

CaO DOZAJININ GÜMÜŞ ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE •
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI VE
CaO - LIÇ İLİŞKİSİ

Emin Cafer Çilek

Anadolu Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Yönetmeliği Uyarınca
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Cevher Hazırlama Bilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman : Doç. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

Ağustos - 1990

ANADOLU ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

Emin Cafer ÇİLEK' in YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı " CaO Dozajının Gümüş Çözünürlüğüne Etkisinin Araştırılması Ve CaO - Liç İlişkisi" başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

..7./..9./..1990

Üye : Doç. Dr. Hüseyin ÖZDAR

Üye : Prof. Dr. Rifat BOZKURT

Üye : Y. Doç. Dr. Gürkan YERSEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu' nun 12/9/1990
gün ve .253/.2..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KA

Enstitü Müdürü

ÖZET

Bu çalışmada, siyanür liçinde önemli etkenler olan pH ve pratikte pH sağlayıcı olarak yaygın kullanımı olan CaO' in gümüş çözünmesi üzerine etkisi araştırılmıştır. Süreç gereği, yüksek alkalite sağlama zorunluluğuna karşın, CaO ile sağlanan bu alkalitelerde bir verim düşmesi söz konusudur. Bu düşüşün tek nedeninin CaO olduğu söylemek zordur, ancak önemli bir rol oynadığı bildirilmektedir. Bu olumsuz etkiyi minimize etmek amacıyla, cevhere bir takım ön işlemler uygulanmak suretiyle ve pH sağlayıcı başka bir reaktif ile verim artırma çalışmaları yapılmıştır.

Sonuçta, CaO ile sağlanan alkalitede en iyi verimin % 66.66 ile pH 9.50' de elde edildiği saptanmıştır. Cevherin liç öncesi karıştırılması verimi etkilememiş fakat, siyanür tüketiminde belirgin bir azalma saptanmıştır. Kavurma deneylerinde ve sodyum karbonatla yapılan deneylerde sırasıyla % 12 ve % 20 civarında verim artışı elde edilmiştir.

SUMMARY

In this study, the effect of important factors (parameters) such as pH and CaO the dissolution of silver in cyanide solutions were investigated. The pH of the leach solution should be kept above 9. Adjustment of alkalinity to higher values by CaO showed a remarkable decrease in the dissolution recovery of silver. In order to minimise this detrimental effect pretreatment of the ore prior to leaching other pH adjusting reagents were used.

As the result, it was determined that 66.66 % Ag recovery was the highest that could be obtained at pH 9.50 which was adjusted by CaO. Agitation of the pulp without cyanide prior to leaching did not affect the recovery, but cyanide consumption declined significantly. Dissolution recoveries of silver were increased by 12 % and 20 % for the roasted ore, before leaching and for the experiments in which sodium carbonate was used to adjust pH respectively.

TEŞEKKÜR

Bu tez' in hazırlanabilmesi için gerekli olanakları sağlayan ve her aşamasında değerli bilgi ve fikirlerini, yapıcı tenkit, teşvik ve yardımlarına esirgemeyip beni yönlendiren tez yöneticim Sayın Doç.Dr. Hüseyin ÖZDAĞ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Araştırmalarımın başlangıcında, gerek süreç hakkında döküman gerekse tesisten örnek alımı sırasındaki ilgi ve yardımlarından dolayı Etibank 100. Yıl tesisi sorumlularına ve özellikle Maden Yüksek Mühendisi Halil ERSİN' e teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca, çalışmalarına yapıcı yönde katkı ve teşvikte bulunup, laboratuvar çalışmalarında yardımlarıyla beni destekleyen Isparta Mühendislik fakültesi maden bölümü öğretim üyelerinden Sayın Yrd.Doç.Dr. Ahmet YAMIK' a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
SİMGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. ETİBANK 100. YIL GÜMÜŞ MADENİ İŞLETMELERİ MÜESSESESİ.....	2
2.1. Yörenin Jeolojisi.....	2
2.2. Cevher Ve Gümüş Üretimi.....	3
3. SİYANÜR LİÇİ.....	3
3.1. Tarihi Gelişim.....	4
3.2. Gümüşün Siyanür Çözeltilerinde Çözünabilirliği.....	5
3.3. Çözünmeyi Etkileyen Faktörler.....	6
3.3.1. Siyanür konsantrasyonu.....	6
3.3.2. Oksijen.....	9
3.3.3. Hidrojen peroksit.....	11
3.3.4. pH.....	12
3.3.5. Tane boyutu ve karıştırma hızı.....	13
3.3.6. Sıcaklık.....	14
3.3.7. Yabancı iyonların etkisi.....	15
3.3.7.1. Hızlandırma etkisi.....	16
3.3.7.2. Geciktirme etkisi.....	17
4. SİYANÜR LİÇİ MEKANİZMASI.....	20
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	25
5.1. Cevherin Tanımı.....	25
5.2. Deney Prosedürü Ve Yöntem Seçimi.....	28
5.3. Ufalama Ve Sınıflandırma.....	29
5.4. pH Optimizasyon Deneyleri.....	30
5.5. Ön Hazırlamalı Karşılaştırma Deneyleri.....	33
5.6. Kavurma Deneyleri.....	36
5.7. Na ₂ CO ₃ İle Yapılan Deneyler.....	39
6. SONUÇLAR.....	40
7. ÖNERİLER.....	42
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	44

ŞEKİLLER DİZİNİ

- 3.1. Oksijen içeren KCN çözeltilisi içerisinde 0.12 mm altın parçasının çözünmesinin elektrokimyasal doğası (oklar oksijen akımının doğrultusunu göstermektedir).....6
- 3.2. Farklı alkali siyanürlerin altın ve gümüş çözünme hızına etkisi:a)KCN, b)NaCN.....7
- 3.3. Gümüşün siyanür çözeltilisinde çözünmesi esnasında oksijen absorpsiyonu.....10
- 3.4. Bakır ve gümüş çözünme hızlarının karıştırma hızına bağımlılığı.....14
- 3.5. % 0.25 KCN çözeltilisinde gümüş(altın) çözünme hızına sıcaklığın etkisi.....15
- 3.6. % 0.25 KCN çözeltilisindeki Na_2S ' ün altın ve gümüş çözünme hızına etkisi.....19
- 3.7. Yüksek pH değerlerinde kalsiyum iyonlarının a) altın, b) gümüş, çözünme hızına etkisi.....20
- 4.1. Siyanür çözeltililerinde gümüş ya da altının çözünmesinin şematik temsili.....23
- 4.2. 24°C'de siyanür konsantrasyonunun ve oksijen basıncının gümüş çözünme hızına etkisi.....24
- 5.1. Karıştırmalı liç deney düzeneği.....30
- 5.2. pH optimizasyon deneylerinde elde edilen Ag verimi ve reaktif tüketimleri.....32
- 5.3. Ön karıştırmalı deneylerde zamana bağlı olarak gümüş veriminin pH ile ilişkisi.....36
- 5.4. Kavurma sonrası yapılan liç deneylerinden elde edilen a) kavurma sıcaklığı-verim, b) kavurma sıcaklığı-reaktif tüketimi ilişkisi.....39

ÇİZELGELER DİZİNİ

3.1.	Çözünen gümüşe karşılık siyanür tüketimi ilişkisi..	7
3.2.	Gümüş çözünmesi esnasında oksijen tüketimi.....	10
3.3.	Oksijenin gümüş çözünme hızına etkisi.....	11
4.1.	Farklı sıcaklıklarda yaklaşık olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları.....	25
4.2.	Eşitlik (51)' e göre hesaplanmış sınır tabaka kalınlıkları.....	25
5.1.	Gümüşköy tesislerinde üretilen gümüş cevherlerinin dağılımları ve tenörleri.....	26
5.2.	Gümüşköy cevherinin ortalama kimyasal bileşimi....	26
5.3.	Gümüşköy cevherinin mineralojik bileşimi.....	27
5.4.	Farklı sürelerde kuru öğütme sonuçları.....	29
5.5.	pH 9.00' da yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	30
5.6.	pH 9.50' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	31
5.7.	pH 10.00' da yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	31
5.8.	pH 10.50' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	31
5.9.	pH 11.00' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	31
5.10.	pH 11.50' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	32
5.11.	pH 12.00' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	32
5.12.	pH optimizasyon deneylerinin zamana ve pH' ya göre verim değişimi ve reaktif tüketimleri.....	33
5.13.	Deney esnasında örnek alımı yapılmamış ön karıştırılmalı deney sonuçları ve reaktif tüketimleri....	34
5.14.	Deney öncesi 48 saat karıştırılmış cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....	34
5.15.	Doğal pH' da küreç ilave edilmeden yapılan liç deneyi esnasında NaCN ve verim değişimi.....	35

- 5.16. 200°C' de kavrulan cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....37
- 5.17. 250°C' de kavrulan cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....37
- 5.18. 300°C' de kavrulan cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....37
- 5.19. 450°C' de kavrulan cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi.....38
- 5.20. Düşük sıcaklıklarda yapılan kavurma sonrası siyanürleme deneylerinin verim ve reaktif tüketimleri.38
- 5.21. Değişik pH değerleri Na₂CO₃ ile sağlanan liç sonuçları ve tüketimleri.....39

SİMGELER DİZİNİ

- R : Çözünme hızı ($\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
 v : Çözünme hızı (eşdeğer $\text{gr cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
 R_E : İki farklı metalin eşit zamanda çözünme hızı ($\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
 k_1 : Siyanür konsantrasyonuna bağlı hız sabiti
 k_2 : Oksijen konsantrasyonuna bağlı hız sabiti
 n : Karıştırıcı dönme hızı (dev/dk)
 D_A : A' nın difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1})
 d_{80} : Eleme işleminde, elenen malzemenin % 80' i- nin elek altına geçtiği boyut (mm)
 $[A]$: A' nın konsantrasyonu (mol/ml)
 $[A]_i$: A' nın arayüzeydeki konsantrasyonu (mol/ml)
 δ : Sınır tabaka kalınlığı (cm)
 R_i : i' inci korelasyon katsayısı
% V : yüzde gümüş verimi

1. GİRİŞ

Siyanür liçi, genel olarak altın ve gümüşün cevherlerden ve konsantrelerden kazanılmasında oldukça yüksek verim olanağı sunan bir süreç olmasına karşın; çözünmenin uzun zaman alması, düşük pH' larda zehirli hidrojen siyanür gazının açığa çıkması ve başlangıçtan sona kadar sürecin her aşamasının sürekli kontrol altında tutulması zorunluluğu gibi güçlükleri de beraberinde getirmektedir. Ülkemizde, Gümüşköy' de Etibank 100.Yıl Gümüş Madeni müessesesinde uygulanmakta olan süreçte bir takım problemler ve verim düşüklüğü söz konusudur. Ayrıca, Dünya'daki diğer örnekleriyle karşılaştırıldığında, projesindeki belirlenen verim oranı da düşüktür.

Üzerinde, bu çalışmanın deneylerinin yapıldığı Gümüşköy cevherinin bünyesindeki siyanür çözeltilerinde zor çözünen tetraedrit gibi mineraller süreç veriminin düşüklüğünün nedenlerinden biri olarak kabul edilmektedir. Ancak, cevherdeki toplam gümüş içindeki oranları göz önüne alındığında, bu tip minerallerin verim düşüklüğünün çok az bir kısmını oluşturdıkları kanısına varılabilmektedir. Buna ilaveten, adı geçen cevherden gümüş üretiminin zorluğunu göstermesi bakımından, kral suyu ile yapılan çözündürme işleminde toplam gümüşün ancak % 84.3' ünün gözünebildiği bildirilmektedir (Yiğitgüden, 1987).

Gümüşköy cevherinin siyanür liçinde pH' nın ve te - siste pH sağlayıcı olarak kullanılan CaO' in gümüş çözünmesi üzerine etkisinin araştırılması için karıştırmalı siyanür liçi deneyleri yapılmış ve bu konudaki literatür bilgileri ve verilerinden yararlanılmıştır. Bu amaca uygun olarak, önce optimum bir pH değeri saptanmaya çalışılmış ve daha sonra bu değer baz alınarak verim artırma yolları incelenmiştir. Çözeltilerde kazanılan gümüşün kimyasal analizi için A.A.S metodu kullanılmıştır.

Buna ilaveten, cevherin siyanür liçinden önce bir ön ısıl işlem uygulanmasının süreç verimini ne yönde etkileyeceği de araştırılmıştır.

2. ETİBANK 100. YIL GÜMÜŞ MADENİ İŞLETMELERİ MÜESSESESİ

2.1. Yörenin Jeolojisi

Sahada yapılan jeolojik çalışmalar sonucunda formasyonların aşağıda verildiği gibi üç değişik jeolojik zamanda oluştuğu belirlenmiştir.

Paleozoik : Yörenin en eski formasyonları, paleozoik yaşlı kristalen şistler ve mermerlerdir.

Mezozoik : Mezozoik yaşlı formasyon olarak karmaşık seri bulunmaktadır.

Senozoik : Tersiyer iki formasyon oluşmuştur. Bunlar, neojenin miyosen ve pliyosen katlarının oluşturdukları tuf, tüfit ve kireçtaşlarıdır.

Yöre kayaçlarının yaşlıdan gence doğru yerleşimi şu sıdayı izlemektedir.

1. Kristalen şistler
2. Mermerler
3. Karmaşık seri
4. Altere tuf ve tüfit
5. Dolomitli kireçtaşları ve kireçtaşları
6. Bazalt
7. Alüvyon

Yörede bulunan maden yatağı polimetalik bir cevherleşmedir. Makroskobik olarak Pb-Sb cevherleşmesi görülmektedir. Ayrıca, çinkoblend ve realgar mineralleri de bu cevherleşmede diğer minerallere eşlik ederler. Maden yatağının içerdiği mineraller ve kristal boyutları ile yerleşimi göz önüne alınarak aşağıdaki gibi bir gruplama yapılabilir.

1. Boşluk dolgusu olarak barit, kuvars, kalsedon ve simitsonit mineralleri
2. Damar tipi cevher
 - a. Kuvars ganglı iri kristalli galenit damarları
 - b. Barit ganglı galenit damarları
 - c. Kuvars ve barit ganglı Pb-Zn-Sb'li polimeta-

lik damarlar

d. Galenit ve antimonit damarları

e. Barit ve kuvars damarları

3. Saçınımlı cevher (galenit, antimonit, vd.)

2.2. Cevher Ve Gümüş Üretimi

Müessesede cevher üretimi açık işletme metodu ile yapılmaktadır. Tam kapasite ile çalışıldığında yıllık cevher üretimi 1.000.000 ton olması planlanmıştır.

Tesise beslenen parça cevher kırma ve eleme işlemlerinden sonra yaş olarak öğütülür. Öğütülmüş cevher her biri 2000 m³'lük 9 adet liç tanklarında sodyum siyanür ile tepkimeye sokularak cevherdeki gümüş çözeltiye geçirilir. Cevherin büyük bölümünü oluşturan safsızlıklar ise süspansiyonda katı halde olup tiknerlerde çöktürülerek atık toplama barajına gönderilir. İnce filtrelerden geçirilen çözelti katı safsızlıklardan arındırılır. Elde edilen berberak gümüş çözeltisi çinko tozu ile işleme tabi tutularak gümüşün çökmesi sağlanır. Çöken gümüş çökeleği pres filtrelerde tutulur. Buna gümüş konsantresi denir ve % 50 gümüş içeren bu konsantre Dore fırınında izabe edilerek metalik gümüş elde edilir. Tesisin cevherden gümüş kurtarma randımanı % 68 olarak belirlenmiştir. Tesis enstrümantasyon ve kontrol cihazları ile donatılmış olup, sürecin her aşaması belirli aralıklarla veya istenilen anda tane boyut dağılımı, serbest siyanür konsantrasyonu ve pH gibi önemli parametreler kontrol edilebilmektedir.

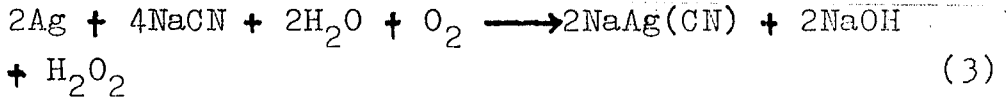
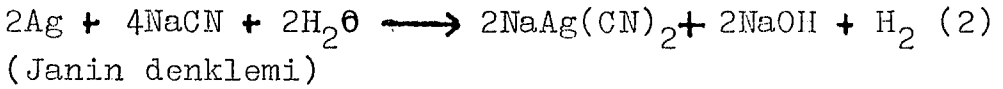
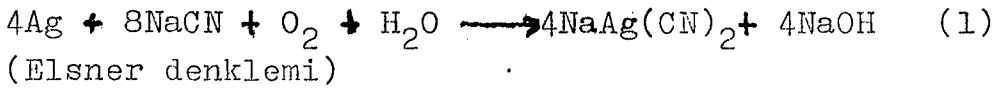
3. SİYANÜR LİÇİ

Siyanür liçi 20.yüzyılın başından bu yana ince boyut dağılımı gösteren altın ve gümüş cevherlerinin kazanılmasında en çok uygulanan bir yöntemdir. Siyanür liçi, endüstriyel çapta uygulama alanı geniş olan bir liç yöntemi olup, sürecin bazı aşamalarını ortadan kaldırmak ya

da kolaylaştırmak amacıyla, son zamanlarda CIP(Pulp'ta karbon) ve CIL(Liç'te karbon) gibi yeni yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler sayesinde, oldukça uzun zaman alan sürecin çözünme aşamasını izleyen işlemler azaltılmıştır.

3.1. Tarihi Gelişim

Siyanür liçi konusunda ilk çalışmalar Elsner(1846) ile başlatılmış ve daha sonra bir çok araştırmacı çözünme tepkimesini ifade eden farklı denklemler önermişlerdir. Bunların en önemlileri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

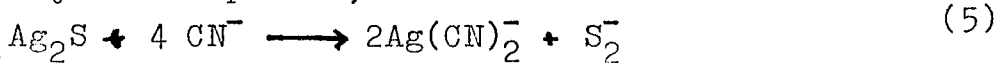


Oluşan hidrojen peroksit tepkimede kullanıldığında,

$$2\text{Ag} + 4\text{NaCN} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NaAg}(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH} \quad (4)$$

(Bodlander denklemi)

Bu tepkimeler, denklemlerde anlaşıldığı gibi metalik gümüş içindir. Gümüşün yaygın minerali arjantit (Ag_2S) için bu tepkime ;

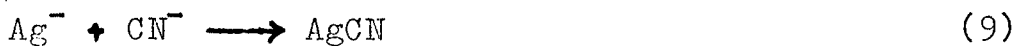
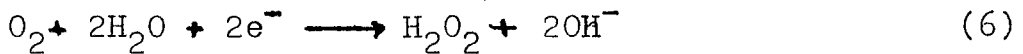


şeklinde verilmektedir. Barsky, et al(1934), gümüş siyanür kompleks oluşumunun serbest enerjisini saptadılar. Onlar, elde edilen verilerden yola çıkarak belirli siyanürleme koşulları altında teorik olarak mümkün olan ve önerilen değişik tepkimelerdeki serbest enerji değişimlerini hesapladılar. Bu yolla bulunan sonuçlar, pratik olarak bütün siyanür tüketilinceye kadar, tepkimenin Elsner denklemine göre yürüyerek tamamlanacağını göstermiştir. Olağan siyanür liçi koşulları altında hidrojen oluşumunun mümkün olmadığı ve oksijen olmadan tepkimenin gerçekleşmeyeceği göz önüne alındığında Janin denklemi -

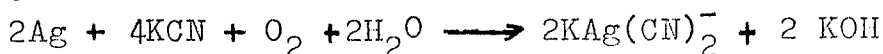
nin denge sabitleri uygun değildir. Bodleander denklemindeki denge sabitleri uygun olup, bu yüzden önerilen tepkimeler (3 ve 4) mümkündür. Buna bağlı olarak, Bodleander (1896) H_2O_2 oluşumunu ve kendi denklemine göre oluşacak teorik hidrojen peroksit miktarının yaklaşık % 70'inin nedenini açıkladı. Bu nedenle, seyreltik siyanür çözeltilerinde metalik altın ve gümüş çözüldürüldüğünde Bodleander denklemleri oluşan gerçek tepkimeyi açıklamaktadır.

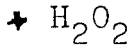
3.2. Gümüşün Siyanür Çözeltilerinde Çözünürlüğü

Bu konuda Elsner ile başlayan çalışmalar diğer bir çok araştırmacı tarafından da araştırılmış ve araştırma sonuçları ya birbirini destekleyici ya da karşı çıkıcı olmuştur. Bodleander denkleminin doğruluğu kanıtlandıktan sonra, Boonstra(1943), siyanür çözeltilerindeki gümüşün çözülmüş oksijen, hidroksil ve hidrojen peroksidi azaltan metal korozyonu sürecine benzediğini kabul eden ilk araştırmacıdır. Akım yoğunluğu - potansiyel ölçümleri bazında, Bodleander denkleminin aşağıdaki aşamalara bölünmesi gerektiğini göstermiştir.

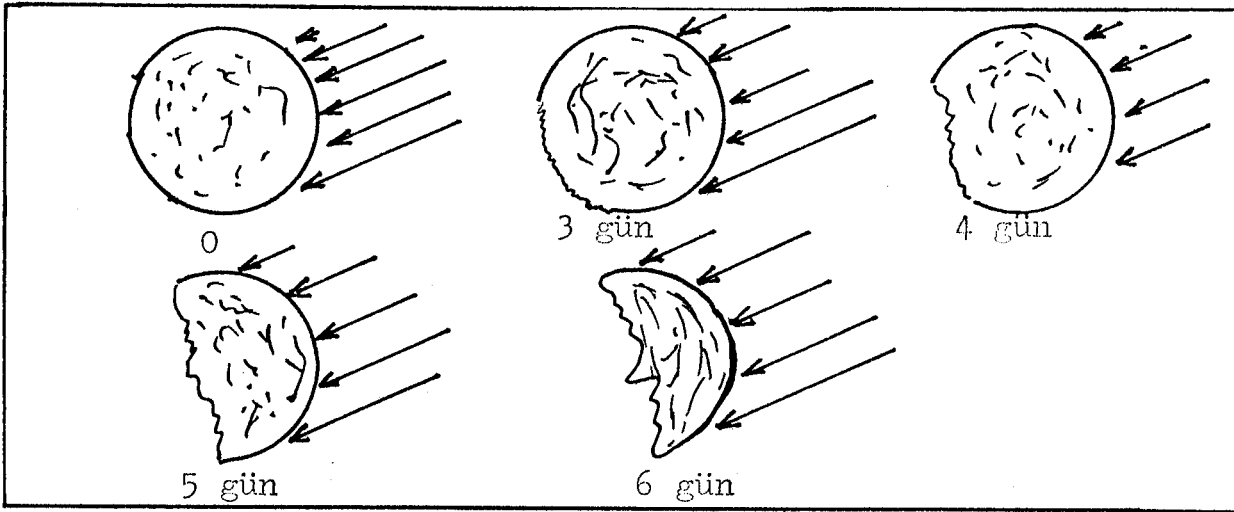


Thompson(1947), bir miktar jelatinle birlikte KCN çözeltilisinin kullanıldığı başarılı deneyler sayesinde bu elektrokimyasal olayı altın için açıklamıştır. Çözeltiye katılar ilave edildiğinde, küçük altın küreleri jel içine girer ve onların çözünmesi oksijen akışının bir doğrultuda difüze olmasının izin vermesiyle oluşur(Şekil 3.1.). Esas olarak, çözünme süreci aşağıdaki toplam denklemlerle gösterilebilir.





(11)



Şekil 3.1. Oksijen içeren KCN çözeltisi içerisinde 0,12 mm. altın parçasının çözünmesinin elektrokimyasal doğası (Oklar, oksijen akımının doğrultusunu göstermektedir).

3.3. Çözünmeyi Etkileyen Faktörler

3.3.1. Siyanür konsantrasyonu

Siyanür çözeltilerinde gümüşün çözünmesi esnasında çözünen gümüşe harcanan siyanür oranı; bir eşdeğer gram gümüş için iki mol siyanürdür. Buradan çözünme hızı, siyanür harcama hızının yarısı olacaktır ve bu oran ilişkisi aşağıdaki çizelge 3.2'de görülmektedir.

$$R = 1/2 \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} \quad (12)$$

Bu şekilde verilmiş formülden hesaplanacak hız ancak, temiz bir çözeltide yapılan çözüldürme işlemi için doğru sonuçlar verebilecektir. Cevher bazında çözünme hızı bu şekilde hesaplanamaz.

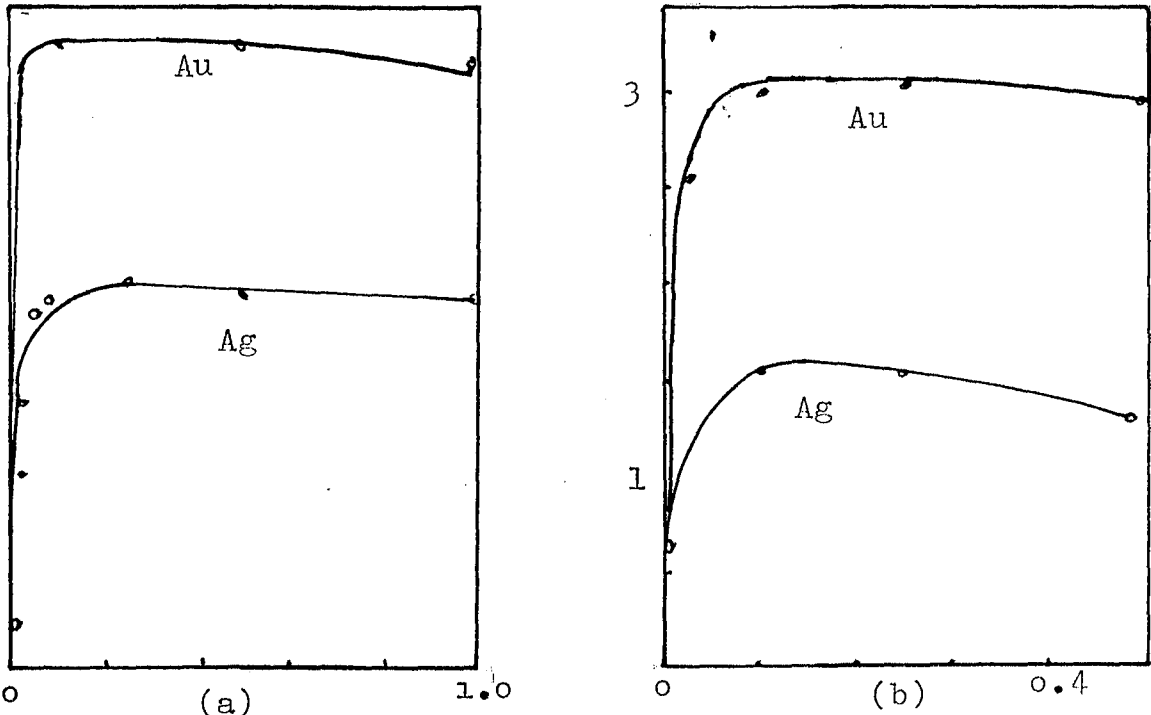
Maclaurin(1893)'e göre seyreltik siyanür çözeltilerinde gümüşün çözünme hızı derişikten seyreltik çözeltiliye geçişte bir maksimuma ulaşır. Bu noktaya NaCN konsan-

trasyonu % 0.25 olduğunda ulaşılır. Christy(1896)'e göre ise, bütün pratik durumlar için, çözelti % 0.001 KCN' den daha düşük konsantrasyonda ise gümüş çözünmez.

Çizelge 3.1. Çözünen gümüşe karşılık siyanür tüketimi ilişkisi

Zaman (saat)	Çözünmüş Ag miktarı (gr)	(eşdeğer gr.)	Çözlenen CN tüketimi (mgr.)	(mol)	Molar oran
0.5	0.96	4.89×10^{-3}	8.62	9.52×10^{-3}	1.96
3.0	7.49	38×10^{-3}	4.94	76×10^{-3}	2.0
10.0	15.77	95.1×10^{-3}	12.46	192×10^{-3}	2.01

Jullian, et al (1903), gümüşün çözünme hızının KCN % 0.1' e kadar (% 0.1 dahil) çözelti konsantrasyonunun artmasıyla hızlıca arttığını bulmuşlardır. Bir başka araştırmacı grubu ise çok hızlı çözünme için konsantrasyonun % 0.05 KCN olması gerektiğini saptamışlardır.



Şekil 3.2. Farklı alkali siyanürlerin altın ve gümüş çözünme hızına etkisi: a) KCN, b) NaCN

Yukarıda verilen çözelti konsantrasyonlarındaki geniş değişimin nedeni , muhtemel maksimum çözünme hızını bulmak için uygulanan değişikliklere bağlı olduğu saptanmıştır. Bu değişimler karıştırma şiddeti, gümüş yüzeyine çözelti hacminin oranı gibi faktörlerdir. Eğer, büyük bir hacimde siyanür çözeltisi kullanılırsa ve siyanür çözeltisine göre daha küçük gümüş yüzeyi bulunursa ve eğer karıştırma gümüş yüzeyinde oluşan tepkime ürünü mümkün olduğu kadar hızlı uzaklaştıracak şiddette ise, gümüşün çözünme hızını kontrol eden faktör gümüşle temas halindeki çözeltinin oksijen konsantrasyonudur. Eğer deneylerde atmosferik hava kullanılıyorsa , deniz seviyesinde maksimum oksijen konsantrasyonu 8 mgr/l olabilecektir. Öyleyse tepkime (11)' e göre, oksijenin her 32 birimlik kısmı için NaCN' ün 392 birimlik kısmından fazlası bir avantaj sağlamaz. Bir başka deyişle; siyanür çözeltisindeki her 8 kısım oksijene 98 birim NaCN' den fazlası bir avantaj sağlamaz. Karıştırma ve havalandırmanın en ideal şartları altında maksimum çözünme hızı çözeltideki NaCN konsantrasyonu % 0.0098 olduğunda gerçekleşir. Burada anılan değerler şüphesizki, cevher bazında düşünülemez. Çünkü, hemen hemen tüm altın ve gümüş cevherlerinde ya siyanitler(Siyanür tüketici mineraller) ya da oksijen tüketen mineraller söz konusudur. Bu durumda ise tepkime stokiyometrisi baz alınamaz.

Gümüş çözünme hızı erişilen bir maksimum değere kadar artan siyanür konsantrasyonu ile lineer olarak artar, bunun ötesinde siyanür artışı gümüşü çözmez fakat, tersi durumda o önemli bir geciktirme etkisi yapar. Aşağıdaki formülle bu maksimum hız ;

$$R = k_1 [CN^-] \quad (13)$$

şeklinde açıklanmaktadır.

Maclaurin(1893), iyonların daha yavaş hareketiyle sonuçlanan ve çözelti viskozitesinin artışından dolayı

yüksek siyanür konsantrasyonlarında çözünme hızının azaldığını öne sürmüştür. 0 - % 50' ye kadar farklı siyanür konsantrasyonlarında viskozite ölçtü ve artan siyanür konsantrasyonu ile viskozitenin arttığını saptadı. Ancak; % 10 a kadar KCN içeriklerinde viskozite çok az değişmektedir ve değişikliğin bulunuşu oldukça güçtür. Bu nedenle, Macleaurin'in kararları göz önüne alınan konsantrasyonlarda geçerli değildir.

Kameda(1949), % 0.03 KCN çözeltisine değişik miktarlarda şeker ilavesiyle viskozite artışının çözünme hızına etkisini araştırmıştır. Harned, et al(1958) ' a göre 10^{-2} grmol/l ' ye kadar olan siyanür konsantrasyonlarında çözeltilerin viskoziteleri saf suyun viskozitesinden yalnızca % 0.1 kadar daha büyüktür.

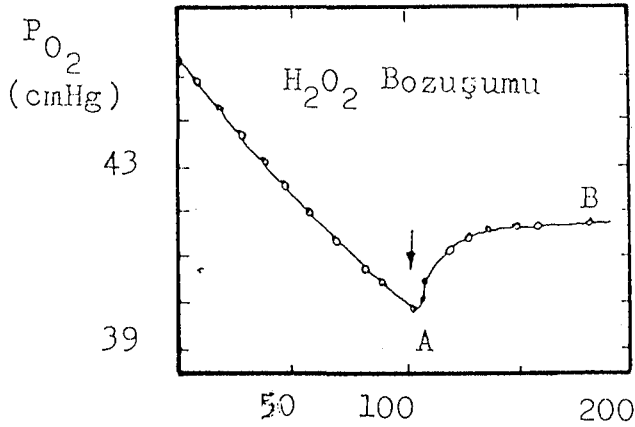
Yüksek siyanür konsantrasyonlarında hızın azalımı çözeltilerin pH'sına bağlıdır. Siyanür iyonları aşağıdaki şekilde hidrolize uğrarlar ve çözünme hızı azalır.



3.3.2 Oksijen

Lund (1951), kapalı bir sistemdeki siyanür çözeltisinde gümüşün çözünmesi esnasında oksijen harcamasını kantitatif olarak çalışmıştır. Oksijen basıncı - zaman grafiğinde görülen deneyin ilk kısmı esnasında oksijen basıncı azalır ve şekil 3.3. 'teki A noktasında artmaya başlar ve sabit kalır. Deney, A noktasında kesildiğinde, çözelti gözlenebilir oranda hidrojen peroksit içerir. Eğer, gümüş tabakası üzerine yayılan gaz durdurulursa, çözelti hiç hidrojen peroksit içermez. Gümüş tabakası üzerindeki hidrojen peroksit için katalitik bozuşumdan dolayı A noktasındaki basınç açıkça ani artış gösterir.





Şekil 3.3. Gümüşün siyanür çözeltisinde çözünmesi esnasında oksijen absorpsiyonu

Daha sonra Lund(1951), deneyin ilk kısmı esnasında bir mol oksijenin her 2.2 eşdeğer gram çözünmüş gümüş tükettiğini hesaplamıştır. Deneyin daha sonraki bölümünde basınç sabit olduğunda, çözünmüş gümüş miktarının yaklaşık toplam çözünmüş miktarın % 5-10' u arasında gibi çok küçük olduğunu saptamıştır.

Çizelge 3.2. Gümüşün çözünmesi esnasında oksijen tüketimi

Zaman (dk)	Çözünmüş Ag (eşdeğer gr.)	Harcanan O_2 (mol)	Ag / O_2
10	2.96×10^{-5}	1.45×10^{-5}	2.05
30	9.36×10^{-5}	4.17×10^{-5}	2.25
120	36.06×10^{-5}	16.00×10^{-5}	2.25

Normal koşullar altındaki siyanür liçinde gümüşün çözünmesi için oksijen veya oksitleyici bir reaktif kullanılmak zorundadır. Oksitleyici reaktifler olarak sodyum peroksit, potasyum permanganat, klorin sayılabilir. Ancak, bunların hem maliyetleri hem de hazırlanıp ilave edilmelerinin getirdiği güçlükler nedeniyle kullanım alanları yoktur. Ayrıca, uygun koşullar altında yapılan yeterli bir havalandırma ile kimyasal oksitleyicilerle alınan sonuçlar kadar iyi sonuçlar alınmaktadır.

Barsky, el al(1934), % 0.10'luk NaCN çözeltisinde azot, oksijen ve onların karışımlarını kullanarak gümüş çözünmesini incelemiştir. Deneyler 25° C 'ta, 100 ml çözelti ve eşdeğer hacimde gaz kullanarak yapılmıştır. İlk bir saat sonunda alınan sonuçlar çizelge 3.3.'te verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi gümüşün çözünme hızı kullanılan gazın oksijen içeriği ile doğrudan ilişkilidir.

Çizelge 3.3. Oksijenin gümüş çözünme hızına etkisi

Oksijen (%)	Çözünme hızı (mgr/cm ⁻² /h)
0	0.04
9.6	1.03
20.9	2.36
60.1	7.62
99.5	12.62

Yüksek siyanür konsantrasyonlarında (> % 0.1 NaCN) çözünme hızı doğrudan oksijenin kısmi basıncıyla orantılıdır. Bu koşullar altında çözünme hızı aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$R = k_2 \times [O_2] \quad (16)$$

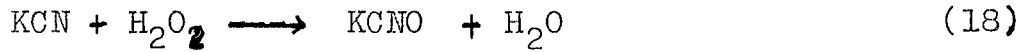
Oksijen basıncının artmasıyla hız, kesin olmamakla birlikte, artmaz. Düşük siyanür konsantrasyonlarında (< % 0.1 NaCN) ve yüksek oksijen basıncında, çözünme hızı yalnızca siyanür konsantrasyonuna bağlıdır. Literatürde sunulan verilerin sınanmasıyla elde edilen sonuç şudur: Çözeltideki oksijen konsantrasyonu ile siyanür iyon konsantrasyonu arasında çözünme hızını maksimum yapan oran 4.62 - 7.65 arasında değişmektedir.

3.3.3. Hidrojen peroksit

Siyanür çözeltiğinde Ag çözünmesi esnasında oluşan hidrojen peroksit aşağıdaki katalitik bozuşuma maruz kalabilir.



Bu, ya metal yüzeyinde heterojen olarak ya da çözeltide bulunan iyonlar nedeniyle homojen olarak meydana gelir. Boonstra (1943) ; Lund(1951), oksijen içermeyen ancak , hidrojen peroksitin bulunduğu siyanür çözeltilerinde deneyler yapmışlar ve çözünmenin çok yavaş olduğunu saptamışlardır. Küçük miktarlarda (3.5×10^{-4} mol/l) hidrojen peroksit ilavesi çözünme hızını etkilememektedir. Kameda (1949), 0.6×10^{-2} - 0.9×10^{-2} mol/l hidrojen peroksit ilavesi altının çözünmesini hızlandırmakta, fakat 1.2×10^{-2} mol/l ' den fazla ilaveler çözünmeyi pratik olarak durdurmaktadır.



Daha fazla ilaveler denklem(18) gereği, potasyum siyanat' ın potasyum karbonat' a hidrolizine neden olmaktadır.

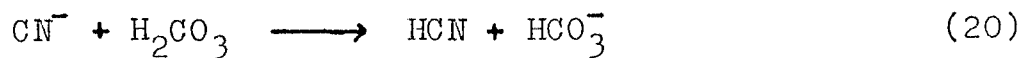
3.3.4. pH

Esasen, aşağıdaki tepkimeler gereği siyanür çözeltilerinin alkalitesi korunmalıdır.

1- Siyanür iyonlarının hidrolizini engellemek için :



2- Siyanürün atmosferik CO_2 tarafından bozuşumunu engellemek için



Her iki tepkime de HCN serbestleşmiştir ve gümüş üzerine çözücü bir etkiye sahip değildir. Siyanür için de alkalitenin fonksiyonu aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- 1- Hidrolizle siyanür kaybının önlenmesi,
- 2- Hava içindeki karbondioksit etkisiyle siyanür kaybının önlenmesi,
- 3- Cevherin siyanür devresinden önce, bikarbonatlarının bozuşumu için,
- 4- Demir tuzları gibi asidik bileşiklerin nötralizasyonu için (siyanür devresinden önce),

- 5- Siyanür çözeltilerindeki cevherde bulunan değişik minerallerin bozulmasını sonucu oluşan asidik bileşiklerin nötralizasyonu,
- 6- Siyanürlenmiş cevherden ayrılarak temiz çözelti elde etmek için ince cevher parçalarının çökelmesine yardımcı olmak,
- 7- Yüksek alkalitede çok kolay bozulan tellürürler gibi minerallerin işlenmesinde üretim kolaylığı.

Siyanür çözeltilerinde alkaliteyi sağlamak için kullanılan kireç yerine diğer alkaliler (örneğin Na_2CO_3) kullanılabilir. Bir altın diskin % 0.1 'lik NaCN çözeltisinde çözündürülmesi esnasında, alkalite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile sağlandığında: pH 11.0' a yakın değerlerde çözünme hızının hızlı bir şekilde azaldığı ve çözünmenin, pH 12.2 değerinde pratik olarak ihmal edilebilir değerde olduğu gözlenmiştir. Aynı şartlarda, pH 12.2 deki deneyde NaOH etkisi çok az gözlenmekte olup, çözünme hızı pH 12.5' e kadar yavaşlamakta ve pH 13.4' e kadar olan her değerde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren çözeltiden daha hızlı olmaktadır. Ca^{++} iyonlarının etkisi, farklı kalsiyum tuzları kullanılarak araştırılmış ancak çözünmeye etkisi gözlenememiştir.

3.3.5. Tane boyutu ve karıştırma hızı

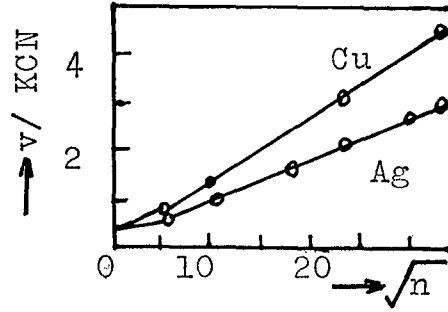
Barsky, et al(1934), $3.25 \text{ mg/cm}^2/\text{h}$ olan altın parçasının çözünmesinin maksimum olduğunu saptamışlardır. Hesap yoluyla bu saatte $3.36 \times 10^{-3} \text{ mm}$ kalınlığı azaltmaya eşittir. Böylece 0.044 mm kalınlıktaki bir altın parçası 13 saatte, 0.149 mm kalınlıktaki 44 saatte çözünür. Altınla aynı kalınlıktaki gümüş iki kat daha uzun sürede çözünür. Tesis bazında çözünme, aşağıdaki faktörlerden etkilenir :

- Gümüşün beraberindeki mineraller,
- Gümüş üzerinde kaplama,
- Siyanür çözeltisinin etkinliği.

Hemen her heterojen tepkimede olduğu gibi, gümüşün çözünme hızı doğrudan yüzey alanı ile dolayısıyla tane

boyutu ile orantılıdır. Kameda(1949), bir gümüş parçasının boyutu ile çözünme süresi arasında doğrusal bir ilişki olduğunu saptamıştır. Lund(1951), bir plaka şekilli gümüşün yüzey alanı ile çözünme hızı sabiti arasında doğrusal bir ilişki bulmuştur.

Siyanür liçi esnasında karıştırma hızının artırılmasıyla çözünme hızının gümüş için artacağı bildirilmiştir. Bakır ve gümüşün çözünme hızı, çözelti içinde dönen bu iki metalin diskinin hızının karekökü ile lineer olarak artar (şekil 3.4.).



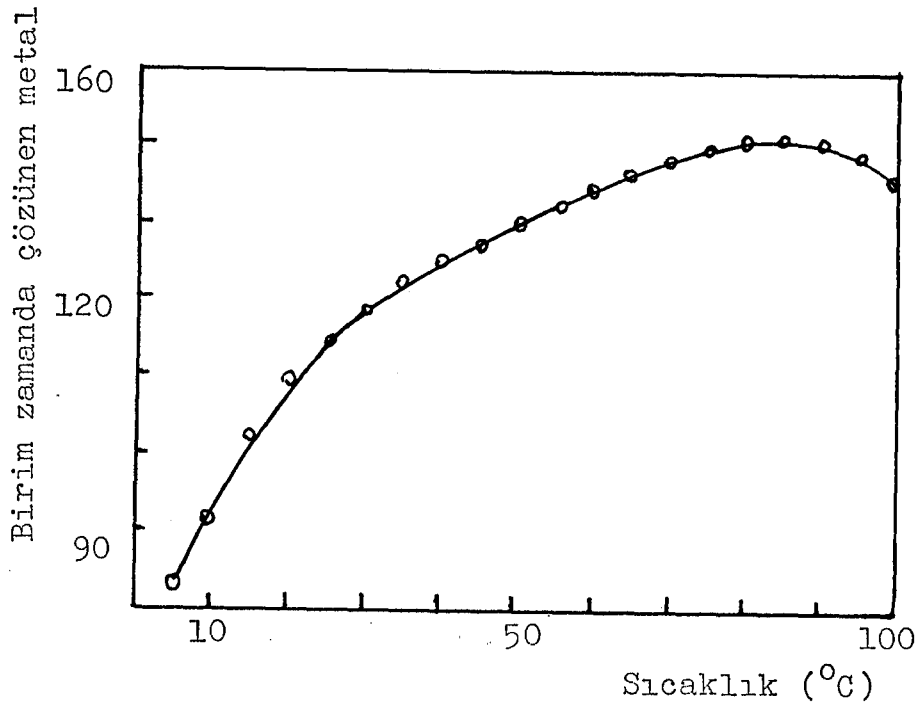
Şekil 3.4. Bakır ve gümüş çözünme hızlarının karıştırma hızına bağımlılığı

3.3.6. Sıcaklık

Siyanür çözeltilerine ısıtma uygulandığında, çözünme hızını iki karşıt faktör etkiler. Sıcaklığın artması çözeltinin aktivitesini artırır böylece, gümüşün çözünme hızı artar. Aynı zamanda, çözeltideki oksijen miktarı azalır çünkü, sıcaklığın artmasıyla gazların çözünürlüğü azalır. Bu durumda, eğer cevher göreceli olarak daha az nabit gümüş içerirse sıcaklığın etkisi daha olumlu olacaktır.

Jullian, et al (1903), 0 - 100 °C arasında % 0.25 KCN içeren çözeltide gümüş çözünebilirliğini araştırdılar. Onlar, gümüşün çözünme hızının maksimum 85 °C' a

kadar arttığını bununla birlikte, bu sıcaklıktaki çözeltinin oksijen içeriğinin 25 °C 'deki yarısı olduğunu saptamışlardır.



Şekil 3.5. % 0.25 KCN çözeltisinde gümüş(altın) çözünme hızına sıcaklığın etkisi

Pratikte, sıcak çözeltilerin kullanılmasının bir çok dezavantajları vardır. Bunlar arasında, cevher ve çözeltinin ısıtma maliyeti, sıcaklıktan dolayı siyanürün bozuşu, bakır ve demir sülfürler gibicevher içindeki siyanitlerle tepkimenin hızlanması nedeniyle siyanür sarfiyatının artması sayılabilir.

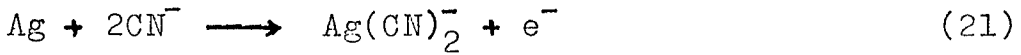
3.3.7. Yabancı iyonların etkisi

Karakteristik olarak bazı mineraller gümüşle beraber bulunur ve bunların en önemlileri ; altın, pirit, galen, çinkoblend, arsenopirit, sitibnit, pirotit ve kalkopirittir. Karbonatlı mineraller de bazı gümüş mineralleri ile birlikte bulunabilir. En yaygın gang mineralleri kuvars, feldspat, mika, garnet ve kalsittir. Cevher içindeki kar-

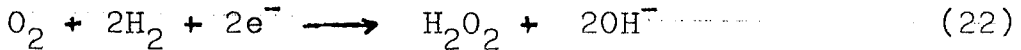
bonlu malzemeler (grafit gibi), siyanür liçinde gümüş siyanür kompleksini adsorbladıkları için önemli bir sorun oluştururlar.

Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ve SO_4^- gibi bazı iyonlar siyanür çözeltisinde gümüş çözünme hızını etkilemez. Bu iyonlar geciktirme ya da hızlandırma etkisine sahip değildirler. Kurşun(II) iyonları ya hızlandırma ya da geciktirme etkisine sahiptir. Bu, çözeltideki konsantrasyonunu bağlıdır. Bu yabancı iyonların siyanür liçi üzerindeki etkisinin saptanması, çözünme süreci için oluşturulan iki benzer tepkimeden dolayı oldukça güçtür.

1-Argento-siyanür iyonu oluşturan oksidasyon reaksiyonu, yani :



11- Oksijen redüksiyonu, yani:



Bu tepkimelerin yabancı iyonlardan etkilendiğini söylemek genellikle zordur ve literatürde çoğu çelişkili ifadeler yer almaktadır. Bu probleme diğer bir yaklaşımda, anodik ve katodik tepkime üzerine ayrı ayrı yabancı iyonların etkisinin araştırılmasıdır. Bu, iki ayrı deneyde gümüş elektrodun potansiyel-akım yoğunluğu karakteristiklerindeki değişimin saptanması çalışmaları ile başarılabilir.

1- Gümüş elektrot + $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ + CN^- + yabancı iyonlar
Oksijen sistemden hariç tutulur.

11- Gümüş elektrot + O_2 + H_2O + yabancı iyonlar.
Siyanür sistemden hariç tutulur.

3.3.7.1. Hızlandırma etkisi

Haden(1938), küçük miktarlardaki Pb ve Hg tuzlarının çözünmeyi hızlandığını saptamıştır. Fink, et al(1950), daha sonra bizmut ve talyum tuzlarının da çözünmeyi hızlandığını bildirmektedirler. Siyanür çözeltiğinde elektrot potansiyeli hesaplamalarından, gümüş ve altının yalnız bu dört metal iyonu ile yer değiştirdiği sonucuna varan araştırmacılar, bu metallerin varlığında hızlı çö-

zünmenin, yerdeğiştirmekten dolayı oluşan alaşım yapabilme özelliği nedeniyle altın veya gümüş yüzeyindeki alteras - yondan dolayı olduğunu saptamışlardır.

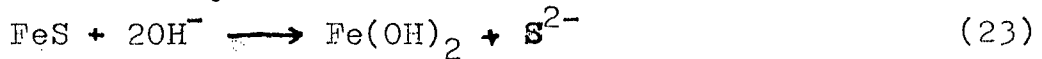
Çözünme difüzyon kontrollu bir süreç olduğu için, metal yüzeyindeki bir değişme reaktiflerin metalik yüzeye difüze oldukları sınır tabaka kalınlığında bir azalmaya yol açabilir. Bilindiği gibi, adsorbsiyon katının yüzey karakterine bağlıdır.

Siyanür çözeltilerine kurşun tuzları ilavesinde, sülfürlerin olumsuz etkisini elimine etmek amaçlanır. Aşırı miktarda ilaveler ise gümüşün çözünme hızının azalmasına neden olur.

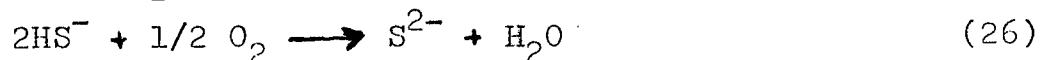
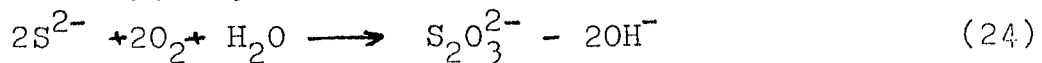
3.3.7.2 Geciktirme etkisi

Fe^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} ve Ba^{2+} gibi metalik katyonların çözelti içinde bulunması geciktirici bir etkiye sahiptir. Ancak, kalsiyum ve baryum iyonları yalnızca yüksek alkalite değerlerinde bu etkiye sahiptirler. Geciktirme etkisi aşağıdaki bir ya da daha çok tepkimeye göre oluşabilir.

- a) Çözeltideki oksijenin harcanması: Gümüşün çözünmesi için oksijen gerektiğinden dolayı siyanür çözeltilerindeki tepkimeler esnasında oksijen yokluğu çözünme hızında bir azalmaya yol açar. Örneğin, Pirit'ten alkali ortamda sülfid ve $Fe(II)$ hidroksit oluşur.

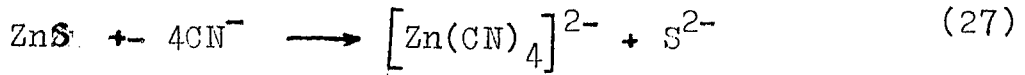


Oksijen varlığında, $Fe(II)$ hidroksit kolayca oksitlenerek $Fe(III)$ hidroksit oluşturur. Sülfid iyonları kısmen tiosülfat ve polisülfid'e oksitlenir.

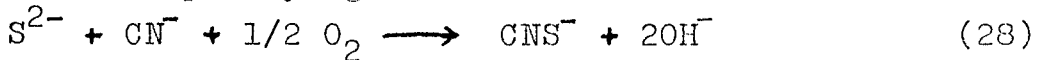


Serbest siyanürün aşırı tüketiminin nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

- b) Siyanür kompleks oluşumu : Gümüş cevheri içinde bulunan bazı bakır, çinko ve demir mineralleri siyanür çözeltilerinde çözünür ve siyanür kaybına neden olur, yani;

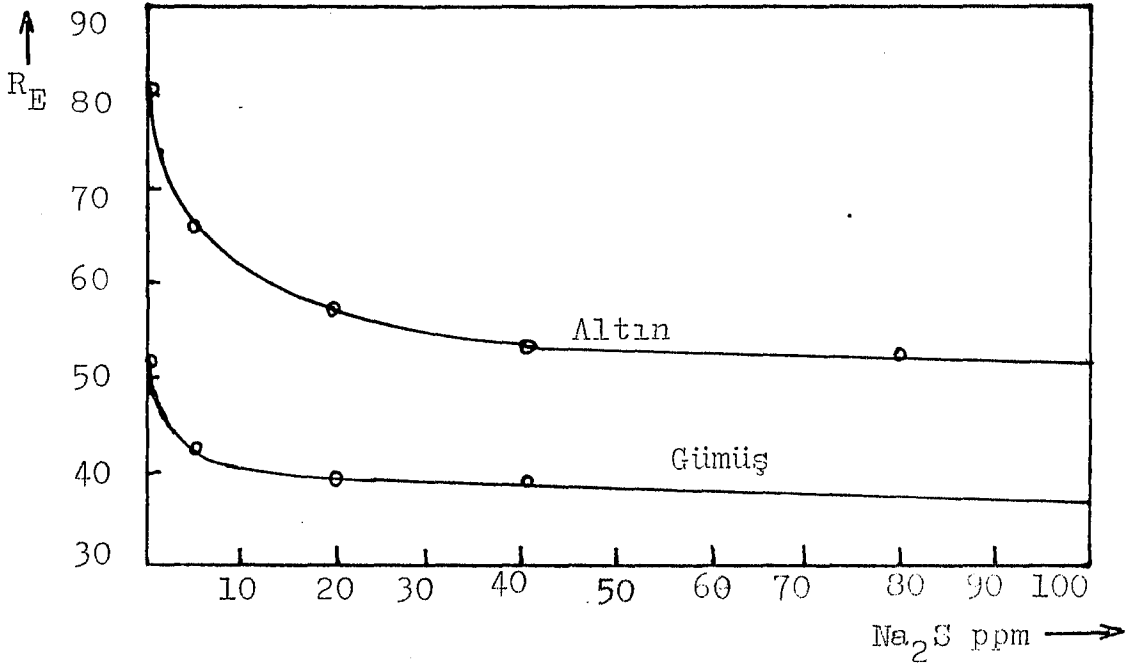


- c) Tiyosiyanat oluşumu : Cevher sülfür mineralleri içerdiğinde, serbestleşen sülfür iyonları, gümüşe etkimeyen tiyosiyanat iyonu oluşumu için O_2 ve CN^- ile tepkimeye girer.



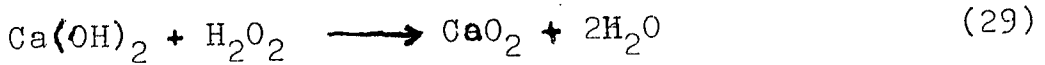
Bunlardan başka, siyanür için güçlü adsorblayıcı özelliği olan aluminasilikatlar ve demir hidroksitler de aşırı tüketime neden olabilmektedir.

- d) Metal yüzeyinde film oluşumu: Siyanür çözeltilerinde olabildiğince küçük (0.5 ppm) sülfür iyonları çözünmeyi geciktirmektedir. Bunun nedeninin gümüş yüzeyi üzerinde argentosülfid filmi oluşması olarak kabul edilmektedir. Kudry, et al(1954) oksijen içermeyen KCN çözeltilisinde gümüşün elektrot potansiyeli üzerinde sülfür iyonunun etkisini kantitatif olarak çalışmışlardır. Buna ilaveten, ayrı bir deneyde oksijen varlığının etkisini de araştırmışlardır. Yaptıkları ilk deneyde çok küçük bir değişim gözlemelerine rağmen, ikince deneyde potansiyelin fazlaca etkilendiğini saptamışlardır. Onlar, küçük bir miktar sülfürür anodik tepkimeyi etkilemediğini, oksijenin katodik redüksiyona doğru gümüş yüzeyini bozduğunu belirtmektedirler. Böylece, metal yüzeyi üzerinde bir film oluştuğu kanısına varmışlardır. Sülfür iyonlarının çözünme hızına olumsuz etkisi şekil 3.6' da verildiği gibi Na_2S ile denenmiş ve altın ve gümüş için benzer olumsuz etki gösterdiği saptanmıştır.

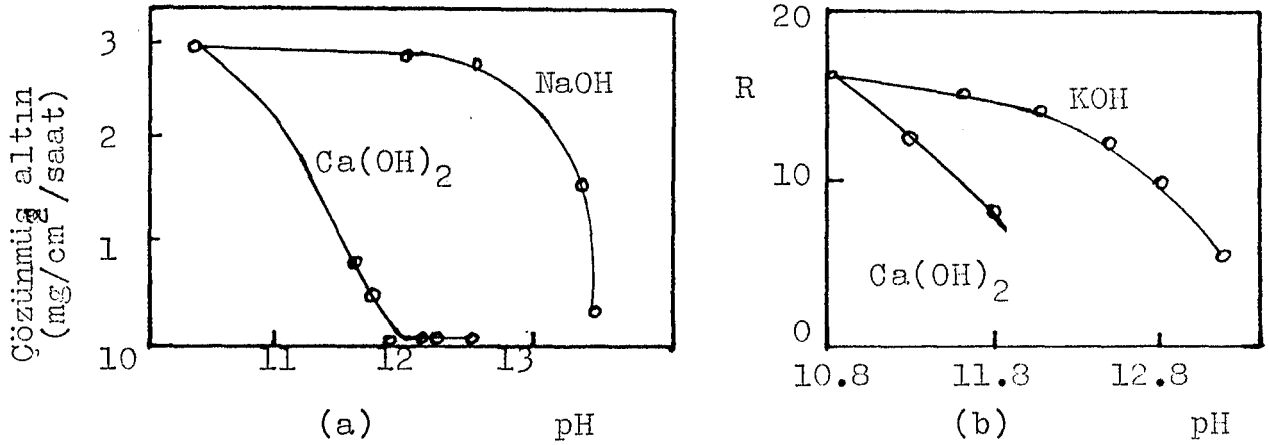


Şekil 3.6. % 0.25 KCN çözeltisindeki Na₂S' ün altın ve gümüş çözünme hızına etkisi

Kalsiyum iyonunun gümüş çözünmesi üzerine etkisi yoktur. Bununla birlikte, pH 11.5'ta çözünme hızını azalttığı bildirilmektedir. Aynı pH'ta diğerleri ile sağlanan alkaliye ile yapılan deneylerle karşılaştırıldığında altın ve gümüşün çözünme hızında gözlenebilir bir azalma görülür. Kameda(1949), metal yüzeyinde kalsiyum peroksit oluşumunun siyanürle tepkimeyi engellemesinin çözünme hızını azaltacağını ileri sürmüştür. Kalsiyum peroksitin çözeltide biriken hidrojen peroksit ile kirecin tepkimesi ile oluşacağı düşünülebilir. Buna göre ;



Thompson (1947), Pb(II) iyonlarının geciktirme etkisinin metal yüzeyinde yataklanmış Pb(CN)₂ filminden kaynaklandığını ileri sürmektedir. Ancak bu sav, henüz kanıtlanmamıştır.



Şekil 3.7 Yüksek pH değerlerinde kalsiyum iyonlarının a) altın, b) gümüş, çözünme hızına etkisi

4. SİYANÜR LİÇİ MEKANİZMASI

Daha önceki açıklamalar baz alındığında, çözünme sürecinin Nernst sınır tabakasının bir yanından öbür yanına her iki iyonun (çözülmüş oksijen ve siyanür) difüzyonuyla kontrol edilen bir heterojen tepkime olduğu sonucuna varılabilir. Böyle bir sonuca varış, bu tip süreçleri karakterize eden üç deneysel gerçekler göz önüne alındığında oluşmaktadır.

I- Çözünme hızı, sıvı faz' la temas halindeki metalin yüzeyine bağlıdır.

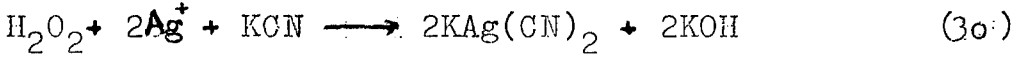
II- Çözünme hızı karıştırma hızına bağlıdır.

III- Hız, yalnızca 2- 5 kcal/mol aktivasyon enerjisi gerektiren süreç sıcaklığın artmasıyla sadece biraz etkilenmektedir.

Gümüş çözünme tepkimesi denkleminin oluşturulmasında aşağıdaki deneysel veriler esas alınmıştır.

- Her çözünen metal eşdeğer gramı için iki mol siyanür harcanmaktadır (Özel hazırlanmış deneylerde).
- Her çözülmüş metalin iki eşdeğer gramı için bir mol oksijen harcanmaktadır.

- c) Altın ve gümüş çözünmesi esnasında hidrojen peroksit oluşur ve çözülmüş her metal eşdeğer gramı için bir mol hidrojen peroksit üretilmektedir.¹
- d) Oksijen içermeyen KCN çözeltilisine hidrojen peroksit ilavesi ile yapılan deneyler, çözünmenin çok yavaş olduğunu göstermiştir. Böylece tepkime;

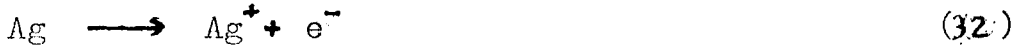


çok yavaş gerçekleşen redüksiyon ;

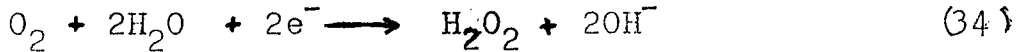


tepkimesi gereği oluşur.¹

Çözünme tepkimesi, oksijenin metalik yüzeyin bir bölümünde elektronları üzerine aldığı (katodik zon) diğer bölümünde ise (anodik zon) elektronları verdiği bir korozyon sürecidir (Şekil 4.1.).¹ İki benzer tepkime oluşur: bunlardan ilki, argentosiyanyür kompleksinin oluştuğu oksidasyon tepkimesi yani ;



ve ikinci olarak metalik yüzey üzerine oksijen redüksiyonu



Fick kanununa göre,

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} \cdot A_1 \cdot \left\{ [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_i \right\} \quad (35)$$

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} \cdot A_2 \cdot \left\{ [\text{CN}^-] - [\text{CN}^-]_i \right\} \quad (36)$$

Eğer, metal ara yüzeyindeki kimyasal tepkimelerin durağan tabakadan difüze olan O_2 ve CN^- iyonları hızları ile karşılaştırıldığında çok hızlı olduğunu varsayarsak, bu iyonlar metal yüzeyine ulaştığında hemen harcanabileceklerdir, yani ;

$$[\text{O}_2]_i = 0 \quad \text{ve} \quad [\text{CN}^-]_i = 0$$

Bu yüzden ,

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} \cdot A_1 \cdot [O_2] \quad (37)$$

$$\frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\delta} \cdot A_2 \cdot [CN^-] \quad (38)$$

Bu durumda metal çözünme hızı, oksijen harcamasının iki katı ve siyanür harcamasının yarısına eşit olur. Bu iki hız birbirine eşitlenecek olursa ;

$$\frac{D_{O_2}}{\delta} \cdot 2A_1 \cdot [O_2] = \frac{D_{CN^-}}{\delta} \cdot 1/2 \cdot A_2 \cdot [CN^-] \quad (39)$$

Buradan,

$$\frac{A_1}{A_2} = 1/2 \frac{D_{CN^-}}{D_{O_2}} \cdot \frac{[CN^-]}{[O_2]} \quad (40)$$

Eğer A, çözelti ile temas halindeki metal plakasının toplam yüzey alanı ise ,

$$A = A_1 + A_2 \quad (41)$$

Buradan hız ;

$$R = \frac{2A D_{CN^-} \cdot D_{O_2} \cdot [CN^-][O_2]}{\delta \{ D_{CN^-} \cdot [CN^-] + 4 D_{O_2} \cdot [O_2] \}} \quad (42)$$

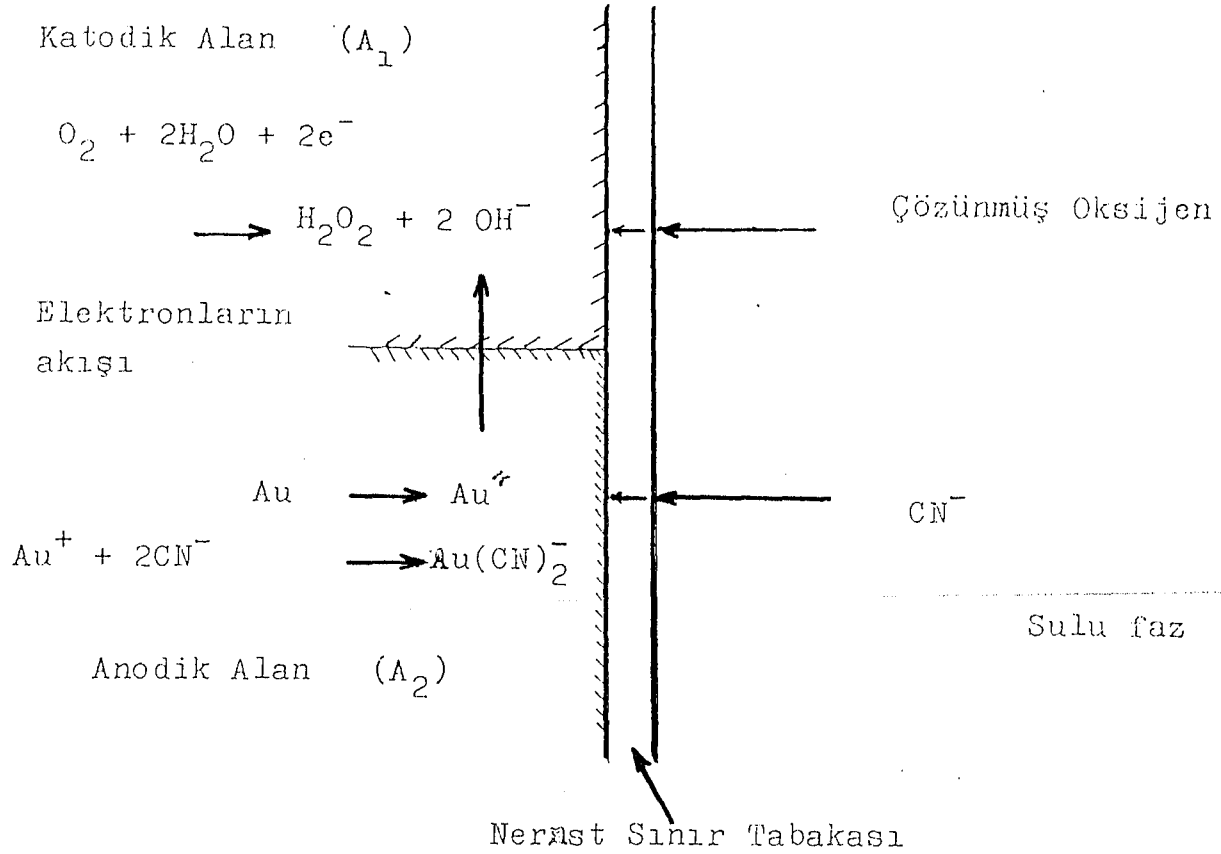
Bu eşitlik düşük siyanür konsantrasyonlarında diğer terimlerin ihmal edilmesiyle şu şekilde basitleştirilebilir:

$$R = \frac{A D_{CN^-}}{\delta} \cdot [CN^-] \quad (43)$$

$$= k_L [CN^-] \quad (44)$$

Düşük siyanür konsantrasyonlarında çözünme hızını etkileyen faktör yalnızca siyanür konsantrasyonudur. Benzer şekilde, yüksek siyanür konsantrasyonlarında çözünme hızını etkileyen faktör ise, oksijen konsantrasyonudur.

Bu nedenle, oksijenle ilgili olarak hız formülü, aşağıdaki (45). formül gibi elde edilir.



Şekil 4.1. Siyanür çözeltilerinde gümüş ya da altının çözünmesinin şematik temsili

$$R = 2 \frac{A D_{O_2}}{S} \cdot [O_2] \quad (45)$$

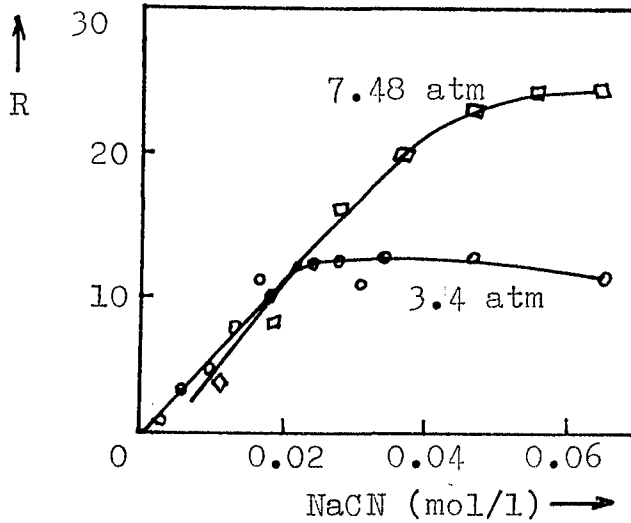
İki hız birbirine eşitlenecek olursa ;

$$1/2 \frac{A D_{CN^-}}{S} \cdot [CN^-] = 2 \frac{A D_{O_2}}{S} \cdot [O_2] \quad (46)$$

$$D_{CN^-} \cdot [CN^-] = 4 D_{O_2} \cdot [O_2] \quad (47)$$

Buradan

$$R = \frac{\sqrt{D_{O_2} D_{CN^-}}}{2 S} \cdot A [O_2]^{1/2} \cdot [CN^-]^{1/2} \quad (48)$$



Şekil 4.2. 24 °C. de siyanür konsantrasyonunun ve oksijen basıncının gümüş çözünme hızına etkisi

Şekil 4.2. ve yukarıda verilen hız formülünden(48) çözünme hızının değişimi siyanür ve oksijen konsantrasyonlarının her ikisine de bağlıdır. Ancak, çözünme hızının bu bağımlılığı ya birinin ya da diğerinin konsantrasyonuna bağlıdır. Her iki iyonun konsantrasyonu aynı zamanda çözünme hızını etkilemez. Herhangi birinin doygunluğu durumunda (O_2 için 8.2 mg/l) diğerinin konsantrasyonunun değeri çözünme hızında etkin olur. Daha önce verilen eşitliklerden :

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = \frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} \times 4 \quad (49)$$

yazılabilir. Ayrıca, $D_{O_2} / D_{CN^-} = 1.5$ ortalama değeri aşağıdaki çizelge 4.1. ' den hesaplanmıştır. Buradan,

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = 6 \quad (50)$$

elde edilir. Buna göre sınır tabaka kalınlığı :

$$\delta = \frac{10.1 \times 10^{-5} [CN^-] [O_2]}{v \{ 1.83 [CN^-] + 11.04 [O_2] \}} \quad (51)$$

ifadesinden yararlanılarak hesaplanabilir.

Çizelge 4.1. Farklı sıcaklıklarda yaklaşık olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları

Sıcaklık (°C)	KCN (%)	D_{KCN} (cm^2/s)	D_{O_2} (cm^2/s)	D_{O_2}/D_{KCN}	Araştırmacı
18	—	1.72×10^{-5}	2.54×10^{-5}	1.48	White
25	0.03	2.01×10^{-5}	3.54×10^{-5}	1,76	Kameda
27	0.0175	1.75×10^{-5}	2.20×10^{-5}	1.26	Kudryk, et al
Ortalama		1.83×10^{-5}	2.76×10^{-5}	1.50	

Aşağıdaki çizelge 4.2. ' de değişik araştırmacılar tarafından yapılmış deneylerin verilerinden yararlanılarak hesaplanmış sınır tabaka kalınlığı değerleri görülmektedir. Buradan, sınır tabaka kalınlığının 2×10^{-3} ile 9×10^{-3} cm değiştiği ve dolayısıyla sürecin difüzyon kontrollü bir süreç olduğu anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.2. Eşitlik (51)' e göre hesaplanmış sınır tabaka kalınlıkları

Çözünme hızı		CN^-		P_{O_2}	O_2	δ
$\frac{mg}{cm^2 h}$	$\frac{eş.gram}{cm^2 s}$	%	mol/ml	Atm	mol/ml	cm
1.5	3.87×10^{-9}	0.25NaCN	51×10^{-6}	0.21	0.27×10^{-6}	3.7×10^{-3}
5.0	12.8×10^{-9}	—	10×10^{-6}	3.40	4.35×10^{-6}	5.1×10^{-3}
—	26×10^{-9}	—	15×10^{-6}	1.00	1.28×10^{-6}	1.8×10^{-3}
3.0	4.22×10^{-9}	0.25NaCN	51×10^{-6}	0.21	0.27×10^{-6}	3.4×10^{-3}
1.75	4.94×10^{-9}	0.03KCN	4.6×10^{-6}	0,21	0.27×10^{-6}	2.2×10^{-3}
1.0	1.4×10^{-9}	0.1 KCN	15×10^{-6}	0.21	0.27×10^{-6}	9.7×10^{-3}

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Cevherin Tanımı

Siyanür liçi yapılacak cevher örneği, ETİBANK 100.

Yıl Madeni Müessesesinde bulunan acil stok sahasından temsili olarak alınmıştır. Aşağıdaki Çizelge 5.1.'de müessesenin işletmelerine esas olan beş farklı cevher tipinin toplam rezerv içindeki % dağılımı, miktarı ve tenör değerleri görülmekte olup, bu beş cevher belirli oranlarda karıştırılarak ortalama 190 - 250 gr/t tenör değeri sağlanmaya çalışılmaktadır.

Çizelge 5.1. Gümüşköy tesislerinde üretilen gümüş cevherlerinin dağılımları ve tenörleri

Cevher cinsi	Toplam rezerv içindeki mik.		Tenör gr/t
	%	Ton	
Limonit-Mangan	6.79	1328835	157.06
Dolomit	14.89	2901797	118.04
Altere tuf	15.03	2929146	112.48
Silisifiye tuf	48.18	9388092	190.84
Eski imayat pa.	15.11	2944941	361.50
TOPLAM	100.00	19486814	Ort:191.5

Alınan cevher örneğinin kimyasal analiz sonuçları aşağıdaki gibidir.

Çizelge 5.2. Gümüşköy cevherinin ortalama kimyasal bileşimi

Element veya bileşik	%	Element veya Bileşik	%
Pb	1.42	Ag (gr/t)	220
Zn	2.31	As	1.36
Cu	0.04	SiO ₂	44.22
BaSO ₄	20.74	Al ₂ O ₃	4.56
Fe	7.34	CaO	1.63
S	6.81	MgO	1.12
Sb	0.40	Ateşte kayıp	8.78

Ayrıca, bu çizelge 5.2 'deki elementlere ilaveten Cd, F, Sr gibi elementlerinde eser miktarda bulunduğu Krupp firmasının Etibank silver project' te bildirilmektedir.

Gümüş minerallerinin en önemlisi olan arjantit, yaygın olarak kuvars kristalleri arasındaki boşluklara dolurmakta olduğu saptanmıştır. Tetraedritler ise, nadiren sfaleritlerle birlikte görülmektedir. Saptanan diğer gümüş mineralleri, pirarjirit, Miarjirit, stefanit ve andorit'tir. Matrikste dağınık halde, Pb-Sb sülfotuzları ve galen ile kenetlenmeler gösteren tanelerin boyutlarının 0.005-0.100 mm arasında değiştiği bildirilmektedir (Yığıtçüden, 1987). Cevherin içerdiği mineraller ve yüzde oranları çizelge 5.3. te verilmiştir. Burada, süreç için önemli olan mineraller verilmiştir.

Çizelge 5.3. Gümüşköy cevherinin mineralojik bileşimi

Mineral	%
Pirit	3.67
Sfalerit	1.20
Arsenopirit	2.15
Kuvars-Silikat	53.13
Kalkopirit	0.08
Barit	20.75
Karbonatlar	6.85
Limonit	7.10
Simitsonit	2.50
Pb-Sb sülfotuzları	1.50

Gümüşköy cevheri, siyanür liçi esnasında problemler oluşturabilecek bir mineralojik yapıya sahiptir. Bunların en başında, siyanisitler (siyanür tüketen mineraller) ve oksijen tüketicilerle asit karakterli mineraller gelmektedir. Ayrıca, bu bileşim homojenlik arz etmediği için özellikle tesis bazında önemli problemler oluşturmaktadır. Bu durum şöyle izah edilebilir: Siyanisitlerin oranının artması belirlenen siyanür konsantrasyonunu korumakta; pulp pH' sını düşürücü minerallerin oranının artması da

"koruyucu alkalite" nin sağlanmasını zorlaştırıcı etki yapmaktadır. Bu iki durumda da hem kontrol daha güç olmakta hem de reaktif tüketimi artmaktadır.

Bu yapıdaki cevher örneği bir seri örnek azaltma işlemlerine tabi tutulduktan sonra ortalama bir'er kg.lık torbalarda stoklanmıştır.

5.2. Deney Prosedürü ve Yöntem Seçimi

Yapılan siyanür liçi deneyleri için tesiste uygulanan karıştırmalı liç baz alınmıştır. Literatürdeki karıştırmalı liç deney prosedürlerinin önerileri yanında, çalşıma konusu olan cevherin liçinde pH' nın ve CaO' in etkisinin ortaya çıkarılabilmesi amacıyla Etibank 100. Yıl gümüş tesislerinde uygulanan liç koşulları da göz önüne alınmıştır. Bu koşulların en önemlileri şöyle sıralanabilir :

Siyanür konsantrasyonu	:	1.50 gr/l
pH	:	10.5-11.0
Hava miktarı	:	1.5 l/dk
d ₈₀	:	0.074 mm
Liç süresi	:	48 saat
Katı oranı	:	% 30

Bu koşulların yanısıra, yapılan deneylerde sülfürlerin ölümsüz etkisinin giderilmesi amacıyla Pb(NO₃) ilave edilmiş ve karıştırma hızı 500 d/dk olarak alınmıştır. Deneyler esnasında, çözünmenin gelişiminin saptanabilmesi amacıyla çözünmeyi etkileyen iki önemli parametrenin değişimi (NaCN konsantrasyonu ve pH) saptanmış, ayrıca verim kontrolü de bu yolla daha sık yapılmıştır. 48 saat süren deneyin 1.,3.,6.,12.,24. ve 48. saatlerde verim için örnekler alınmış, ayrıca bu zamanlarda anılan değişimin belirlenebilmesi için serbest siyanür tayini ve pH ölçümü yapılmıştır. Bu ölçümler sonucu, hem siyanür harcamasının ne şekilde gerçekleştiği hem de çözünme ile pH' nın nasıl bir değişim gösterdiği hakkında veriler elde edilmiştir. Bu işlemler sonrası, pH ve serbest si-

yanür başlangıç değerlerine (NaCN : 1.5 gr/l, pH her deneyde farklı) getirilmiştir. Aşağıda, uygulanan deney koşulları verilmiştir.

NaCN konsantrasyonu	:	1.50 gr/l
Tane boyutu	:	% 80' i 0.074 mm
Katı oranı	:	% 30
pH	:	Değişken
Hava miktarı	:	15 ml/s
Sıcaklık	:	Oda sıcaklığı
Karıştırma hızı	:	500 d/dk
CaO(% 10'luk Ca(OH) ₂ çözelti halinde)	:	Değişken(pH'ya bağlı)
Süre	:	48 saat
Pb(NO ₃) ₂	:	0.5 gr/l

5.3 Ufalama ve Sınıflandırma

Gümüşköy tesisi için optimum tane boyutu olan d_{80}

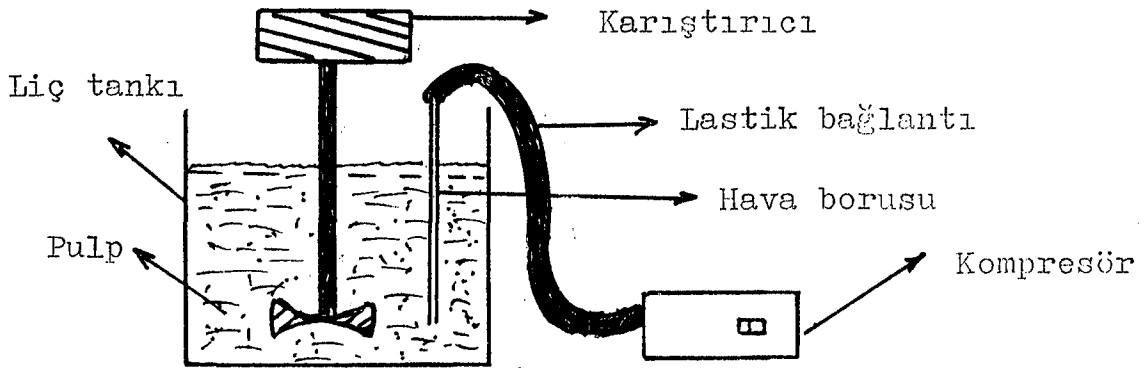
0.074 mm boyutunun elde edilebilmesi için laboratuvarında döndürme üniteli bilyalı tüp değirmen kullanılmıştır. Örnek azaltma işlemleri sonucunda -2 mm' ye indirgenen cevher örneği daha sonra bir seri kuru öğütme işlemlerine tabi tutulmuş ve d_{80} 0.074 mm olacak şekilde boyut dağılımı veren öğütme süresi saptanmıştır. Bu deneylerin sonuçları çizelge 5.4. ' te verilmiştir.

Çizelge 5.4. Farklı sürelerde kuru öğütme sonuçları

Tane boyutu (mm)	Öğütme Süresi (dk)		
	15	25	35
	Kümülatif elek altı (%)		
+ 2.8	—	—	—
-2.8 + 1.0	97.80	99.67	99.81
-1.0 + 0.3	91.77	98.26	99.22
-0.3 + 0.21	86.64	97.43	98.43
-0.21 + 0.15	81.91	95.61	97.64
-0.15 + 0.074	73.92	87.50	92.86
0.074	48.80	66.89	80.16

5.4. pH Optimizasyon Deneyleri

Değişen pH ile birlikte çözünme veriminin nasıl değiştiği ve en iyi verimin hangi pH değerinde elde edildiğini saptamak amacıyla, pH 9.00 ile 12.00 arasında 0.5 adımla değiştirilerek liç deneyleri yapılmıştır. Diğer koşullar, daha önce verildiği gibi olup, deney düzeneği olarak; hızı ayarlanabilir karıştırıcı ve hava sağlayıcı kompresör şekil 5.1.' de görüldüğü gibi düzenlenmiştir. Deneylerde 300 gram katı, 700 ml su + reaktif çözeltiler kullanılmıştır. CaO, % 10'luk çözeltisinden kullanılmıştır.



Şekil 5.1. Karıştırmalı liç deney düzeneği

Çizelge 5.5. pH 9.00' da yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	9.00	1.50	1.50	-
1	0,930	9,00	0.57	-	31.85
3	1.054	9.00	0.445	-	35.64
6	0.99	9.00	0.50	-	45.18
12	1.05	8.94	0.45	0.05	45.81
24	1.015	8.65	0.485	0.1	48.37
48	0.673	8.35	-	-	54.10

Çizelge 5.6 pH 9.50' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	9.50	1.50	2.40	-
1	0.980	9.50	0.520	-	28.57
3	1.018	9.24	0.482	0.25	41.66
6	1.131	9.50	0.369	-	50.71
12	0.980	9.28	0.520	0.20	51.90
24	0.944	9.34	0.556	0.09	54.28
48	1.015	8.85	-	-	66.66

Çizelge 5.7. pH 10'da yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim %Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	10.00	1.50	2.20	-
1	1.060	9.70	0.440	0.80	31.41
3	1.190	9.92	0.310	0.20	32.31
6	1.040	10.00	0.460	-	42.88
12	1.060	10.00	0.440	-	47.21
24	1.140	10.00	0.360	-	50.26
48	0.750	10.00	-	-	52.05

Çizelge 5.8. pH 10.50' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	10.50	1.50	2.50	-
1	0,970	10.00	0.53	0.70	37.66
3	1.115	10.50	0.385	-	40.53
6	1.030	10.50	0.470	-	42.21
12	1.137	10.50	0.363	-	44.14
24	0.940	10.41	0.560	0.10	54.33
48	1.120	9.48	-	-	60.03

Çizelge 5.9. pH 11.00' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

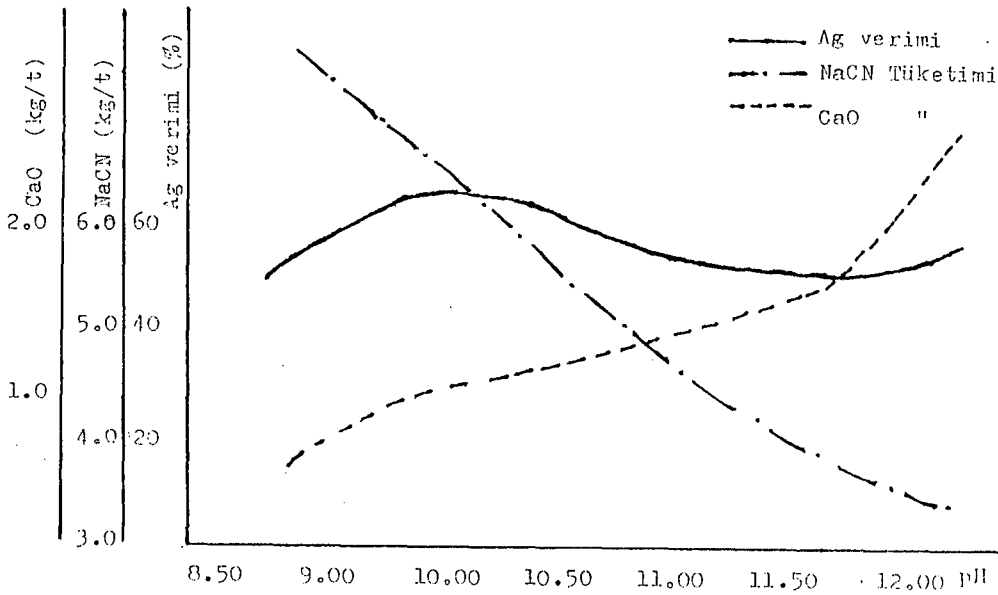
Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	11.00	1.50	3.20	-
1	1.372	10.81	0.128	0.30	28.47
3	1.254	11.00	0.246	-	34.01
6	0,823	11.00	0.677	-	41.13
12	0.980	11.00	0.520	-	43.50
24	1.370	11.00	0.130	-	50.94
48	1.373	-	-	-	53.79

Çizelge 5.10. pH 11.50' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO(ml)	
0	1.50	11.50	1.50	3.6	-
1	1.268	11.15	0.232	0.4	26.81
3	1.033	11.32	0.467	0.1	29.71
6	1.014	11.38	0.246	0.1	39.20
12	1.204	11.44	0.296	0.08	44.69
24	1.215	11.50	0.285	-	48.46
48	1.240	10.17	-	-	51.15

Çizelge 5.11. pH 12.00' de yapılan liç deneyi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO(ml)	
0	1.50	12.00	1.50	6.0	-
1	1.150	11.40	0.350	1.0	27.83
3	1.070	12.00	0.430	-	33.62
6	1.302	11.85	0.198	0.22	35.51
12	1.306	11.88	0.193	0.15	39.13
24	1.411	11.55	0.098	0.30	50.00
48	1.344	11.25	-	-	55.07



Şekil 5.2. pH optimizasyon deneylerinde elde edilen Ag verimi ve reaktif tüketimleri

Çizelge 5. 12. pH optimizasyon deneylerinin zamana ve pH' ya göre verim değişimi ve reaktif tüketimleri

Süre (saat) pH	Çözünen gümüş (%)						Tüketim (kg/t)	
	1	3	6	12	24	48	NaCN	CaO
9.00	31.82	35.64	45.18	45.81	48.37	54.10	7.67	0.55
9.50	28.57	41.66	50.71	51.90	54.28	66.66	6.34	0.98
10.00	31.41	32.31	42.18	47.21	50.26	52.05	6.44	1.07
10.50	37.66	40.53	42.21	44.14	54.33	60.03	6.32	1.10
11.00	28.47	34.01	41.13	43.50	50.94	53.79	4.26	1.16
11.50	26.81	29.71	39.20	44.69	48.46	51.15	4.22	1.46
12.00	27.83	33.62	35.51	39.13	50.00	55.07	3.29	2.56

5.5. Ön Hazırlamalı Karşılaştırma Deneyleri

Yukarıda verilen deney sonuçları çizelgelerinden de anlaşılabilir gibi, yapılan liç deneyleri esnasında belirli zamanlarda yapılan ölçümler sonucunda, pH' nin değişimi fonksiyonel değildir. Liçleme esnasında herhangi bir zamanda pH' nin ne kadar düşeceğini hesaplayabilmek ya da bir yaklaşımda bulunabilmek mümkün olmamıştır. Bunun önemli nedenlerinden biri doğaldır ki cevherin yapısıdır. Liç esnasında görülen bu pH düşüşünün (düzensiz düşüş göz önüne alınmamıştır) doğrudan cevherin bünyesindeki asidik karakterli minerallerin çözünmesi nedeni ile mi olduğu yoksa bu düşüşün, başka etkenlerden mi etkilendiği sorusunun cevabını bulabilmek amacıyla en yüksek verim elde edilen pH 9.50' de bir seri karşılaştırma deneyleri yapılmıştır. Bu amaca uygun olarak, pulp 48 saat süre ile NaCN ve CaO ilavesi yapılmadan sadece aynı katı oranında karıştırılmış ve daha sonra deney esnasında örnek alınarak ve alınmadan deneyler yapılmıştır. Bu son iki deneyi yapmanın bir diğer amacı da liç esnasında pulp' ın pH ve NaCN konsantrasyonunun başlangıç koşullarına getirilmesinin ve getirilmemesinin verim yönünden nasıl bir etki yapacağını belirlenmesi olmuştur. Ayrıca, CaO ilavesi yapılmadan doğal pH' da deney sırasında örnek alınmadan ve alınarak deneyler yapılmıştır. Karşılaştırma yapılabilmesi

amacıyla, doğal pH' da yapılan deneydeki NaCN tüketimi ve pH 9.50' deki CaO tüketimi değerleri baz alınarak ilave bir deney daha yapılmıştır. Burada amaç, deney öncesi karıştırmanın etkisinin daha açık olarak saptanması olmuştur(Ön karıştırmalı deneylerde karıştırma, liç deneylerinde kullanılan koşullarda yapılmıştır).

Çizelge 5.13. Deney esnasında örnek alımı yapılmamış ön karıştırmalı deney sonuçları ve reaktif tüketimleri

pH	Çözünen Ag (%)	Reaktif tüketimi	
		NaCN(kg/t)	CaO(kg/t)
Doğal(8.57)	56.83	2.950	-
9.50	51.85	3.56	0.54

Bu sonuçlardan sonra, deney öncesi 48 saat karıştırma yapılmış cevher örneği pH 9.50' de örnek alımı yapılarak liçlemeye tabi tutulmuştur.

Çizelge 5.14. Deney öncesi 48 saat karıştırılmış cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO(ml)	
0	1.50	9.50	1.50	1.60	-
1	0.823	9.48	0.680	-	33.06
3	1.372	9.50	0.130	-	44.32
6	1.215	9.66	0.290	-	48.37
12	1.333	9.48	0.167	-	55.74
24	1.215	9.25	0.290	0.06	62.22
48	1.330	9.34	-	-	66.11

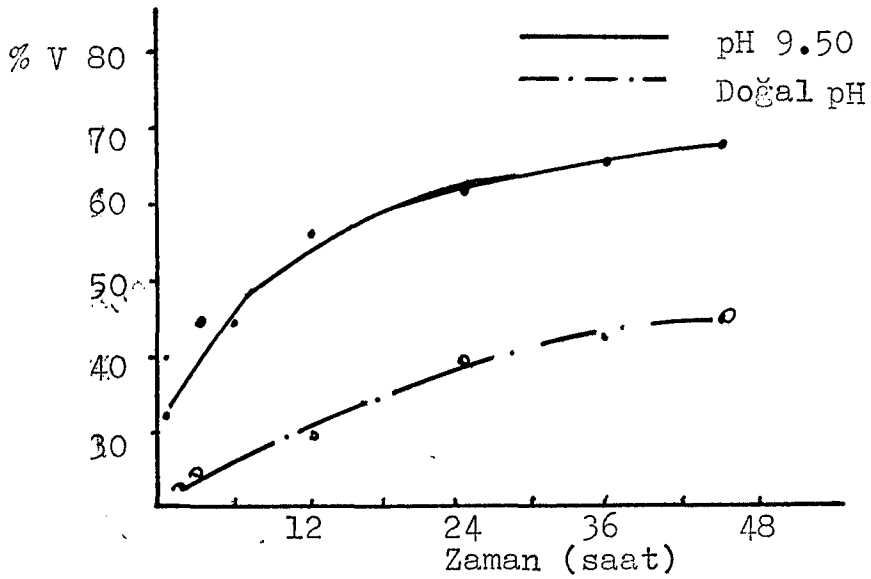
Çizelge 5.14.'te verilen deneyin sonucu ile pH optimizasyon deneylerinde pH 9.50' de yapılan deneyin sonucunda elde edilen verim yaklaşık birbirine eşittir. Buradan, ön karıştırmanın verime etkisinin olmadığı ortaya konulmuştur. Bu deneyin sonucunda NaCN tüketimi 5.76 kg/t, CaO tüketiminin 0.56 kg/t olduğu saptanmıştır. pH optimizasyonu çalışmalarında yapılan pH 9.50 deneyindeki reaktif

tüketimi göz önüne alındığında (Çizelge 5.6. ve 5.12.) bu sonuncu deneyin daha az reaktif tüketimi ile eşdeğer oranda verim sağlayacağı saptanmıştır. Sürekli çalışan bir sistemde böyle bir reaktif kazancının; 48 saatlik bir karıştırma ile harcanan enerji ve diğer girdileri karşılıyıp karşılamayacağı ekonomiklik ve işçilik yönünden yapılacak araştırma sonucu ortaya konulabilecektir.

Çizelge 5.15. Doğal pH' da kireç ilave edilmeden yapılan liç deneyi esnasında NaCN, ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO(ml)	
0	1.50	8.54	1.50	-	-
1	1.21	8.14	0.29	-	22.34
3	1.41	8.25	0.09	-	24.72
6	1.20	8.36	0.30	-	26.10
12	1.33	8.72	0.17	-	29.66
24	1.31	8.80	0.19	-	39.55
48	1.33	8.69	-	-	44.49

Çizelge 5.15.' de sonuçları verilen deneyde, NaCN tüketimi 2.426 kg/t olarak hesaplanmıştır. 48 saat sonundaki verim oldukça düşük olduğu için bu deneyin verilerinden yola çıkarak yeni bir deney yapma gereği duyulmamıştır. Ancak, yine doğal pH' da yapılan ve deney öncesi karıştırılan cevherin liçinde siyanür tüketimi ve aynı işlem sonrası pH 9.50' de yapılan deneyin kireç tüketimi baz alınarak yapılan deney sonucunda gümüş verimi % 44.17 olarak saptanmıştır. Bu verim düşüklüğünün nedeni, 0.54 kg/t CaO tüketiminde 5.76kg/t olması gereken NaCN tüketiminin 2.950 kg/t olarak sınırlandırılmasının bir sonucu olduğuna karar verilmiştir. Ayrıca, doğal pH' da yapılan bu deneylerin ön karıştırmalı olan ilkinde 48 saat sonundaki pH 9.49, ikincisinde ise 8.69 dur. Buradan, ön karıştırma işleminin koruyucu alkaliteye olan olumlu etkisi de açıkça görülmektedir.



Şekil 5.3. Ön karıştırmalı deneylerde zamana bağlı olarak gümüş veriminin pH ile ilişkisi

5.6. Kavurma Deneyleri

Hidrometalurjik süreçlerde kavurma, özellikle çözünmesi zor olan minerallerin kolay çözünmelerini (bazı gang minerallerinin ise çözünmez bileşiklere dönüşmesi) veya cevherde bulunan bazı mineral ve bileşenlere oranla selektif olarak çözünmelerini sağlamak amacıyla uygulanan ısı bir dönüştürme işlemidir. Bu işlem genellikle, minerali havanın oksijeni ile oksit veya sülfat bileşenlerine dönüştürülerek gerçekleştirilir. Ayrıca, klorürleme, redüksiyon ve kalsinasyon amacıyla da kavurma yapılabilir. Kavurma işlemi daha çok, sülfürlü minerallerin kükürtlerini yakıp, onları oksik hale getirmekte kullanılmaktadır. Bu işlem mutlaka kavrulacak mineralin tutuşma sıcaklığında yapılması gerekmektedir (Akdağ, 1986). Ancak, bu çalışmaya konu olan cevher içerisindeki tutuşma sıcaklıkları 290°C (Sb_2S_3) ile 605°C (Ag_2S)'ye kadar değişen bir çok sülfür minerali söz konusudur. Ayrıca, bu anılan metal sülfürlerin siyanür liçinde hem katyonlarının hem de anyonlarının etkileri söz konusudur. Bu yüzden, optimum bir kavurma sıcaklığı elde edebilmek için bir seri deney yapılmıştır. Bu amaçla, cevher örneği 200°C ile 650°C arasında kavurma iş-

lemine tabi tutulmuştur. Örnekler, kül fırınında belirlenen kavurma sıcaklığında iki saat süreyle kavrulmuştur. Bu deneyler de belirlenen deney koşulları altında gerçekleştirilmiş ve deneyler sırasında örnekler alınıp bağlan-gıç koşulları tekrar sağlanmıştır. Bütün kavurma deneyle-ri pH 9.50' de yapılmıştır.

Çizelge 5.16. 200°C' de kavrulan cevherin liçi es-nasında NaCN, pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	9.50	1.50	0.8	-
1	1.25	9.55	0.25	-	31.81
3	1.45	9.50	0.05	-	44.52
6	1.05	9.50	0.45	-	53.01
12	1.37	9.52	0.13	-	65.04
24	1.41	9.58	0.09	-	68.15
48	1.39	9.60	-	-	76.35

Çizelge 5.17. 250°C' de kavrulan cevherin liçi es-nasında NaCN,pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	9.50	1.50	1.00	-
1	1.09	9.65	0.41	-	28.33
3	1.29	9.54	0.21	-	30.20
6	1.41	9.59	0.09	-	38.33
12	1.49	9.52	0.01	-	40.51
24	0.94	9.24	0.56	0.04	55.18
48	0.64	9.35	-	-	71.10

Çizelge 5.18. 300°C' de kavrulan cevherin liçi es-nasında NaCN,pH ve verim değişimi

Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO(ml)	
0	1.50	9.50	1.50	1.40	-
1	1.13	9.55	0.27	-	20.15
3	1.45	9.60	0.05	-	24.75
6	1.33	9.51	0.17	-	25.67
12	1.44	9.58	-	-	28.12
24	1.40	9.53	0.10	-	37.75
48	1.21	9.51	2	-	41.36

Çizelge 5.19. 450°C' de kavru lan cevherin liçi esnasında NaCN, pH ve verim değişimi

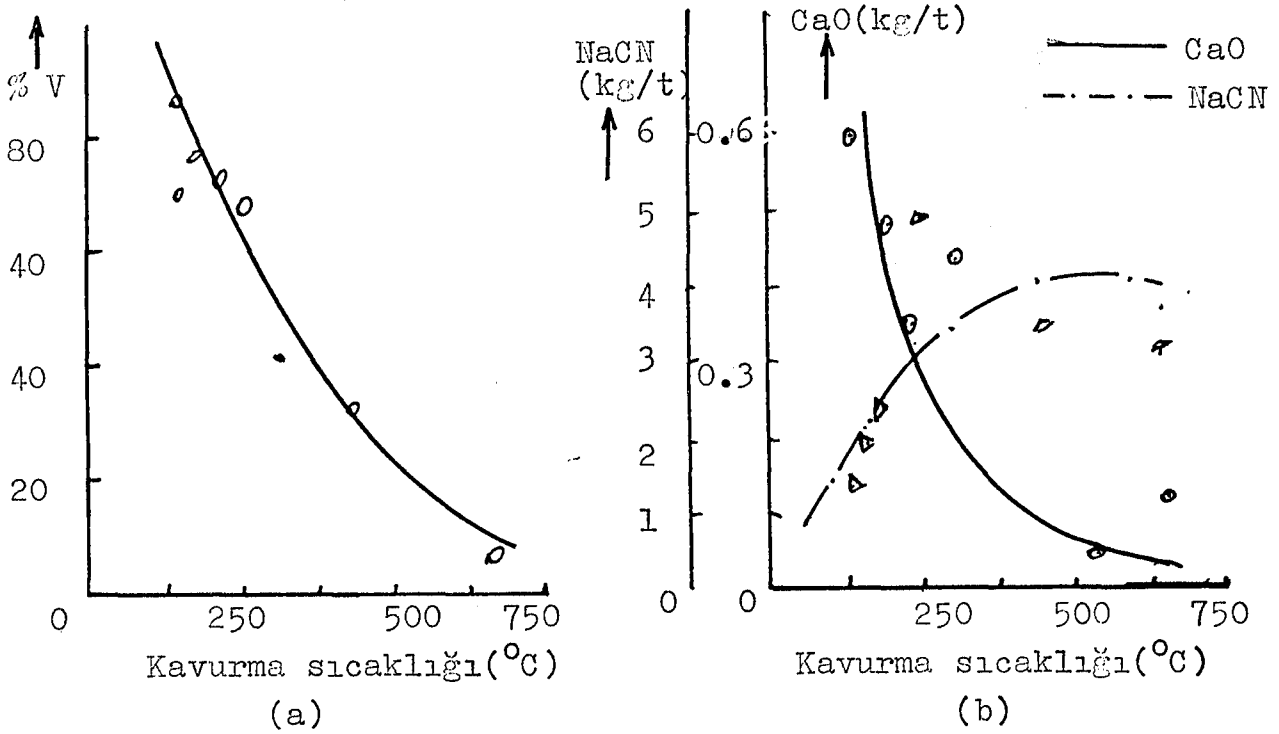
Zaman (saat)	Saptanan		İlave edilen		Verim % Ag
	NaCN(gr/l)	pH	NaCN(gr/l)	CaO (ml)	
0	1.50	9.50	1.50	0.40	-
1	1.13	9.78	0.37	-	12.95
3	1.48	9.74	-	-	15.24
6	0.94	9.26	0.56	0.20	17.58
12	-	-	-	-	24.76
24	0.75	9.54	0.75	-	31.43
48	1.215	9.48	-	-	34.28

Kavurma deneyleri sonucunda : Sıcaklığın artmasıyla birlikte kazanılan gümüş oranının azalması, kavurmanın daha düşük sıcaklıklarda yapılmasının verim artışı sağlayabileceği konusunu gündeme getirmiştir. Bu nedenle, 150 ve 175°C' de kavru lan cevher örnekleri siyanürlemeye tabi tutulmuştur. Burada, yalnızca fikrin doğruluğu amaçlandı - gından liç esnasında örnek alınmamıştır. Yapılan deneylerin sonuçları çizelge 5.20.' de verilmiştir.

Çizelge 5.20. Düşük sıcaklıklarda yapılan kavurma sonrası siyanürleme deneylerinin verim ve reaktif tüketimleri

Kavurma sıcaklığı (°C)	% Ag verimi	Tüketim(kg/t)	
		NaCN	CaO
175	78.94	2.18	0.48
150	72.11	1.84	0.60

Yüksek sıcaklıklarda yapılan kavurma sonrasındaki siyanür liçi verimlerinin azalmasına, cevher içindeki gümüş yüzeylerinin kaplanması ve dolayısı ile siyanür ve çözülmüş oksijen iyonlarının bu yüzeye ulaşamaması ya da ulaşmakta güçlüklerle karşılaşmasının neden olabileceği kanısına varılmıştır. pH açısından kavurma deneylerinde bir problemle karşılaşıldığı söylenemez. Bu kanı; verilen çizelgelerde de gözlenebileceği gibi deneyler sırasında önemli pH düşüşü gözlenmemesinden hatta bazı zamanlarda pH'nın başlangıç değerinden de fazla olmasından kaynaklanmıştır.



Şekil 5.4. Kavurma sonrası yapılan liç deneylerinden elde edilen a) kavurma sıcaklığı-verim, b) kavurma sıcaklığı-reaktif tüketimi ilişkisi

5.7. Na_2CO_3 İle Yapılan Deneyler

Daha önce verilen deney sonuçlarından da anlaşılacağı gibi CaO ile sağlanan alkalite endüstriyel çapta kullanım alanı oldukça geniş olmasına karşın, yüksek alkalite değerlerinde verim kaybına neden olduğu ileri sürülmektedir (Habashi, 1967). Ayrıca, bir çok araştırmacı da şekil 3.7.' de görüldüğü gibi bu olumsuz etkinin varlığını ileri sürmüşlerdir. Bu nedenle, CaO' in bu cevherin liçindeki verim düşüklüğü ile bir ilişkisinin var olup olmadığını açığa çıkarmak amacıyla Na_2CO_3 ile bir seri deney yapılmıştır. Özellikle, pH 9.50 ve sonrası, karşılaştırma ve yorum için uygun sonuçlar alınabilecek deneyler olmuştur.

Çizelge 5.21. Değişik pH değerleri Na_2CO_3 ile sağlanan liç sonuçları ve tüketimleri

pH	Verim % Ag	Reaktif tüketimi(kg/t)	
		NaCN	Na ₂ CO ₃
9.50	59.19	1.310	1.0
10.50	70.17	1.487	2.33
11.00	74.45	2.515	6.73

Bu sonuçlara göre, düşük pH' larda Na₂CO₃' ın Ag verimine etkisi olumsuzdur. Ancak, kireçle sağlanan yüksek alkalitelerde belirgin bir verim artışı görülmektedir. Litaretürde de sodyum ve potasyum hidroksit ile yapılan benzer deneylerde, bu alkalilerin kirece göre, yüksek alkalitelerde daha iyi sonuçlar verdiği belirtilmektedir(Kameda,1949; Thompson,1947). Yüksek alkalitenin kireçle sağlanması halinde, normal olarak çözünme hızına etki etmeyen Ca²⁺ iyonlarının kalsiyum peroksit oluşturduğu ileri sürülmüş, daha sonra bu teori X-Ray difraksiyon analizi ile Deitz, et al (1953) tarafından kanıtlanmıştır. Ancak, hangi pH değerlerinden sonra böyle bir tepkimenin olduğu açık değildir(denklem 29).

6. SONUÇLAR

pH optimizasyon deneylerinden aşağıdaki sonuçlar elde edilmiş ve çıkartılmıştır:

Yapılan bütün deneyler sırasında tüketilen siyanür ile kazanılan gümüş arasında stokiyometrik olarak hiçbir ilişki bulunamamıştır. Yapılan hesaplamalarda, örneğin pH 9.50'de %66.66 verimle kazanılan toplam gümüş miktarı 39.25 mg'dır. Bu miktar ise, 3.64×10^{-4} mol gümüşe karşılık gelmektedir. Stokiyometrik olarak, bu miktar gümüşe 1.09×10^{-3} mol ya da 0.0534 gr NaCN tüketilmesi gerekirken, tüketilen toplam siyanür miktarı 2.931 gram olmuştur. Bir başka deyişle, stokiyometrik olarak harcanması gereken miktar, deney sırasında gerçekleşen harcamanın % 1.82' si olmuştur. Ayrıca, bu oran her deneyde farklılık göstermektedir. Örneğin, pH 10.50' de yapılan deney için % 0.6644' ü olarak gerçekleşmiştir. Yapılan bu deneylerde 100.yıl tesisinin proje değeri olan % 70 verime ulaşıla-

mamıştır. Hemen her deneyin ilk saatinde elde edilen verimle deney sonunda elde edilen verim arasındaki oran yaklaşık % 100' dür, 24 saatten sonraki çözünme miktarı bu süreye kadar olan çözünmenin yaklaşık % 8- 14' ü arasında olmaktadır.

Kireç ile sağlanan yüksek alkalitelerde literatürde bildirilenlere paralel olarak verimde bir azalma gözlenmiştir. Bunun önemli nedenlerinden biri, daha önce açıklandığı üzere gümüş yüzeyinde oluşan kalsiyum peroksit filminin CN^- ve çözünmüş O_2 'in yüzeye ulaşmasının güçleşmesi olarak kabul edilmektedir. Kireçle sağlanan alkalite yerine bir başka alkalite sağlayıcı kimyasal madde kullanılarak, kirecin bu geciktirme etkisinin ortaya çıkarılması için yapılan deneylerde Na_2CO_3 kullanılmış ve sonuçlar bu kanıyı doğrular şekilde elde edilmiştir (Çizelge 5.21.) Ayrıca, reaktif tüketimi siyanür lehine olmasına karşılık Na_2CO_3 için fazla bir tüketim miktarı saptanmıştır. Buradan yüksek alkalite ve düşük siyanür tüketimi amaçlandığı durumlarda sodyum karbonat' ın uygun bir reaktif olacağını söylemek mümkündür. Doğal olarak, ekonomik analizin olumlu sonuç vermesi halinde ancak bu mümkün olacaktır.

Gümüşköy cevherinin siyanür liçinde refrakter davranışı göz önüne alınarak, kayurma işleminin bu cevher üzerindeki etkisini en yüksek verim elde edilen pH 9.50' de deneyler yaparak saptamak amacıyla yapılan deneylerin sonucunda optimum kavurma sıcaklığının $200^{\circ}C$ olduğu kabul edilmiştir. Kavurma işlemleri sonrası yapılan liç deneylerinde kireç kullanılmasına rağmen kabul edilebilir olan ve tesisin proje değerinden yüksek verimler elde edilmiştir. Burada, sülfürlerin oksit veya sülfat durumu geçerek siyanürlemedeki olumsuz etkilerinin azaldığı kanısına varılmıştır. Yüksek sıcaklıklarda elde edilen düşük verim değerlerinin nedeninin, bu sıcaklıklarda gümüş yüzeyinin kaplanarak iyon difüzyonunun zorlaştığı kanısına varılmıştır.

CaO ile yapılan tüm deneylerin verilerinden yararlanarak reaktif tüketimleri ile liç verimleri arasında ikili regresyon analizleri yapılmış ve elde edilen denklemler ile ko-relasyon katsayıları aşağıda verilmiştir.

$$\% V_1 = 61.56309 - 3.13148 \times (\text{CaO tüketimi}) \quad (52)$$

$$R_1 = -0.143036$$

$$\% V_2 = 63.84187 - 1.09413 \times (\text{NaCN tüketimi}) \quad (53)$$

$$R_2 = -0.160889$$

$$\text{NaCN(kg/t)} = 4.244 + 0.23127 \times (\text{CaO tüketimi}) \quad (54)$$

$$R_3 = 7.598 \times 10^{-2}$$

Yapılan regresyon analizleri, tüketimler ve verim arasında oldukça kötü bir ilişkinin varlığını göstermiştir. Bu duruma benzer olarak, daha önce stokiometrik bir ilişkinin olmadığı da belirtilmiştir. Bu nedenle, verilen bir tüketim değeri için ne tepkime hızı ne de verim hesabı duyarlı bir şekilde yapılabilecektir.

7. ÖNERİLER

CaO ile ayarlanan yüksek pH değerlerinde yapılan liç deneylerinde göreceli olarak daha düşük verim değerleri elde edilebildiğinden, liç esnasında ortam pH'ının optimum bir değerde seçilerek, bu değerle dikkatle korunması gerekmektedir. Liç esnasında, son 24 saatlik sürede çözünme verimi, toplam verime göre çok düşüktür. Bu nedenle, bu sürenin daha iyi değerlendirilmesi için :

- Bu süre zarfında süreç hızının artırılması veya,
- bu sürenin ön karıştırma işlemine harcanarak siyanür tüketimi azaltımı, gibi alternatifler göz önünde tutulmalıdır.

Düşük sıcaklıklarda yapılan kavurma sonrası liç verimi, pH 9.5' te yapılan deney verimine eşdeğer verimin kavurma ile 12. veya 24. saatlerde elde edildiğini göstermiştir. Bu durumun, zaman ve işçilik yönünden getireceği kazanç, kavurma ile yapılan harcama ile karşılaştırılarak olumlu sonuçlara varılabilir.

Na_2CO_3 ile daha tatminkar çözünme verimi elde edilmesine karşılık, katı-sıvı ayırımı sırasında oluşabilecek sorunlar göz önüne alınarak bir değerlendirme yapılması gereği ortaya çıkmaktadır.

Bunlara ilave olarak, yüksek pH değerlerinde CaO'in olumsuz etkisinin, bir koagülant gibi davranarak küçük boyutlu cevher tanelerini koagüle etmek suretiyle başlangıçta açık olan yüzeylerin kapanmasına neden olarak gümüşün çözünmesine engel olduğu veya en azından geciktirdiği sanılmaktadır. Ancak, böyle bir durumun varlığı uygun tane boyut analizlerinin, deneylere benzer koşullarda yapılması ile kanıtlanabilir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Akdağ, M., 1986, Ekstraktif metalurji-Hidrometalurji ve uygulamaları, D.E.Ü yayını
- Barsky, G., Swainson, S.J., and Hedley, N., 1934, Dissolution of gold and silver in cyanide solution, Am.Inst. min.metall, Eng. Trans., v.112, p.660-667
- Bodleander, G., 1896, Die chemie des cyanidvefahrens, Z., Angeux chem. v.9
- Boonstra, B., 1943, Über die lösungsgeschwindigkeit von gold in kaliumcyanid-lösungen, Korros. metall schutz, v.19
- Christy, S.B., 1896, The solution and precipitation of the cyanide of gold, Am.Inst.min.metall, Eng.Trans., v. 26, p.735-772
- Deitz, G.A., and Halpern, J.M., 1953, Reaction of silver with aqueous solutions of cyanide and oxygen, J. Metall. v.5, p.1105-1116.
- Dofr, J.V., 1936, Cyanidation and concentration of gold and silver ores, McGraw hill book co.Inc. New York
- Elsner, L., 1846, Über das verhalten verschiedener metalle in einer wassrigen lösung von cyankalium, J.prakt. chem., v.37, p.441-446
- Fink, C.G., and Putnam, G.L., 1950, The action of sulfide ion and of metal salts on the dissolution of gold in cyanide solutions, Am. Inst. Min.Metall, Eng. trans., v.187, p. 952-955
- Habashi, F., 1967, Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution, Montana college of mineral science and technology butte.
- Habashi, F., 1979, Recent advances in hydrometallurgy, XIII Int.Min.Pro. Congress, Warsawa
- Habashi, F., 1978, Hydrometallurgy-Its past, present, and future, Transactions of the indian Ins. of metall v.31, No.4.
- Habashi, F., 1987, One hundred years of cyanidation, CIM bulletin, v.80, No. 905.
- Haden, T., 1938, Control of the alkalinity of cyanide pulps Ins.Min. Metall Trans., v.47, p. 381.
- Harned, H.S., and Owen, B.B., 1958, The physical chemistry of electrolytic solutions, Reinhold, New York.
- Hedley, N., and Tabacnick, H., 1958, Chemistry of cyanidation American cyanamid tech.bull. 23
- Janin, L., Jr., 1888, Cyanide of potassium as a lixivition agent for silver ores and minerals, Eng.min. J., v.46, p. 548- 549
- Jullian, H.F., and Smart, E., 1922, Cyaniding gold and silver ores, Griffin London, 3rd. Edition.
- Kameda, M., 1949, Fundamental studies on solution of gold in cyanide solutions, Sci. rept. research Inst. Tohoku Univ., Japan, Ser.a, v.1, p. 133, 138
- Kudryk, V., and Kellogg, H.H., 1954, Mechanism and rate-controlling factors in the dissolution of gold in cyanide solutions, J. metall, v.6, p. 541-548.
- Lund, V., 1951, The corrosion of silver by potassium cyanide

- de solutions and oxygen, Acta chim. , Scand. v. 5
- Maclaurin, J.S., 1893, The dissolution of gold in a solution of potassium cyanide J. chem. Soc. v. 63, p. 724-738
- Pryor, E.J., 1963, Mineral Processing, 3rd. edition, Elsevier Pub. Co.
- Thompson, P.F., 1947, The dissolution of gold in cyanide solution, Trans. Electrochem.Soc.v.91,p.41-47
- White, H.A., 1919, The solubility of gold in cyanide solutions, J. chem. Metall. Min. Soc., S.Africa, v. 20 p. 1-8
- Yiğitgüden, H.Y., 1987, Gümüş madenlerinde proses mineralojisi ve Gümüşköy örneği, Türk ye Madencilik Bilimsel ve Teknik 10. Kongresi, Ankara
-, Assessment and preliminary desing of Gümüşköy silver project for Etibank, Fried. Krupp GmbH, 1980