sonuçları verilen gümüş siyanür çözeltilerinden gümüş çöktürme üzerine TMT dozajının etkisini araştırmak için yapılan deneylerde TMT dozajındaki artışın metal kazanım verimini olumlu yönde etkilediği görülmektedir. TMT konsantrasyonundaki artış ile beraber gümüş çöktürme verimi de yükselmiş ve yüksek TMT konsantrasyonlarında (≥ 14 mM) gümüşün yaklaşık tamamı ($\geq 99,4$) çöktürülmüştür. Ayrıca 6,91 mM TMT dozajında kinetik deneyleri yapılmış ve Şekil 43’de görüldüğü gibi ilk 5 dakikada en yüksek değere ulaşan metal çöktürme ve siyanür geri kazanım verimlerinde, ilerleyen sürelerde önemli bir artış gözlenmemiştir.



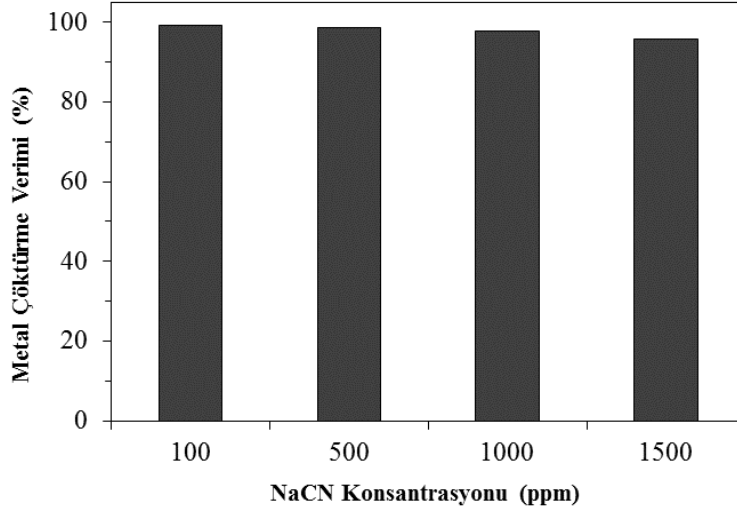
Şekil 42. Ag-TMT çöktürme testlerinde TMT dozunun etkisi (Ag=40 mg/L; [CN⁻]/[Ag]=3; 54,5 mg/L NaCN; pH 11,50; Süre:60 dk)



Şekil 43. Gümüş siyanür çözeltilerinden TMT ile gümüş çöktürme kinetiği (Ag=40 mg/L; [CN⁻]/[Ag]=3; 6,91 mM TMT; 54,5 mg/L NaCN; pH 11,50)

3.3.2.2. NaCN Konsantrasyonunun TMT ile Çöktürme Üzerine Etkisi

40 mg/L gümüş içeriğine sahip farklı siyanür konsantrasyonlarında (100-500-1000-1500 mg/L (pH 11,50) NaCN) çözeltilerden yapılan deneylerde 14 mM TMT ile çöktürme testleri yapılmıştır. Şekil 44'e bakıldığında NaCN konsantrasyonunun Ag-TMT çözeltilerinden gümüş kazanımı üzerine önemli bir etkisi görülmemektedir.



Şekil 44. Ag-TMT çöktürme testlerinde NaCN konsantrasyonunun etkisi

3.3.2.3. İstatistiksel Deney Tasarımı ile Parametre Etkileri

[TMT]/[Ag] oranı, [CN⁻]/[Ag] oranı ve başlangıç gümüş konsantrasyonunun gümüş çöktürme ve siyanür geri kazanımına etkilerini araştırmak amacıyla yapılan deney tasarımı sonuçları Tablo 18 ve Tablo 19’da sunulmuştur. Gümüş çöktürme ve siyanür geri kazanım sonuçları kullanılarak regresyon denklemleri (29)-(32) oluşturulmuştur. Lineer regresyon katsayılarının mutlak değerlerinin büyüklüğü göz önüne alındığında proses üzerinde en etkili parametrenin [TMT]/[Ag] oranı olduğu görülmektedir.

Gümüş çöktürme verimi (%) ($R^2=0,883$)

$$= 99,83 + 18,26 * A + 4,51 * B - 3,94 * C - 4,38 * A * B + 6,55 * A * C - 0,17 * B * C - 15,81 * A^2 - 0,44 * B^2 + 1,14 * C \quad (31)$$

Siyanür geri kazanım verimi (%) ($R^2=0,885$)

$$= 98,30 + 17,97 * A + 4,00 * B - 3,93 * C - 4,32 * A * B + 6,43 * A * C - 0,14 * B * C - 15,68 * A^2 - 0,45 * B^2 + 1,09 * C^2 \quad (32)$$

Tablo 18. Tasarım deneyi sonuçlarında Ag çöktürme verimi ve siyanür geri kazanım verimi sonuçları (pH 11,50; 60 dk)

No	[TMT]/[Ag]	[CN ⁻]/[Ag]	Ag (mg/L)	Çöktürme Verimi (%)	Siyanürün Geri Kazanım Verimi (%)
1	7,48	4,42	9	78,6	77,6
2	29,14	4,42	9	96,6	95,5
3	7,48	8,58	9	99,2	96,9
4	29,14	8,58	9	100	97,9
5	7,48	4,42	32	52,2	51,5
6	29,14	4,42	32	96,8	95,5
7	7,48	8,58	32	72,5	70,7
8	29,14	8,58	32	99,2	97,0
9	0,09	6,50	21	4,7	4,6
10	36,52	6,50	21	99,4	97,5
11	18,31	3,00	21	91,1	90,5
12	18,31	10,00	21	100	97,8
13	18,31	6,50	1	100	98,7
14	18,31	6,50	40	100	98,3
15-20	18,31	6,50	21	100	98,5±0,2

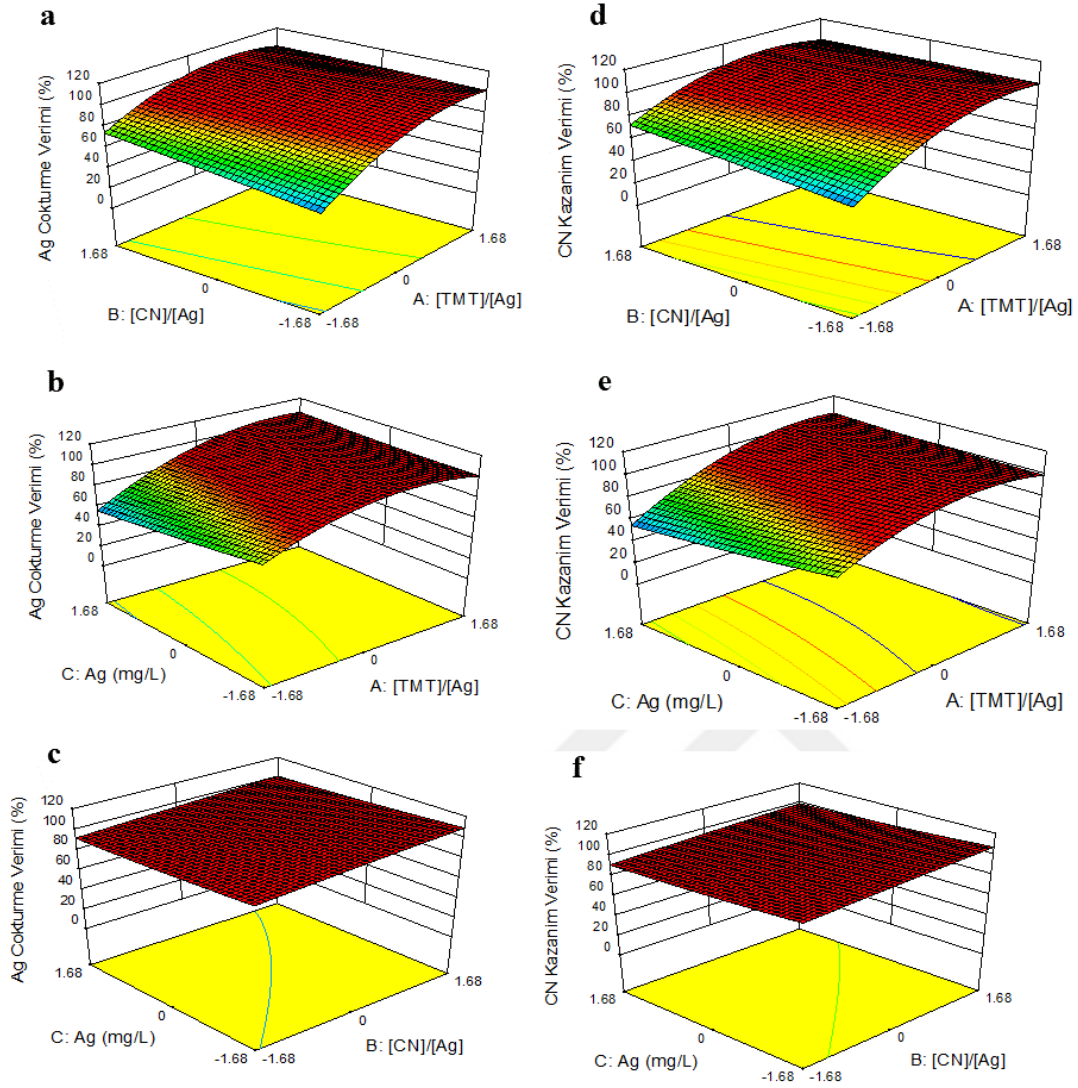
Tablo 19. Gümüş çöktürme verimine (%) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	9260,728	9	1028,97	8,421625	0,0013
A-[TMT]/[Ag]	4553,131	1	4553,131	37,26519	0,0001
B-[CN ⁻]/[Ag]	278,0764	1	278,0764	2,275922	0,1623
C-Ag (mg/L)	211,5741	1	211,5741	1,731632	0,2176
AB	153,4902	1	153,4902	1,256244	0,2886
AC	343,2717	1	343,2717	2,809514	0,1246
BC	0,225666	1	0,225666	0,001847	0,9666
A ²	3602,77	1	3602,77	29,48695	0,0003
B ²	2,74626	1	2,74626	0,022477	0,8838
C ²	18,60509	1	18,60509	0,152274	0,7046
Hata	1221,819	10	122,1819		
Toplam	10482,55	19			

Regresyon denklemlerinin varyans analizi tabloları (ANOVA) Tablo 19 ve Tablo 20’de sunulmuştur. Regresyon modellerinin %99,5 güven düzeyinde ($P < \alpha = 0,005$) istatistiksel olarak anlamlı olduğunu göstermiştir. [TMT]/[Ag] oranının lineer ve kuadratik etkisi aynı güven düzeyinde anlamlı iken diğer parametreler istatistiksel olarak anlamlı değildir (Tablo 19 ve Tablo 20). Şekil 45’de parametrelerin ([TMT]/[Ag] oranı, [CN⁻]/[Ag] oranı ve başlangıç gümüş konsantrasyonu) ve etkileşimlerinin sırasıyla gümüş çöktürme ve siyanür geri kazanımına etkileri tepki yüzey grafikleri sunulmuştur.

Tablo 20. Siyanür geri kazanım verimine (%) göre varyans analizi tablosu

Kaynak	Kareler Toplamı	Serbestlik Derecesi	Ortalama Kareler	F Değeri	P Değeri
Model	4408,172	1	4408,172	38,04404	0,0012
A-[TMT]/[Ag]	218,6648	1	218,6648	1,887153	0,0001
B-[CN ⁻]/[Ag]	211,1205	1	211,1205	1,822043	0,1995
C-Ag (mg/L)	149,543	1	149,543	1,290608	0,2068
AB	330,4546	1	330,4546	2,851937	0,2824
AC	0,147174	1	0,147174	0,00127	0,1222
BC	3542,236	1	3542,236	30,57072	0,9723
A ²	2,925462	1	2,925462	0,025248	0,0003
B ²	17,2589	1	17,2589	0,14895	0,8769
C ²	1158,702	10	115,8702		0,7076
Hata	10132,36	19			
Toplam	4408,172	1	4408,172	38,04404	

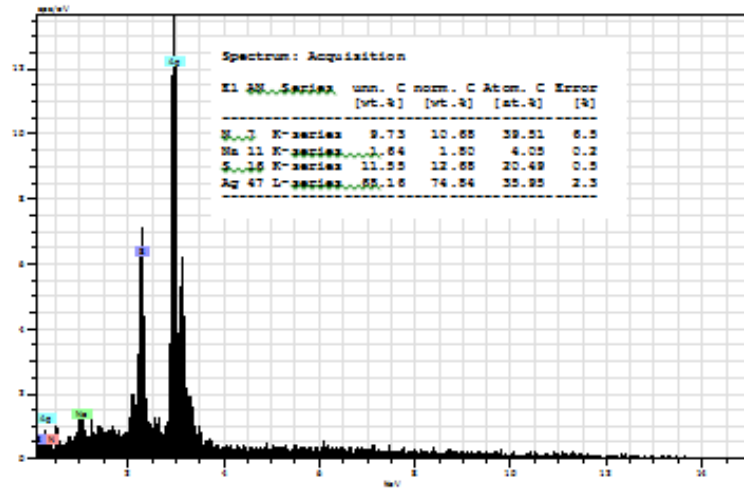
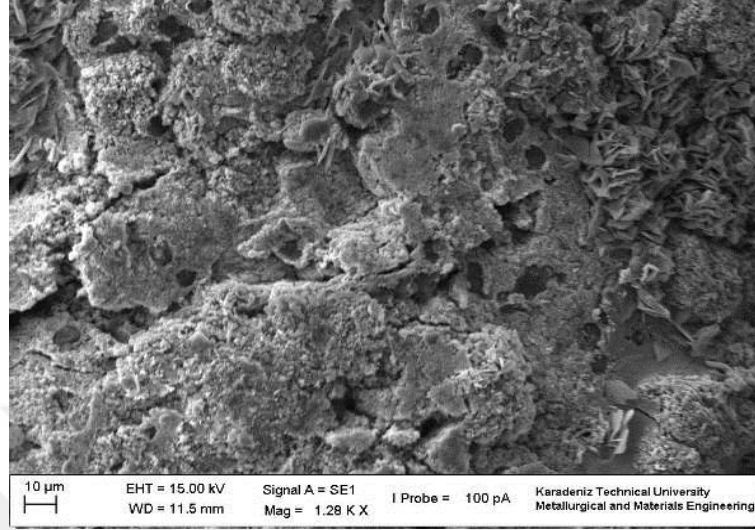


Şekil 45. Gümüş çöktürme verimi (a, b, c grafikleri) ve siyanür geri kazanım verimi (d, e, f grafikleri) sonuçlarına göre çizilen tepki yüzey grafikleri

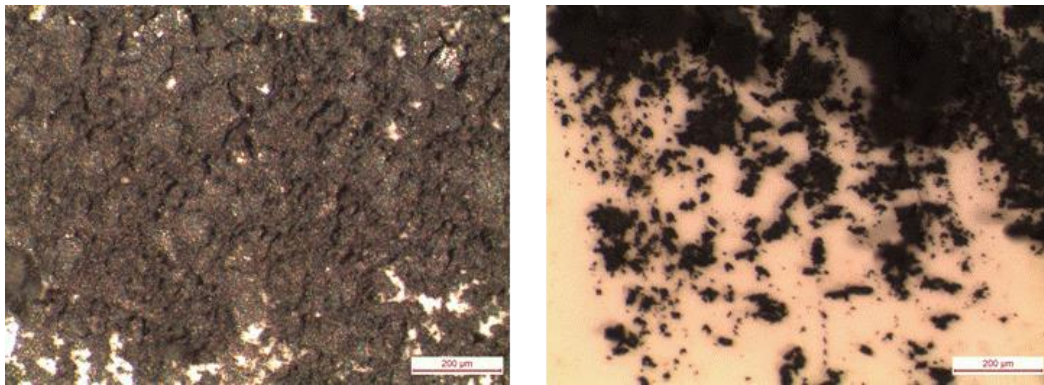
3.3.2.4. Gümüş Çözelti ve Çökeleklerin Karakterizasyonu

Gümüş siyanür çözeltilerinden yapılan deneyler sonucu elde edilen çökeleklere ait SEM-EDS görüntüleri Şekil 46'de, Leica mikroskop görüntüleri Şekil 47'de ve Şekil 50'de çökeleklere ait tane boyut analizleri yapılmıştır. Çözeltilerin ve çökeleklerin FT-IR spektrumları Şekil 48-Şekil 49'de sunulmuştur. Çözeltilerin spektrumları incelendiğinde TMT içeren siyanür çözeltisinde diğer çözeltilerde bulunmayan bantlar tespit edilmiştir. Ayrıca, TMT çökeleğinden farklı olarak, Ag-TMT çökeleğinin farklı karakteristik bantlara (3265-

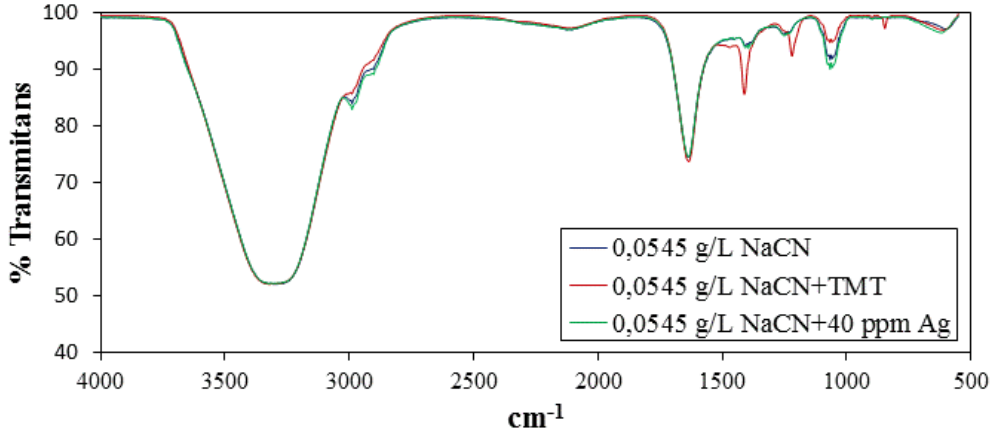
3320, 1642, 1060 cm^{-1}) sahip olduğu gözlenmiştir (Şekil 48). Şekil 50'de Ag-TMT çökeleklerinin ince boyutlu olduğu ($<20 \mu\text{m}$) görülmektedir.



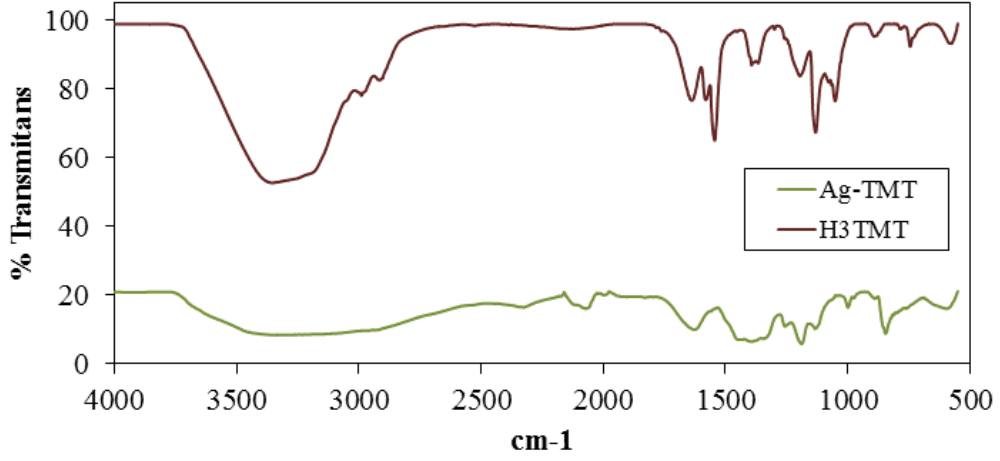
Şekil 46. Ag-TMT çöktürme deneyi SEM görüntüsü ve EDS analizi



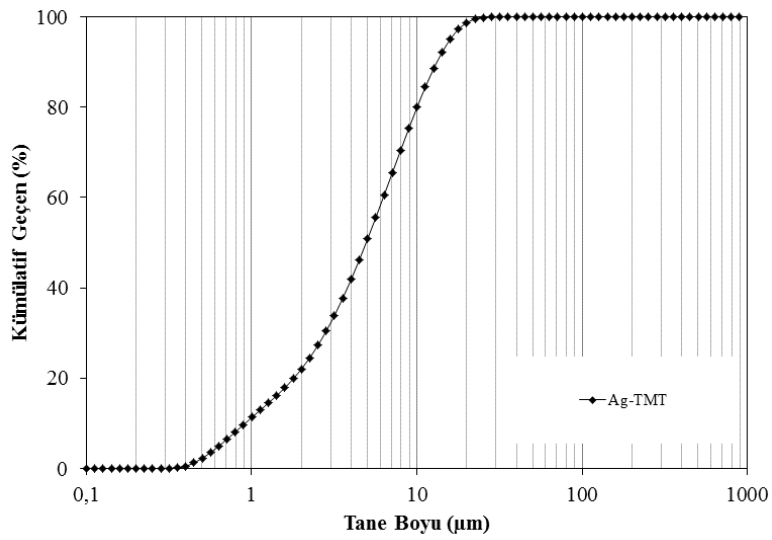
Şekil 47. Ag-TMT çökeleğinin mikroskop görüntüleri



Şekil 48. Siyanür, gümüş-siyanür ve siyanür-TMT çözeltilerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları



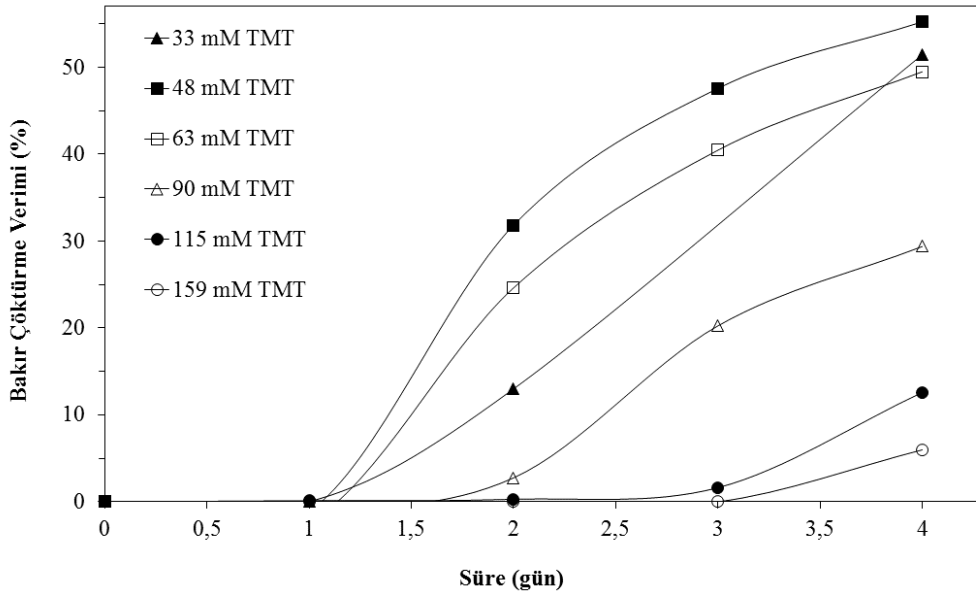
Şekil 49. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin FT-IR spektrumları



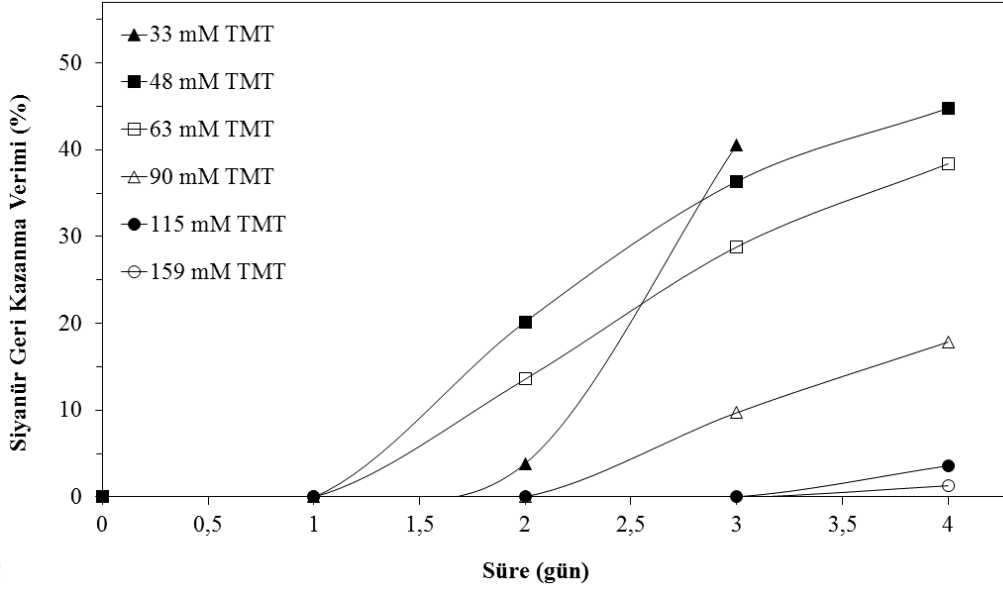
Şekil 50. Ag-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları

3.3.3. Bakır Siyanür Çözeltilerinden Bakırın Kazanımı

Bakır siyanür çözeltilerinden bakırın çöktürme ve siyanür geri kazanım kinetiğini ve TMT dozajının etkisini belirlemek amacıyla yapılan deneylerde (Şekil 51 ve Şekil 52) bakırın çöktürme kinetiğinin çinkoya göre çok yavaş olduğu görülmektedir (Şekil 51). TMT konsantrasyonunun 33 mM'dan 48 mM'a artırılması çöktürme verimini yükseltmiştir. Ancak, TMT konsantrasyonundaki daha fazla artış (>48 mM) çöktürme işlemini olumsuz etkilemiştir. En yüksek TMT dozajında (159 mM) bile 4 gün sonunda çok düşük bakır çöktürme verimi (%6) elde edilebilmiştir. En iyi çöktürme performansı 48 mM TMT dozajında %55 (4 gün) ile sınırlı kalmıştır. Siyanür geri kazanım verimleri de (Şekil 52) bakır çöktürme eğrilerine benzer eğilim göstermiş ve en yüksek verim %45 (48 mM TMT, 4 gün) olarak belirlenmiştir.

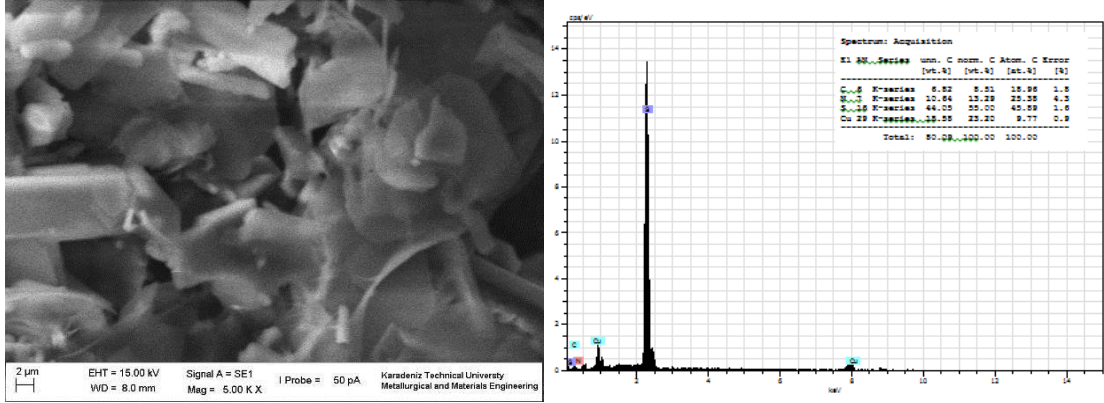


Şekil 51. Bakır siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile bakır çöktürme kinetikleri (Cu=500 mg/L; $[CN^-]/[Cu]=3$; 1,15 g/L NaCN; pH 11,50)

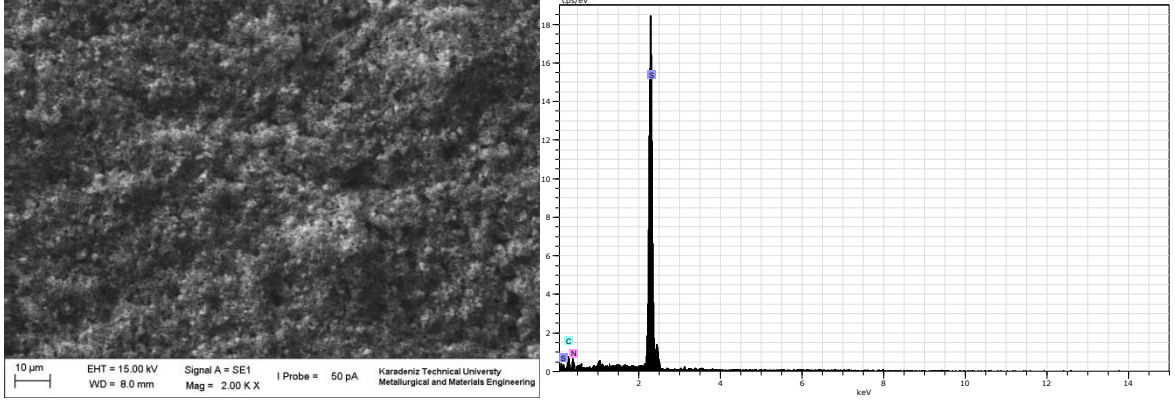


Şekil 52. Bakır siyanür çözeltilerinden farklı dozajlarda TMT ile siyanür geri kazanım kinetikleri (Cu=500 mg/L; [CN⁻]/[Cu]=3; 1,15 g/L NaCN; pH 11,50)

TMT (Şekil 54) ve Bakır-TMT çökeleğinin SEM görüntüleri ve EDS analizleri (Şekil 53) ve tane boyut dağılımı grafiği (Şekil 58) (Cu-TMT için $d_{80} = <40 \mu\text{m}$) aşağıda sunulmuştur.

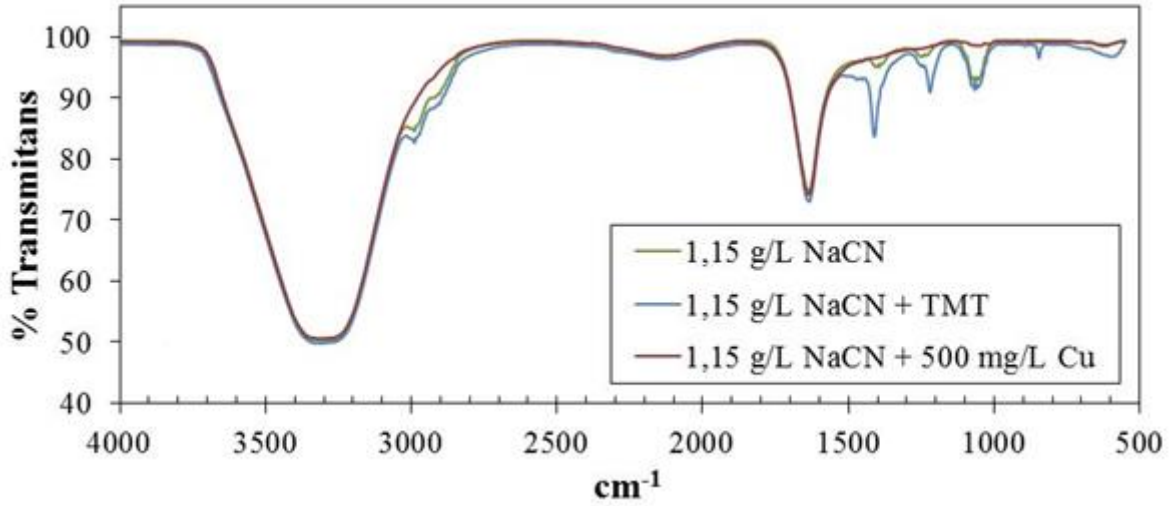


Şekil 53. Cu-TMT çökeleği SEM görüntüsü ve EDS analizi

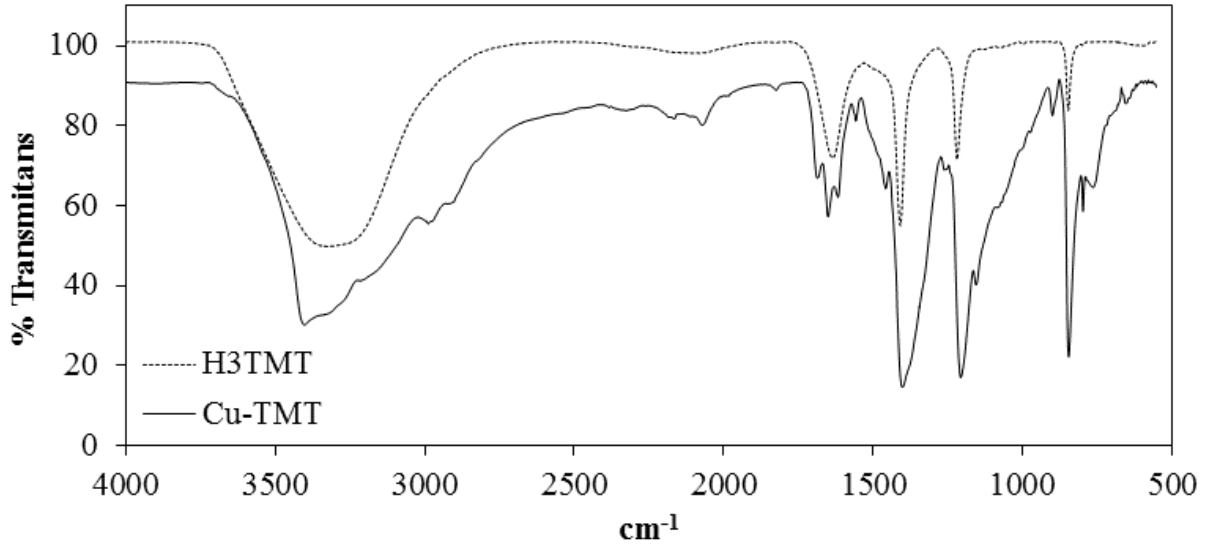


Şekil 54. TMT çökeleğinin SEM görüntüsü ve EDS analizi

Çözeltilerin ve çökeleklerin FT-IR spektrumları sırası ile Şekil 55 ve Şekil 56'da sunulmuştur. Çözeltilerin spektrumların incelendiğinde TMT içeren siyanür çözeltisinde diğer çözeltilerde bulunmayan bantlar ($855, 1227, 1418 \text{ cm}^{-1}$) tespit edilmiştir (Şekil 55). Şekil 56'de ise TMT çökeleğinden farklı olarak Cu-TMT çökeleklerinde yeni karakteristik bantlar ($847, 1210, 1405$ ve $\approx 1640 \text{ cm}^{-1}$) gözlenmiştir. Bu bantlar metaller ile TMT arasında oluşan bağlara işaret etmektedir.

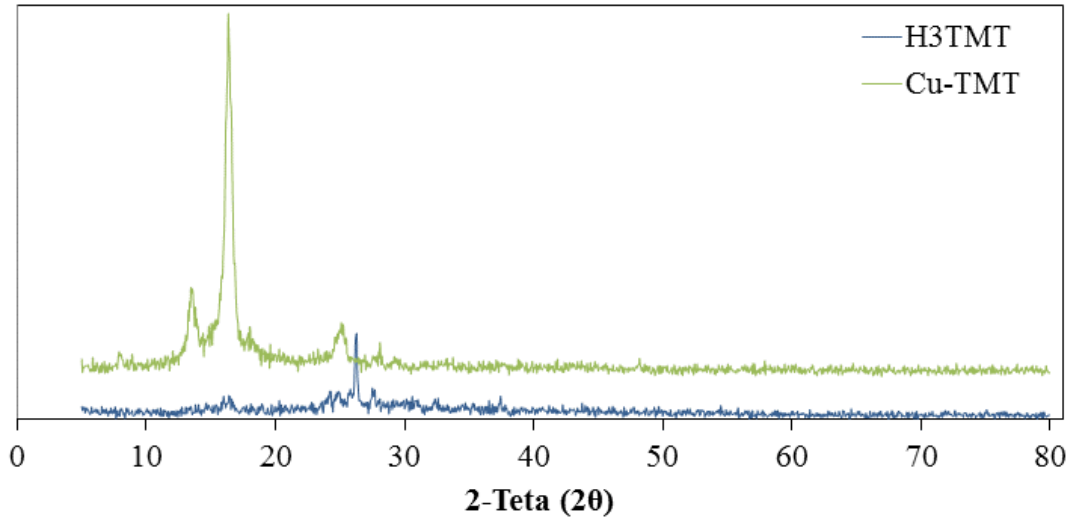


Şekil 55. Siyanür, metal-siyanür ve siyanür-TMT çözeltilerinin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları

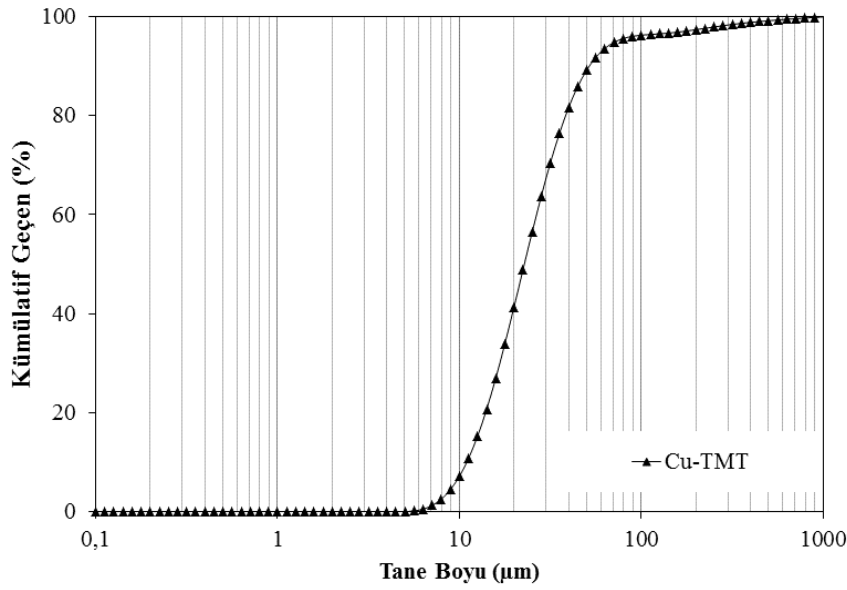


Şekil 56. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin FT-IR spektrumları

XRD analizleri, Cu-K $_{\alpha 1}$ radyasyonu ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) kullanılarak 30 mA akım ve 40 kV gerilim altında, tarama işlemi 2θ için $5-80^\circ$ aralığında ve $6^\circ/\text{dk}$ tarama hızında ($0,005^\circ$ aralık) gerçekleştirilmiştir. TMT ve metal-TMT bileşiklerinin XRD analizi sonuçları Şekil 57’de sunulmuştur. TMT çökeleğinin XRD paterninde $\approx 27^\circ$ (2θ)’de karakteristik bir pik vardır. Ancak, metal-TMT çökeleklerinde bu pik kaybolarak yerine $\approx 16^\circ$ (2θ)’de şiddeti büyük bir pik oluşmuştur.



Şekil 57. TMT ve metal-TMT çökeleklerinin XRD analizi



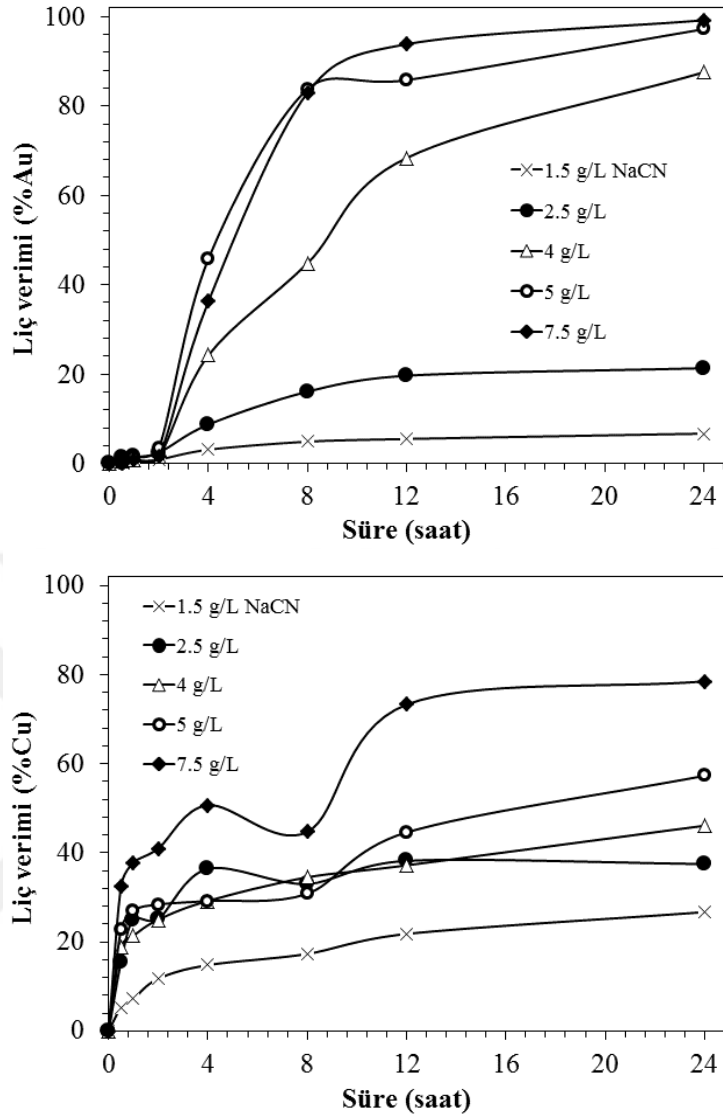
Şekil 58. Cu-TMT çökeleklerinin tane boyut dağılımları

3.4. Gerçek Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi ve Siyanürün Geri Kazanımı

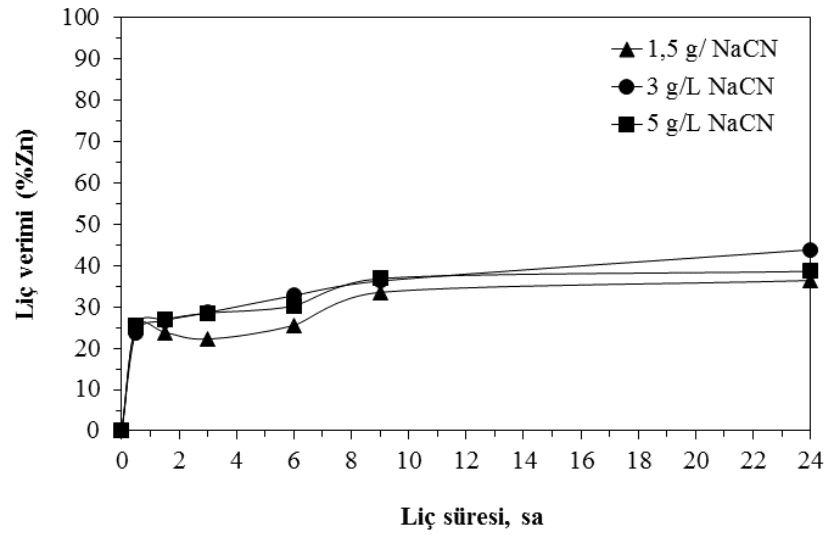
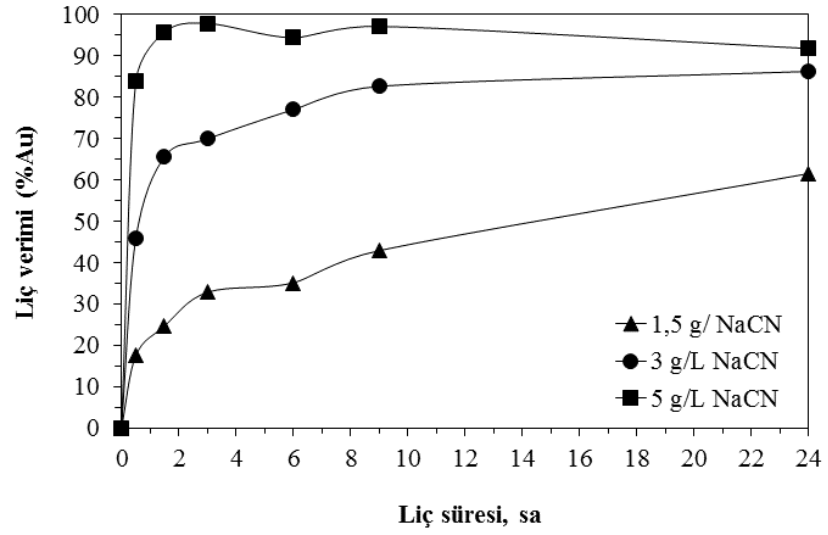
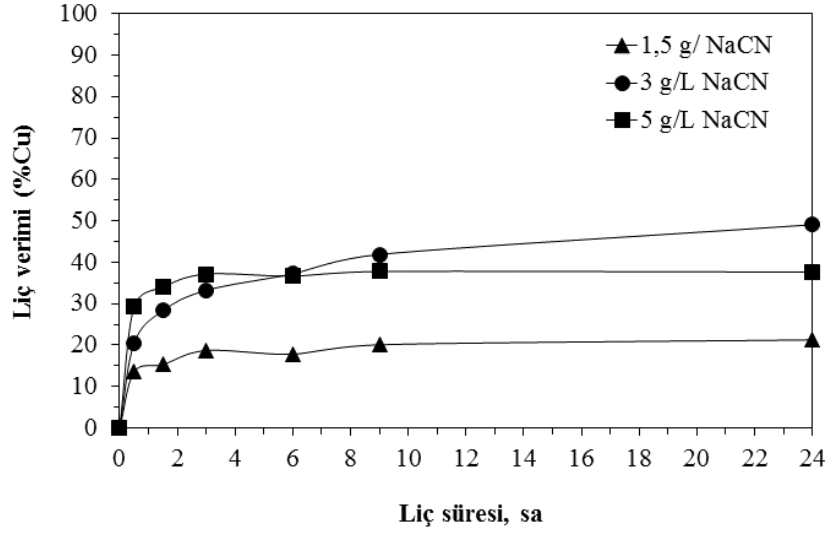
3.4.1. Altın ve Gümüş Cevherlerinin Siyanür Liçi

Gerçek yüklü siyanür liçi çözeltilerinin hazırlanması amacıyla bakır içeriği yüksek bir altın cevheri, piritik altın konsantresi ve gümüş cevheri kullanılmıştır. Bakırca zengin altın cevherinin liçinde, tipik koşullarda (1,5 g/L NaCN) 24 saat sonunda çok düşük altın verimi (%7) elde edilmiştir. Yüksek çözünme (>%99 Au) için siyanür konsantrasyonunun ≥ 5 g/L olması gerektiği belirlenmiştir. Altın çözünmesine paralel olarak bakır da önemli oranda ($\leq 78,5$) çözülmüştür. Bu cevherin siyanür liçi sonuçları SCI-indeksli bir dergide yayınlanmıştır (Bas vd., 2014) (Şekil 59).

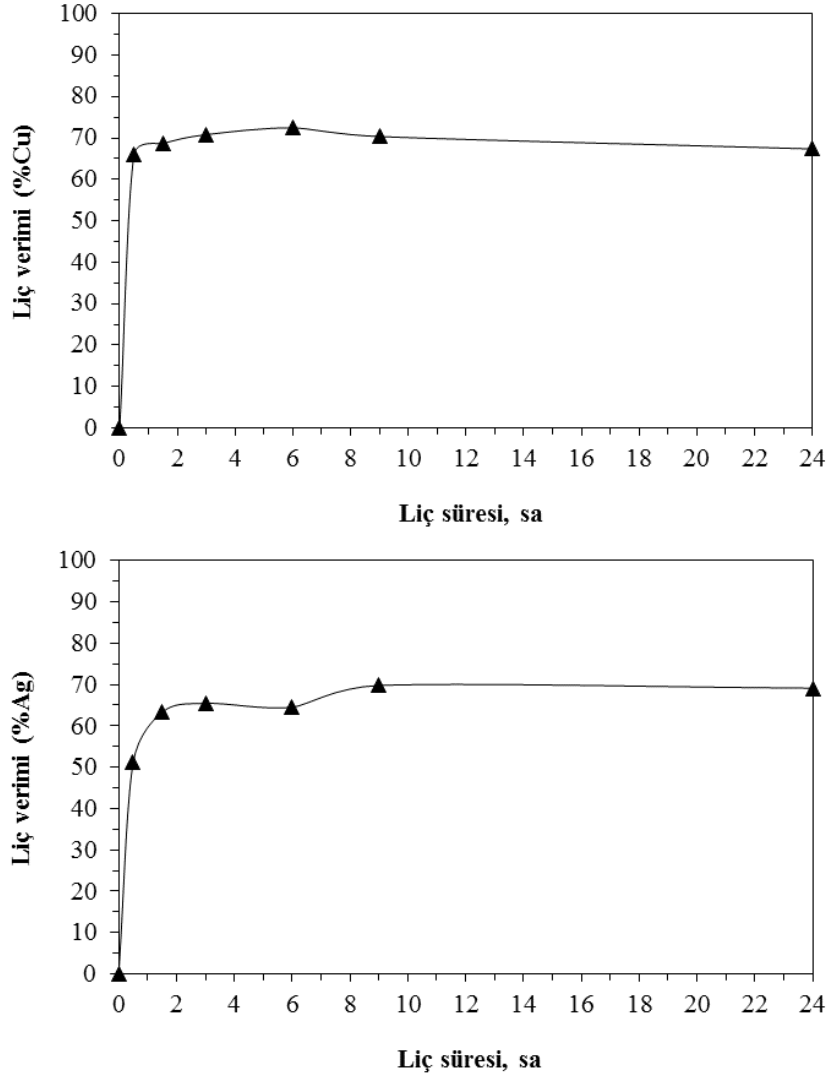
Bakırca zengin pirit konsantresinden altın ve gümüş liçinde de benzer eğilimler gözlenmiş ve yüksek altın verimlerine (≥ 98 , 3 saat) 5 g/L NaCN koşulunda ulaşılmıştır (Şekil 60). Gümüş verimleri ise altına göre daha düşüktür (≤ 78 Ag) (Şekil 60). Aynı testlerde önemli oranda bakır (≤ 49) ve çinko (≤ 44) çözünmeleri de gözlenmiştir (Şekil 60). Gümüş cevherinin liçinde 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda 24 saat sonunda gümüş verimi %62'dir (Şekil 61). Aynı cevherde sınırlı bir çinko çözünmesi (%11) izlenmiştir.



Şekil 59. Bakır içeriği yüksek altın cevherinin siyanür liçi grafikleri (pH 11,50; 25°C; Katı Oranı: %20; $d_{80}=20 \mu\text{m}$) (Bas vd., 2014)



Şekil 60. Bakırca zengin pirit konsantrisinin siyanür liçi grafikleri (pH 11,50; 25°C; Katı Oranı: %20; $d_{80}=50 \mu\text{m}$)



Şekil 61. Gümüş cevherinin siyanür liçi grafikleri (1,5 g/L NaCN; pH 11,50; 25°C; Katı Oranı: %20; $d_{80}=15 \mu\text{m}$)

Elde edilen sonuçlar (Şekil 59-Şekil 61) değerlendirildiğinde yüksek altın/gümüş çözünmesi için yüksek siyanür konsantrasyonlarında (≥ 5 g/L NaCN) çalışılması gerektiği açıkça görülmüştür. Altın/gümüş ile beraber önemli oranda da bakır ve/veya çinkonun çözüldüğü gözlenmiştir. Gerçekleştirilen testlerden elde edilen yüklü çözeltilerin metal konsantrasyonları Tablo 21’de sunulmuştur.

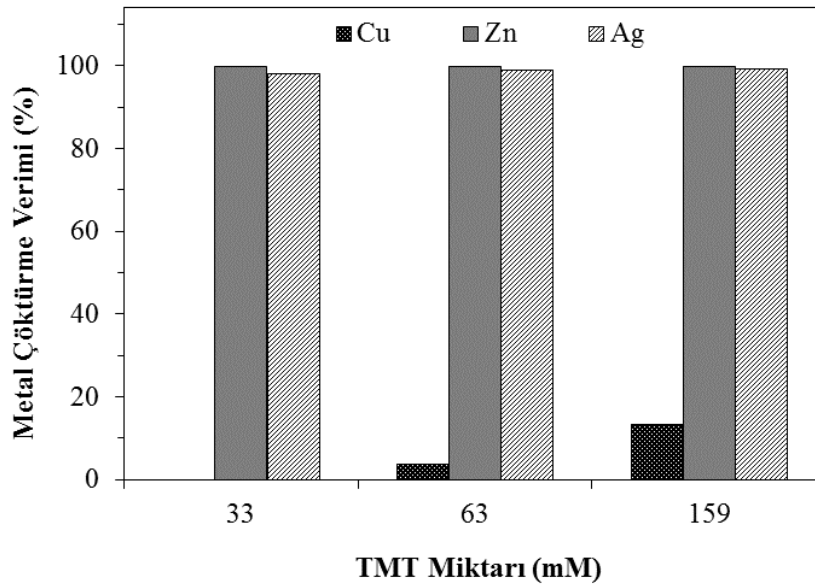
Tablo 21. Cevherlerin yüklü liç çözeltilerinin metal konsantrasyonları (mg/L) (24 saat)

Metal	Altın Cevheri ^a	Piritik Altın Konsantresi ^b	Gümüş Cevheri ^c
	Konsantrasyon (mg/L)		
Au	17.24	9,9-16,5	-
Ag	2.08	16,9-20,9	21.1
Cu	2342	189-386	20.26
Zn	137	400-514	190

Liç koşulları: ^a 7 g/L NaCN ^b 1,5-5 g/L NaCN ^c 1,5 g/L NaCN

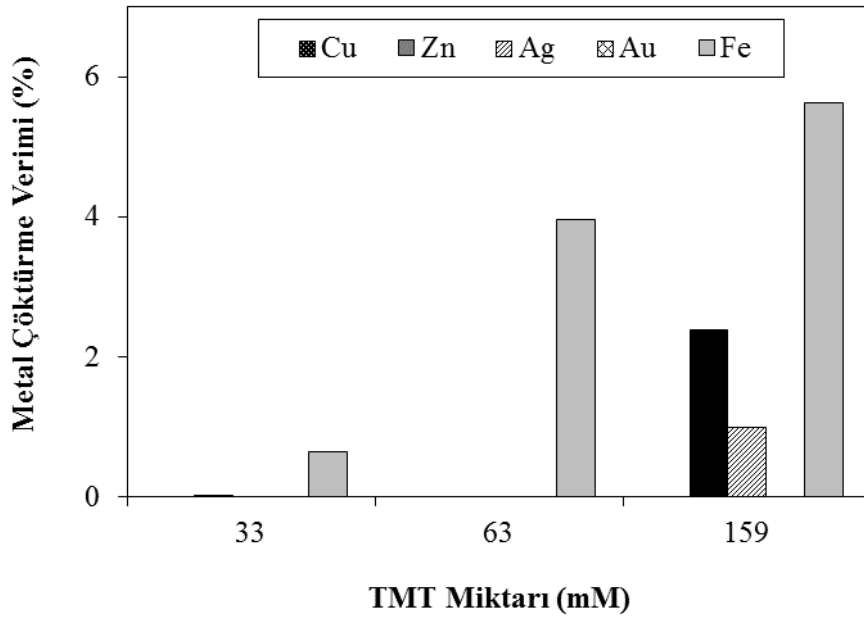
3.4.2. Üretilen Yüklü Liç Çözeltilerinden Metallerin Çöktürülmesi

Elde edilen sonuçlara bakıldığında gümüş cevherine yapılan TMT ile metal çöktürme testinde çinko ve gümüşün %99'unun çöktüğü gözlenmiştir. Ancak bakırın çökme verimi en yüksek TMT dozajında bile %13,3'dür (Şekil 62).



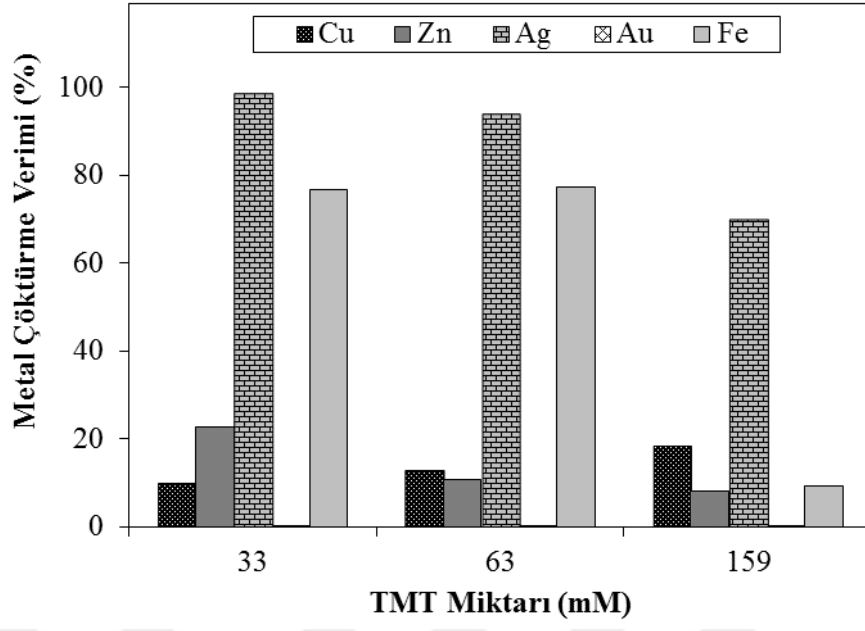
Şekil 62. Gümüş cevherinin siyanür liçi sonrası çözeltilerden metal kazanımına TMT dozajının etkisi (1,5 g/L NaCN liç çözeltisi; pH 11,50; 60 dk; 25°C)

Siyanür liçi sonrasında en yüksek metal kazanma verimi yüksek siyanür konsantrasyonun (7,5 g/L NaCN liçi) olduğu deneyde gerçekleşmiştir (Şekil 59). Bu nedenle çöktürme deneyi için bu deney sonucu elde edilen çözelti seçilmiştir. Bakır içeriği yüksek altın cevherinin siyanür liçi sonrası organik reaktif (TMT) çöktürme verimleri <%15 olduğu görülmektedir (Şekil 63). Bunun da siyanür konsantrasyonunun çok yüksek olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 63. Bakır içeriği yüksek altın cevherinin siyanür liçi sonrası organik reaktif (TMT) çöktürme verimleri (pH 11,5; 60 dk; 25 °C)

Şekil 60'de siyanür liçi sonrası metal kazanma verimleri verilen bakırca zengin pirit konsantrasi numunesine yapılan siyanür liçi sonrası elde edilen çözeltilere çöktürme testleri yapılmıştır. 1,5 g/L NaCN kullanıldığı liçi çözeltisinden elde edilen çöktürme sonuçlarına göre gümüş için TMT ile çöktürme verimi en yüksek %98 ve demir için %77'dir.



Şekil 64. Bakırca zengin pirit konsantresinin siyanür liçi sonrası organik reaktif (TMT) çöktürme verimleri (pH 11,50; 25 °C; 60 dk)

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez kapsamında mevcut endüstriyel siyanür geri kazanım proseslerine alternatif, endüstriyel uygulama potansiyeli olan etkin ve yeni bir yöntemin geliştirilmesi amaçlanmıştır. Trimercapto-s-triazine (TMT) organik reaktifi kullanılarak sentetik ve yüklü liç çözeltilerinden metallerin (Zn, Ag ve Cu) çöktürülmesi ve siyanürün geri kazanımı detaylı olarak araştırılmıştır.

Metal-TMT tanelerinin boyutu ince olduğu için (Zn-TMT için $d_{80}=16 \mu\text{m}$) flokülant türünün çökeltme hızlarına etkisi incelenmiş ve non-iyonik flokülantın en uygun flokülant olduğu belirlenmiştir.

Çöktürme (ve siyanür geri kazanımı) testlerinde serbest siyanür konsantrasyonunu belirleyebilmek için TMT varlığında rodanın indikatörlü veya potansiyometrik gümüş nitrat titrasyonu (GNT) testleri yapılmış ancak TMT varlığında Ag-TMT bileşiklerinin oluşması nedeniyle bu yöntemlerin kullanılmasının uygun olmadığı sonucuna varılmıştır.

Sentetik çözelti çalışmalarında çinko, gümüş ve bakır metallerinin siyanürlü çözeltileri hazırlanarak çöktürme testleri uygulanmıştır. TMT dozajındaki artış tüm metaller üzerinde olumlu bir etkiye sahip olmuştur.

Çinko çöktürme testlerinde TMT ilavesi ile kısa sürelerde (15 dk.) yüksek çöktürme verimlerine (%95) ulaşılmıştır. TMT dozajının ve pH'ın artması ile çöktürme veriminin (ve siyanür geri kazanım veriminin) yükseldiği ancak siyanür konsantrasyonundaki artışın çinkonun çökmesini olumsuz etkilediği gözlenmiştir. pH'ın artırılmasının çöktürme verimi (%52- %70) üzerinde olumlu bir etkiye sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca çinko siyanür çözeltilerinden çinkonun TMT ile kazanımına aşılamanın önemli bir etkisinin bulunmadığı belirlenmiştir.

TMT reaktifinin bakırı çöktürmede etkin olmadığı belirlenmiştir (4 günde en yüksek %55 çöktürme verimi).

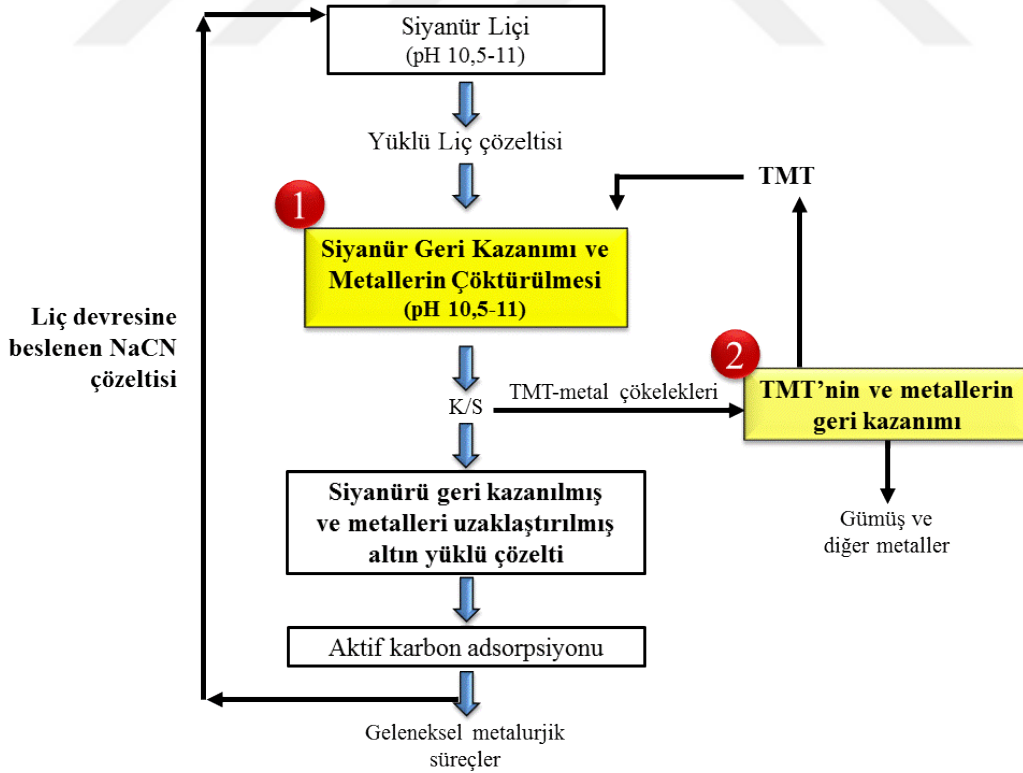
TMT'nin gümüşü de uygun koşullarda yüksek verimle ($\geq\%99,4$) çöktürdüğü belirlenmiştir. Çinko çöktürme sonuçlarının tersine siyanür konsantrasyonun gümüşün çökmesine etkisi sınırlıdır.

Gerçek yüklü liç deneyleri kapsamında, gümüş cevheri (1,5 g/L NaCN liçi), bakırca zengin altın cevheri (7,5 g/L NaCN liçi) ve piritik altın konsantresinden (1,5 g/L NaCN)

üretileen yüklü liç zeltileeri ile TMT kullanılarak çöktürme testleeri yapılımtıştır. Gümüş cevheri ve piritik altın konsantresinin yüklü liç zeltileerinden yapılan deneylerde TMT varlığında yüksek çinko ve gümüş verimleri elde edilirken bakırın çökmediği tespit edilmiştir.

Bakırca zengin altın cevherinden üretilen yüklü liç çözeltisinden metal kazanımı çok düşüktür. Sentetik zelti testlerinden elde edilen sonuçlarla paralel olarak ortamdaki siyanür konsantrasyonundaki artış TMT ile metal kazanımı verimini olumsuz yönde etkilediği görülmektedir.

Tez alışması kapsamında yapılan çalışmalar ışığında önerilen prosesin endüstriyel ölçeğe adapte edilen potansiyel akım şeması şekil 65'da sunulmuştur. Birinci kademede (1), yüklü liç çözeltisinden TMT ilavesi ile siyanürün geri kazanımı ve gümüş, bakır, çinko gibi metallerin kazanımı/uzaklaştırılması öngörülmektedir. İkinci kademede (2) ise Ag-TMT ve/veya Zn-TMT keleklelerinden TMT'nin geri kazanılarak yeniden proseste kullanımını kapsamaktadır. Bu aşamada metallerin de geri kazanımı mümkündür. TMT ile çöktürme sonrası elde edilen siyanür konsantrasyonu yüksek ve safsızlık içeriği düşük olan çözeltinin yeniden siyanür liçinde kullanılabileceği öngörülmektedir.



şekil 65. Önerilen ktrme prosesinin akım şeması (TÜBİTAK, 2016).

Bu çalışma kapsamında önerilen proses, AVR ve SART gibi mevcut prosesler ile karşılaştırıldığında, potansiyel avantaj ve dezavantajlara sahiptir (Tablo 22).

Tablo 22. TMT ile metallerin çöktürülmesi ve siyanürün geri kazanımının avantaj ve dezavantajları (TÜBİTAK, 2016).

Avantajları	Dezavantajları
<ul style="list-style-type: none"> • Yüksek siyanür geri kazanımları mümkün • Altına karşı yüksek seçicilik (altın kayıpları yok) • Yüksek gümüş ve/veya çinko içeriği olan çözeltiler için potansiyel olarak uygun • Bakır, çinko, gümüş vd. metaller de seçimli olarak uzaklaştırılabilir/geri kazanılabilir • AVR ve SART proseslerinin tersine alkali koşullarda uygulanır • Asitleştirme ve nötralizasyon işlemlerine gerek yok (asit ve baz maliyeti yok) • Zararlı gaz çıkışı (HCN ve/veya H₂S) yok • Kullanılan reaktifin kararlılığı yüksek ve toksik etkisi yok • Kullanılan reaktifin geri kazanımı ve reaktif maliyetlerinin azaltılması mümkün • Metaller yan ürün olarak elde edilir • Metallerin uzaklaştırılması ile yüksek saflıkta altın eldesine, rafinasyon işlemlerinin/maliyetinin önemli ölçüde azalmasına olanak sağlayabilir 	<ul style="list-style-type: none"> • Çökeleklerin tane boyutunun ince ve katı/sıvı ayırımı işleminin zor olması ve ilk yatırımı yüksek filtrasyon işleminin gerekli olması • Kullanılan organik reaktifin nispeten yüksek maliyeti • Reaktif sarfiyatının nispeten yüksek olması • Gümüş ve çinko ile karşılaştırıldığında, yavaş ve nispeten sınırlı bakır uzaklaştırma performansı • Organik-metal çökeleklerinin kararlılığının yüksek olması ve buna bağlı olarak çökeleklerden metallerin ve organik reaktiflerin geri kazanımının nispeten zor olması

5. KAYNAKLAR

- Acarkan, N., 1994. Kimyasal Zenginleştirme, Cevher Hazırlama El Kitabı, Editör: Önal, G. ve Ateşok, G.
- Ahlatcı, F., Koç, E., Kuzu, M., Yazıcı, E., Celep, O. ve Deveci, H., 2016. Sulphide Precipitation of Gold and Silver from Thiosulphate Leach Solutions (Kabul edilmiştir), XV. International Mineral Processing Symposium, İstanbul, Türkiye.
- Akçay, M. ve Gündüz, Ö., 2004. Porphyry Cu–Au mineralisation Associated with a Multi-Phase Intrusion, and Related Replacement Fronts in Limestones in an Island Arc Setting Near The Gümüşhane Village (Artvin) in the Eastern Black Sea Province (Turkey). *Chem. Erde - Geochem.* 64, 359–383.
- Alonso-González O., Nava-Alonso F., Jimenez-Velasco C. ve Uribe-Salas A., 2013. Copper Cyanide Removal By Precipitation With Quaternary Ammonium Salts, *Mineral Engineering*, 42, 43–49.
- Alp, I., Celep, O., Deveci, H. ve Vıcıl, M., 2008. Recovery of Gold From A Free-Milling Ore By Centrifugal Gravity Separator. *Iran. J. Sci. Technol. Trans.*, B 52, 67–71.
- Aslan, A., 2012. Kişisel Görüşme.
- Barter, J., Lane, G., Mitchell, D., Kelson, R., Dunne, R., Trang, C. ve Dreisinger, D., 2001. Cyanide Management by SART. *Cyanide Soc. Ind. Econ. Asp.*, 549–562.
- Bas, A.D., Koc, E., Yazici, E. Y. ve Deveci, H., 2015. Treatment of A Copper-Rich Gold Ore by Cyanide Leaching, Ammonia Pretreatment and Ammoniacal Cyanide Leaching, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 597-607.
- Bas, A.D., Yazici, E.Y. ve Deveci, H., 2012. Treatment of a Copper- Rich Gold Ore by Ammonia Assisted Cyanide Leaching, XXVI International Mineral Processing Congress (IMPC), New Delhi, Hindistan, 24-28 Eylül, 356–365.
- Bascombe, L., Mach, L. ve Altman, K.A., 2013. Technical Report on the Çöpler Mineral Resource Update Erzincan Province, Turkey (No. Canadian National Instrument 43-101, Alacer Gold.
- Bayat, O., Mordogan, H., Vapur, H. ve Akyol, F., 2002. Gümüş Tesisi Atıksularından Siyanürün Geri Kazanımının Araştırılması (TÜBİTAK Proje No. 199Y102).
- Bayoğlu, Y., 2013. Eskişehir-Kaymaz Epitermal Altın Cevherleri Üzerinde Çevreye Duyarlı Nitelikli Ön Zenginleştirme Yöntemlerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul.

- Botz, M., Kaczmarek, A. ve Orser, S., 2011. Managing Copper in Leach Solution at the Çöpler Gold Mine: Laboratory Testing and Process Design, *Miner. Met. Process. J.*, 28, 133–138.
- Breuer, P.L., Jeffrey, M.I. ve Dai, X., 2005. Leaching and Recovery of Copper During the Cyanidation of Copper Containing Gold Ores, in: *Treatment of Gold Ores - First Int. Symp.*, 44. Annual Conference of Metallurgists of CIM. Alberta, Canada, Ed: G.Deschenes, D.Hodounin, L. Lorenzen, , 279–293.
- Breuer, P.L., Sutcliffe, C.A. ve Meakin, R.L., 2011. Cyanide Measurement by Silver Nitrate Titration: Comparison of Rhodanine and Potentiometric End-Points, *Hydrometallurgy*, 106, 135–140.
- Celep, O., 2005. Mastra ve Kaletaş (Gümüşhane) Cevherlerinden Altın Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Celep, O., Alp, I. ve Deveci, H., 2008. The Effect of Mineralogical Structure on the Cyanidation of Gold Ores, *GeoSound*, 52, 43–53.
- Celep, O., Altunkaya, P., Yazıcı, E. ve Deveci, H., 2015. Characterization of Refractoriness of an Arsenical Silver Ore, Conference: Proceedings of the 8th European Metallurgical Conference (EMC), Vol.2, 14-17 June, Düsseldorf, 565-575.
- Celep, O., Yazıcı, E.Y., Ehsani, A. ve Deveci, H., 2013. Yayınlanmamış Veriler.
- Christ, C.S., Szembrot, A.R. ve Ciamarra, R., 1998. Process for Recovering Mercapto-s-Triazines from Silver Precipitate, United States Patent: 5759410.
- Corrans, I.J. ve Kyle, J.H., 2000. An Overview of Unit Operations and Processes Used for Treating Gold And Copper Ores, M.D. Adams (Ed.), *Proc. of the Orestest Colloquium 99*, 10 Kasım, Orestest Pty Ltd, Perth, Australia, 3–16.
- Çelik, H., 2004. Cevher Mineralojisine Göre Altın Üretimini Tayini, Celal Bayar Üniversitesi, *Soma Meslek Yüksekokulu Teknik Bilimler Dergisi*, 1,1, 55-77.
- Çelik, H., 2005. Refrakter Altın Cevherlerinin/Konsantrelerinin Ön İyileştirilmesinde Biyooksidasyon Yönteminin Kullanımı, *Madencilik*, 44, 3, 35-46.
- Dai, X. ve Breuer, P.L., 2009. Cyanide and Copper Cyanide Recovery by Activated Carbon, *Minerals Engineering*, 22, 469–476.
- Dai, X., Simons, A. ve Breuer, P., 2012. A Review Of Copper Cyanide Recovery Technologies For The Cyanidation Of Copper Containing Gold Ores, *Minerals Engineering*, 25, 1–13.
- Deveci, H., 2011. Hidrometalurji Ders Notları, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon.

- Deveci, H., Baş, A.D. ve Yazıcı, E.Y., 2013. Bakırlı Altın Cevherlerinin Siyanür Liçi, Yayınlanmamış çalışma.
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Alp, I. ve Uslu, T., 2006. Removal of Cyanide from Aqueous Solutions by Plain and Metal-impregnated Granular Activated Carbons. International Journal of Minerals Process. 79, 198–208.
- Evonik Industries, 2015.
- Fernando, K., Tran, T. ve Zwolak, G., 2005. The Use of İon Exchange Resins for The Treatment of Cyanidation Tailings. Part 2-Pilot Plant Testing, Minerals Engineering, 18, 109–117.
- Fleming, C.A., 2010. Cyanide Management in the Gold Industry. SGS Minerals Services, Technical Paper #2010-04.
- Fleming, C.A., 2011. Dealing with Cyanide-Soluble Copper in the Gold Mining Industry, Fray International Symposium on Metals and Materials Processing in a Clean Environment. 27 Nov-01 Dec, Mexico, 173–190.
- Fleming, C.A., 1992. Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery, Hydrometallurgy, 30, 127–162.
- Fleming, C.A., 2003. The Economic and Environmental Case for Recovering Cyanide from Gold Plant Tailings. SGS Minerals Services, Technical Paper #2003-02.
- Göksu, S., 2008. Siyanisitler İçeren Gümüş Cevherlerinin Siyanür Liçinde Siyanisit-Çözünme Kinetiği İlişkisi ve Gümüş Çözünme Veriminin Artırılması, Yüksek Lisans Tezi, Isparta.
- Gönen, N., Kabasakal, O.S. ve Özdil, G., 2004. Recovery of Cyanide in Gold Leach Waste Solution by Volatilization and Absorption, J. Hazard. Mater. 113, 231–236.
- Habashi, F., 1999a. Textbook of Hydrometallurgy, 2nd edition, Metallurgie Extractive Quebec.
- Habashi, F., 1999b. Volume 4, Amalgam and Electrometallurgy, 1st ed. Metallurgie Extractive Quebec.
- Hedjazi, F. ve Monhemius, A.J., 2013. Copper-Gold Ore Processing with Ion Exchange and SART Technology at Anglo Asian's Gedabek Mine in Azerbaijan, in: 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey (IMCET), 16-19 Nisan. Antalya, Türkiye, 1385–1393.
- Henley, K.J., 1975. Gold-ore Mineralogy and Its Relation to Metallurgical Treatment, Miner. Science Engineering, 7, 289–310.
- ICMI, 2012. Auditor Guidance for the Use of the Gold Mining Operations Verification Protocol. The International Cyanide Management Institute (ICMI).

- Kesler, S.E., Chryssoulis, S.L. ve Simon, G., 2002. Gold in Porphyry Copper Deposits: Its Abundance and Fate, Ore Geology Reviews, 21, 103–124.
- Koç, E., Ahlatcı, F., Kuzu, M., Yazıcı, E., Celep, O. ve Deveci, H., 2016. Recovery of Silver From Cyanide Leach Solutions of A Pyritic Gold Concentrate By Sodium Sulphide Precipitation (Kabul edilmiştir), XV. International Mineral Processing Symposium, İstanbul, Türkiye.
- Koç, E., 2012. Mastra (Gümüşhane) Cevherlerinden Amonyaklı Siyanür Liçi İle Altın Kazanımı, Bitirme Çalışması, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon.
- Koza Altın, 2013. Mastra Altın Madeni, <http://kozaaltin.com.tr/wp-content/uploads/2011/12/MASTRA1.pdf>, Ocak 2016.
- Kuyucak, N. ve Akcil, A., 2013. Cyanide and Removal Options from Effluents in Gold Mining and Metallurgical Processes, Minerals Engineering, 50–51, 13–29.
- La Brooy, S.R., Linge, H.G. ve Walker, G.S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, Minerals Engineering, 7, 1213–1241.
- Lawrence, R.W. ve Fleming, C.A., 2007. Developments and New Applications for Biogenic Sulphide Reagent in Hydrometallurgy and Mineral Processing, SGS Mineral Services, Technical Bulletin #2007-02.
- Logsdon, M.J., Hagelstein, K., ve Mudder, T.I., 2001. Altın Üretiminde Siyanür Yönetimi, International Council on Metals and The Environment (ICME).
- Lunt, D. ve Weeks, T., 2005. Process flowsheet selection, Advances in Gold Ore Processing. Editör: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier, 73-97.
- Marsden, J. ve House, I., 2006. The Chemistry of Gold Extraction., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA.
- Medusa, 2009. Software for Chemical Equilibrium Diagrams, Royal Institute of Technology, Sweden.
- MTA, 2016. Türkiye Altın Gümüş Cevherleşme Sahaları, http://www.mta.gov.tr/v2.0/images/turkiye_maden/maden_yataklari/b_h/altin_gumus.jpg, 20 Nisan 2016.
- MTA, 2013. Türkiye Maden Rezervleri (Görünür + Muhtemel) http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_rezervleri, 21 Mart 2016.
- Mudder, T.I. ve Botz, M.M., 2001. The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, 2nd ed. Mining Journal Books Ltd, London.
- Muir, D.M., 2011. A review of the Selective Leaching of Gold from Oxidised Copper–gold Ores with Ammonia–cyanide and New Insights for Plant Control and Operation, Minerals Engineering, 24, 576–582.

- Muir, D.M., La Brooy, S.R. ve Fenton, K., 1991. Processing Copper-Gold Ores with Ammonia or Ammonia-Cyanide Solutions, World Gold 1991, 21-25 Nisan, Cairns Qld, 145–150.
- Nodwell, M., Kratochvil, D. ve Lopez, O., 2012. Risk Management and Mitigation for the SART Copper Cyanide Recovery Process, Hydroprocess 2012, Fourth Int. Seminar on Process Hydrometallurgy. 12-13 Temmuz, Santiago, Chile, 1–7.
- Oygür, V., Zanbak, C., 2002., Ovacık Altın Madenindeki Atık Depolama Tesislerinin Çevresel Açından Değerlendirilmesi.
- Patnaik, P., 1997. Handbook of Environmental Analysis. CRC Press.
- Ritcey, G.M., 2005. Tailings Management in Gold Plants, *Hydrometallurgy*, 78, 3–20.
- Riveros, P.A., Molnar, A.R. ve Baša, F., 1996. Treatment of a High-cyanide Waste Solution for Cyanide and Metal Recovery, *CIM Bull.*, 89, 153–156.
- Rodriguez, E.E., Corona-Corona, R. ve Garcia-Torres, V., 2011. Treatment of Gold-Silver Ore with High Copper Content, in: Fray International Symposium on Metals and Materials Processing in a Clean Environment. 27 Kasım-01 Aralık, Mexico, 203–209.
- Sayın, E., Bayraktar, T., Kaya, E. ve Tufan, B., 2010. Altın Üretiminde Siyanür Tüketiminin Azaltılması İçin Farklı Bir Yöntem: Gravite Zenginleştirme ve Liç Kombinasyonu, Dokuz Eylül Üniversitesi, *Ekoloji* 19, 77, 65-71.
- Sceresini, B., Gold-Copper Ores, Mike D. Adams ve B.A. Wills (Ed.), 2005. Developments in Mineral Processing, Elsevier, 789–824.
- SGS, 2003. Minerals Services, Technical Bulletin.
- SGS, 2009. Cyanide Recovery, Technical Paper, No. T3 SGS 019, SGS Minerals Services.
- SGS, 2006. Gold Processing. SGS Minerals Services.
- Shantz, R. ve Reich, J., 1978. A Review of Copper-cyanide Metallurgy, *Hydrometallurgy*, 3, 99–109.
- Sinclair, W.D., 2007. Porphyry deposits, Mineral Deposits of Canada: A Synthesis of Major Deposit-Types, District Metallogeny, the Evolution of Geological Provinces, and Exploration Methods. Ed: Goodfellow, W.D., Geological Association of Canada, Mineral Deposits Division, Special Publication No. 5, 223–243.
- Stewart, M. ve Kappes, D., 2012. SART for Copper Control in Cyanide Heap Leaching, *SAIMM*, 112, 1037–1043.
- Strangfeld, V.K., 2000. The Recovery of Metal Cyanides by Ion Exchange Resins, Master's Thesis, Cape Technikon, Cape Town.

TÜBİTAK, 2016. 213M492 no'lu 1001- Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projelerini Destekleme Programı, Altın Yüklü Liç Çözeltilerinin Saflaştırılması, Metallerin Uzaklaştırılması ve Siyanürün Geri Kazanımı için Yeni Bir Yöntemin Geliştirilmesi.

Türkiye Madenciler Derneği, 2002. Dünyada ve Türkiye'de Altın Madenciliği, TMD.

Ulusoy, U., Girgin, İ., 1998. Refrakter Cevherlerden Siyanürleme Dışı Altın Üretim Yöntemleri, Madencilik, 37, 4, 23-33.

URL-1: <http://www.botz.com/AVR%20PFD.pdf>, 2 Ocak 2016.

URL-2: <http://www.msxlab.org/forum/kimya/217491-siyanur-nedir.html>, 28 Ocak 2015.

URL-3: <http://mbdergi.pamukkale.edu.tr/eski/index.php/mbdergi/article/view/886/757>, 28 Ocak 2015.

URL-4: <http://altinmadencileri.org.tr/adan-zye-altin-madenciligi/>, 5 Aralık 2015.

URL-5: <http://altinmadencileri.org.tr/siyanur/>, 1 Ocak 2016.

Vapur, H., Bayat, O., Mordogan, H. ve Poole, C., 2005. Effects of Stripping Parameters on Cyanide Recovery in Silver Leaching Operations. Hydrometallurgy, 77, 279–286.

Vapur, H. ve Bayat, O., 2007. Prediction of Cyanide Recovery from Silver Leaching Tailings with AVR Using Multivariable Regression Analysis, Minerals Engineering, 20, 729–737.

Xie, F., 2010. Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution, Doctoral Thesis, UBC, Kanada, 128 (2010).

Xie, F., Dreisinger, D. ve Doyle, F., 2013. A Review on Recovery of Copper and Cyanide From Waste Cyanide Solutions, Miner. Process. Extr. Met. Rev., 34, 387–411.

Xie, F. ve Dreisinger, D., 2009. Studies on Solvent Extraction of Copper and Cyanide from Waste Cyanide Solution, J. Hazard. Mater., 169, 333–338.

Yazıcı, E.Y., Deveci, H. ve Alp, I., 2009. Treatment of Cyanide Effluents by Oxidation and Adsorption in Batch and Column Studies, J. Hazard. Mater., 166, 1362–1366.

Yazıcı, E.Y., Deveci, H., Alp, I. ve Uslu, T., 2007. Generation of Hydrogen Peroxide and Removal of Cyanide from Solutions Using Ultrasonic Waves, Desalination, 216, 209–221.

Yazıcı, E.Y., 2005. Atık Sulardaki Siyanürün Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon Adsorpsiyonu Ve Ses Ötesi Dalgalarla Uzaklaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

- Yazici, E.Y., Ahlatci, F., Koc, E., Celep, O. ve Deveci, H., 2015. Pre-treatment of a Copper-rich Gold Ore for Elimination of Copper Interference, The European Metallurgical Conference (EMC), June 14-17, Düsseldorf, Germany.
- Yigit, O., 2006. Gold in Turkey - A Missing Link in Tethyan Metallogeny, Ore Geology Reviews, 28, 147–179.
- Yoğurtçuoğlu, E., Alp, İ., Celep, O. ve Serbest, V., 2013. Evaluation of Alkaline Pre-Treatment to Improve Cyanidation Performance of Bolkardağ Au/Ag Ore, in: 23rd International Mining Congress & Exhibition of Turkey (IMCET), 16-19 Nisan. Antalya, Türkiye, 959–965.
- Yüce, A. E., 2014. Altın ve Gümüş Teknolojisi, Cevher Hazırlama El Kitabı, Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayını, İstanbul.
- Zanbak, C., 2015. Altın Madenciliği ve Çevre Üzerine, İ.T.Ü. Vakfı Dergisi, 69, 47.

ÖZGEÇMİŞ

Elif KOÇ, 1 Ocak 1988 yılında Sivas'ta doğdu. 1993 yılında Gözüakçalar İlköğretim Okulu ve 1994 yılında Ş. Ü. Mustafa Şimşek İlköğretim Okulu'nda ilk ve orta öğrenimini tamamladıktan sonra 2006 yılında lise eğitimini Yenidoğan Lisesi'nde başarıyla tamamladı. 2008 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde üniversite eğitimine başladı. 2010 yılının yaz döneminde Dedeman Madencilik Sanayi ve Ticaret A.Ş. Krom İşletmesi'nde yeraltı ve cevher hazırlama stajını ve 2011 yılı yaz döneminde Çimsa Çimento Sanayi ve Ticaret A.Ş.'de açık işletme stajını tamamladı. 2012 yılında yüksek lisans eğitimine Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde devam ederken 2015 yılında aynı üniversitede Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmektedir. Yabancı dili İngilizce'dir. Tamamlanan ve süren dahil olmak üzere 1 adet TÜBİTAK (1001) ve 1 adet Bilimsel Araştırma Projesi'nde (KTÜ BAP) bursiyer/araştırmacı olarak görev almıştır.