

TANE BOYUTUNUN GÜMÜŞÜN ÇÖZÜNÜRLÜĞÜNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Bahattin Kaya

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

Eylül - 1990

Bahattin Kaya'nın YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırladığı " Tane Boyutunun Gümüşün Çözünürlüğüne Etkisinin Araştırılması " başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

.22/.10../1990.

Üye : Prof. Dr. Rifat BÖZKURT

Üye : Doç. Dr. Hüseyin ÖZDAĞ

Üye : Y. Doç. Dr. Gürkan YERSEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24..EKİM..1990
gün ve ...25.9.-5.... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Rüstem KAYA
Enstitü Müdürü

ÖZET

Gümüşün siyanür çözeltilerinde çözünürlüğüne tane boyutunun etkisinin araştırılması, bu çalışmanın konusunu oluşturmaktadır.

Bu amaçla, cevherin bilyalı değirmende öğütülmüş farklı tane boyut dağılımı gösteren örnekleriyle ve ayrıca çekiçli kırıcıda ufalanmış örneklerle deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Sonuç olarak, tane boyutunun küçülmesiyle, gümüş çözüne veriminin arttığı görülmüştür. Bilyalı değirmende öğütülen, tesis boyutundaki (%80, -0,074 mm) örnekte %76'lık bir verim elde edilmiştir. Çekiçli kırıcıyla ufalanana örnekten ise, bilyalı değirmenle ufalanana göre yaklaşık %28'lik (%60, -0,074 mm) verim artışı elde edilmiştir. Ayrıca çekiçli kırıcı+bilyalı değirmen kullanılarak ufalanana örnekten de, sadece bilyalı değirmenle ufalanana göre %20'lik (%75, -0,074 mm) bir verim artışı sağlanmıştır.

SUMMARY

The main objective of this study was to investigate the effect of the particle size on the solubility of silver in cyanide solutions.

For this purpose experiments were performed on samples exposed to ball milling and hammer milling.

It was determined that as the particle size becomes finer, the solubility of silver increases. A recovery of 76% Ag was obtained when the ore was ground to the plant size (80%, -0,074 mm) in a ball mill. Dissolution comparatively was increased approximately by 28% with the samples comminuted by hammer mill (60%, -0,074 mm). In the case of combination of hammer milling and ball milling an increase of 20% (75%, -0,074 mm) of recovery was achieved comparing with ball milling alone.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım için gerekli olanakları sağlayan, değerli fikirlerini, yapıcı yöndeki eleştiri ve teşviklerini çalışmalarım sırasında benden esirgemeyen ve beni yönlendiren tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Hüseyin ÖZDAĞ' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım için gerekli olan, dökümanların ve tesis örneklerinin sağlanmasında yardımlarını gördüğüm, Etibank 100. Yıl Gümüş İşletmesi sorumlularına ve Maden Yüksek Mühendisi Halil ERSİN'e, ayrıca laboratuvar çalışmalarımda yardımlarını gördüğüm Öğr.Gör. Selahattin ÖNÇEK'e teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ	1
2. SİYANÜR LIÇI	1
2.1. Gümüşün Siyanür Çözeltilerinde Çözünabilirliği	1
2.2. Siyanür Çözeltilerinde Gümüşün Çözünme Mekanizması	4
2.3. Çözünmeyi Etkileyen Faktörler	9
2.3.1. Tane boyutu	9
2.3.2. Siyanür konsantrasyonu	11
2.3.3. Oksijen	14
2.3.4. pH	16
2.3.5. Hidrojen peroksit	17
2.3.6. Sıcaklık	18
2.3.7. Karıştırma hızı	19
2.3.8. Yabancı iyonların etkisi	20
2.3.8.1. Hızlandırma etkisi	21
2.3.8.2. Geciktirme etkisi	21
3. ETİBANK 100. YIL GÜMÜŞ İŞLETMESİ MÜESSESESİ	24
3.1. Yörenin Jeolojisi	24
3.2. Gümüş Üretim Süreci	25
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	26
4.1. Cevherin Tanımı	26
4.1.1. Kimyasal özellikler	26
4.1.2. Mineralojik özellikler	26
4.2. Deney Yöntemi ve Deney Düzenegi	28

İÇİNDEKİLER (Devam)

	<u>Sayfa</u>
4.3. Boyut Küçültme	29
4.4. Tane Boyutunun Gümüşün Çözünürlüğüne Etkisini Araştırma Deneyleri	29
4.5. Çekiçli Kırıcıyla Ufalanan Örnekler ile Yapılan Deneyler	37
4.6. $Pb(NO_3)_2$ Konsantrasyonunun Etkisini Araştırma Deneyleri	40
5. SONUÇLAR	40
KAYNAKLAR DİZİNİ	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Oksijen içeren KCN çözeltisi içerisinde 0,12 mm altın parçasının çözünmesinin elektrokimyasal doğası(oklar, oksijen akımının doğrultusunu göstermektedir)	3
2.2. Siyanür çözeltilerinde gümüş ya da altının çözünmesinin şematik gösterimi	5
2.3. 24°C'de siyanür konsantrasyonunun ve oksijen basıncının gümüş çözünme hızına etkisi	7
2.4. Tane boyutunun gümüşün çözünme verimine etkisi .	11
2.5. Farklı alkali siyanürlerin altın ve gümüş çözünme hızına etkisi: a)KCN, b)NaCN	13
2.6. Gümüşün siyanür çözeltisinde çözünmesi esnasında oksijen absorpsiyonu	15
2.7. %0,25 KCN çözeltisinde altın çözünme hızına sıcaklığın etkisi	19
2.8. Çözünme hızının karıştırma hızına bağımlılığı ..	19
2.9. %0,25 KCN çözeltisindeki Na ₂ S'ün altın ve gümüş çözünme hızına etkisi	23
4.1. Deney düzeneği	29
4.2. -0,074 mm yüzdesine göre Ag verimi	36
4.3. Çekiçli kırıcı ve bilyalı değirmen ufalamalarının verim değişimleri(-0,074 mm yüzdelere göre)	39

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Farklı sıcaklıklarda yaklaşık olarak hesaplanmış difüzyon katsayıları	8
2.2. Eşitlik (34)'e göre hesaplanmış sınır tabaka kalınlıkları	9
2.3. Çözünen gümüşe karşılık siyanür tüketimi ilişkisi	11
2.4. Gümüşün çözünmesi esnasında oksijen tüketimi ..	15
2.5. Oksijenin gümüş çözünme hızına etkisi	15
4.1. Örneğin kimyasal bileşimi	26
4.2. Mineralojik bileşim	28
4.3. 5 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı.	30
4.4. 5 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	30
4.5. 10 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	30
4.6. 10 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	31
4.7. 15 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	31
4.8. 15 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	31
4.9. 20 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	32
4.10. 20 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	32
4.11. 25 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	32
4.12. 25 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	33
4.13. 30 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	33
4.14. 30 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	33
4.15. 35 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	34
4.16. 35 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	34
4.17. 40 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı	34
4.18. 40 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	35

ÇİZELGELER DİZİNİ (Devam)

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.19. Değirmende öğütülen örneğin %100 -0,074 mm boyutlu kısmıyla yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	35
4.20. Değirmende öğütülen örneğin %100 +0,074 mm boyutlu kısmıyla yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	35
4.21. Değirmende öğütülen örneğin %100 +0,074 mm boyutlu kısmının -0,074 mm boyuta ufalanmasıyla yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi	35
4.22. Yapılan deneylerde kullanılan örneklerin, 0,074 mm yüzdelerine göre verim değişimleri ve NaCN tüketimleri	36
4.23. Çekiçli kırıcıda iki kez ufalanan örneğin tane boyut dağılımı	37
4.24. Çekiçli kırıcıda iki kez ufalanan örnek ile bilyalı değirmende 5 dakika öğütülen örneğin verim ve NaCN değişimi	37
4.25. Çekiçli kırıcıda üç kez ufalanan örneğin tane boyut dağılımı	38
4.26. Çekiçli kırıcıda üç kez ufalanan örnek ile bilyalı değirmende 10 dakika öğütülen örneğin verim ve NaCN değişimi	38
4.27. Çekiçli kırıcı+bilyalı değirmen ufalaması uygulanan örneğin tane boyut dağılımı	38
4.28. Çekiçli kırıcı+bilyalı değirmende ufalanan örnek ile yalnız bilyalı değirmende ufalanan (20 dakika) örneğin verim değişimi	39
4.29. 10 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneylerin verim ve NaCN değişimleri	40
4.30. 15 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneylerin verim ve NaCN değişimleri	40

SİMGELER DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
R	Çözünme hızı ($\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
R_E	İki farklı metalin eşit zamanda çözünme hızı ($\text{mgcm}^{-2}\text{h}^{-1}$)
v	Çözünme hızı (eşdeğer $\text{gr cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)
n	Karıştırıcının dönme hızı (dev/dk)
k_1	Siyanür konsantrasyonuna bağlı hız sabiti
k_2	Oksijen konsantrasyonuna bağlı hız sabiti
$[A]$	A'nın konsantrasyonu (mol/ml)
$[A]_i$	A'nın arayüzdeki konsantrasyonu (mol/ml)
D_A	A'nın difüzyon katsayısı (cm^2s^{-1})
d_{80}	Elenen malzemenin % 80'inin elek altına geçtiği boyut (mm)
δ	Sınır tabaka kalınlığı (cm)

1. GİRİŞ

Ülkemizde, Kütahya-Gümüşköy'de bulunan Etibank 100. Yıl Gümüş İşletmesi Müessesesi'nde uygulanan, gümüşün siyanür çözeltilerinde çözündürülmesi sürecinin, dünyadaki örnekleriyle karşılaştırıldığında, gerek proje, gerekse işletme veriminin düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca işletmenin boyut küçültme ünitelerinde de, cevherin bilinenden daha fazla nem içermesinden dolayı, sorunlar söz konusudur. Bu durum gözönüne alınarak gümüşün siyanür çözeltilerinde çözünmesini etkileyen parametrelerden birisi olan tane boyutu üzerine karıştırmalı siyanür liçi deneyleri yapılmıştır.

Öncelikle farklı tane boyut dağılımı gösteren, bilyalı değirmende öğütülmüş, örneklerde tane boyutu ile gümüş çözünme verimi arasındaki ilişki saptanmıştır. Daha sonra ise cevherin $-0,074$ mm ve $+0,074$ mm boyutlu kısımlarının gümüş tenörleri ve liç verimine katkıları araştırılmış olup, daha yüksek gümüş tenörlü olan $+0,074$ mm boyutlu kısmın liç verimine katkısını artırmak için farklı ufalama yöntemleri uygulanmıştır.

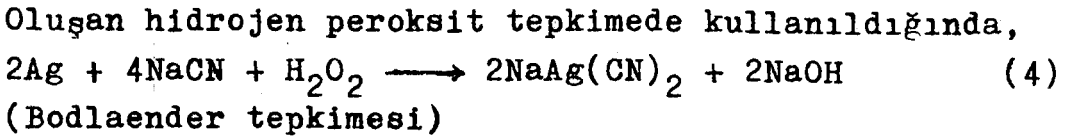
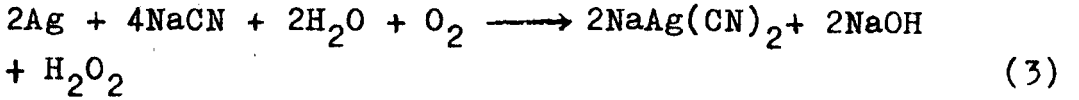
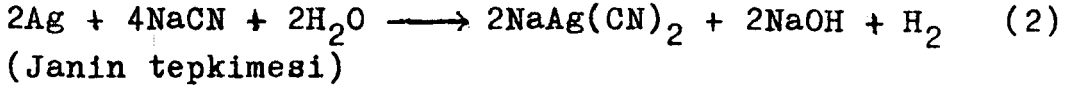
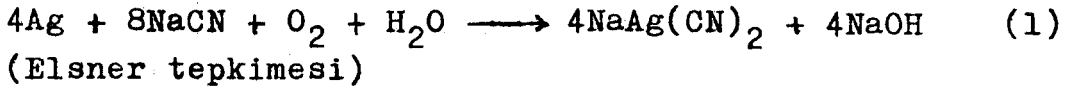
Bu amaçla, cevherde çatlak oluşturulabilirliğini ve bunun gümüş çözünme verimine etkisini araştırmak için çekiçli kırıcıyla ufalanmış örnekler üzerinde deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Ayrıca, $Pb(NO_3)_2$ konsantrasyonunun da gümüş çözünme verimine etkisi araştırılmıştır.

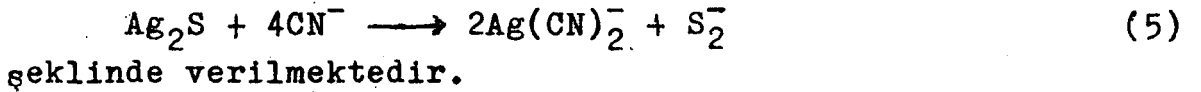
2. SIYANÜR LIÇİ

2.1. Gümüşün Siyanür Çözeltilerinde Çözünebilirliği

Bu konuda, ilk çalışmalar Elsner(1846) tarafından başlatılmış ve daha sonra bir çok araştırmacı altın ve gümüşün siyanür çözeltilerinde çözünürlüğü konusundaki çalışmalarını sonucunda birbirini destekleyen ya da karşı çıkan sonuçlar elde etmişlerdir. Çeşitli araştırmacılar tarafından önerilen tepkimelerin başlıcaları aşağıdaki gibi sıralanabilir.



Yukarıdaki tepkimeler metalik gümüş içindir. Gümüşün yaygın minerali arjantit(Ag_2S) için bu tepkime ;

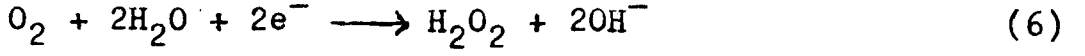


Barsky, et al(1934), gümüş-siyanür kompleks oluşumunun serbest enerjisini saptadılar. Elde edilen verilerden yola çıkarak belirli siyanürleme koşulları altında teorik olarak mümkün olan ve önerilen değişik tepkimelerdeki serbest enerji değişimlerini hesapladılar. Bu yolla elde ettikleri sonuçlar, pratik olarak bütün siyanür tüketilinceye ya da metalin tamamı çözülmünceye kadar, tepkimenin Elsner denklemine göre yürüyerek tamamlanacağını göstermiştir.

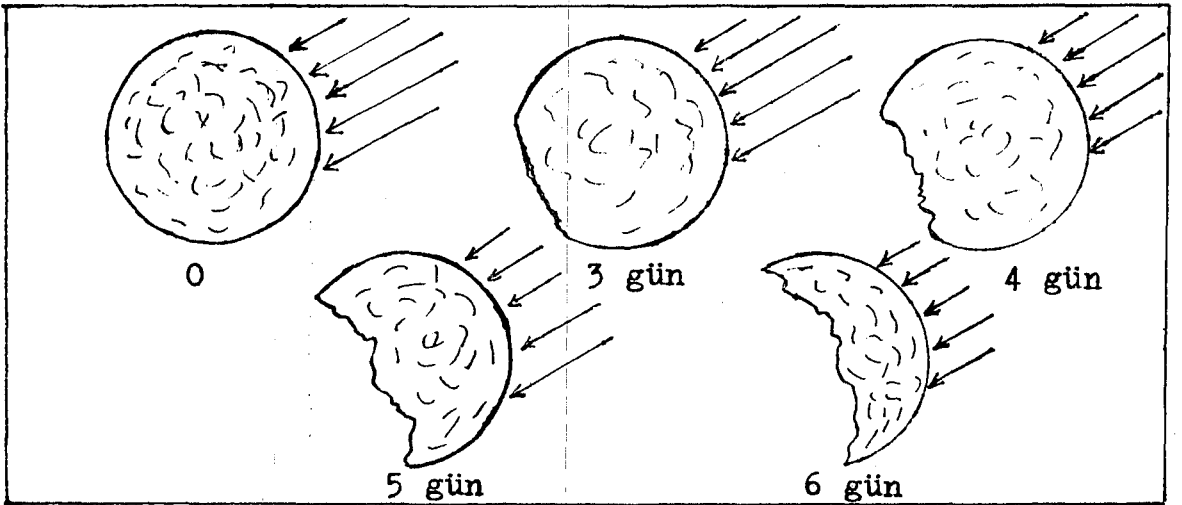
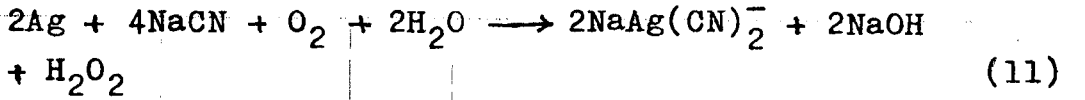
Olağan siyanür liçi koşulları altında hidrojen oluşumunun mümkün olmadığı ve oksijen olmadan tepkimenin gerçekleşmeyeceği gözönüne alındığında Janin denkleminin denge sabitleri uygun değildir. Bodlaender tepkimelerindeki denge sabitleri uygun olup, bu yüzden önerilen tepkimeler (3 ve 4) mümkündür. Buna bağlı olarak, Bodlaender(1896), H_2O_2 oluşumunu ve kendi tepkimesine göre oluşacak teorik hidrojen peroksit miktarının yaklaşık %70'inin nedenini açıkladı. Bu nedenle, seyreltik siyanür çözeltilerinde metalik altın ve gümüş çözüldürüldüğünde Bodlaender tepkimeleri oluşan gerçek tepkimeyi açıklamaktadır.

Boonstra(1943), siyanür çözeltilerindeki gümüşün çözünmemesinin, çözünmüş oksijen, hidroksil ve hidrojen peroksidi azaltan metal korozyonu sürecine benzediğini kabul eden

ilk araştırmacıdır. Akım yoğunluğu-potansiyel ölçümleri ba-
zında, Bedlaender tepkimesinin aşağıdaki aşamalara bölünme-
si gerektiğini göstermiştir.



Thompson(1947), bir miktar jelatinle birlikte, KCN çözeltilisinin kullanıldığı başarılı deneyler sayesinde bu e-
lektrokimyasal 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 2.1.). Esas olarak, çözünme süreci aşağıdaki tepkimeyle gösterilecek-
tir.



şekil 2.1. Oksijen içeren KCN çözeltisi içerisinde 0,12 mm altın parçasının çözünmesinin elektrokimyasal doğası(Oklar, oksijen akımının doğrultusunu göstermektedir).

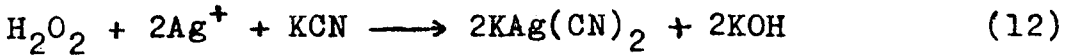
2.2. Siyanür Çözeltilerinde Gümüşün Çözünme Mekanizması

Çözünme sürecinin, bu tip süreçleri karakterize eden aşağıdaki üç deneysel gerçek gözönüne alındığında, Nernst sınır tabakasının bir yanından diğer yanına, her iki iyonun (çözünmüş oksijen ve siyanür) difüzyonuyla kontrol edilen heterojen bir tepkime olduğu sonucuna varılabilir.

- I- Çözünme hızı, sıvı fazla temas halindeki metalin yüzeyine bağlıdır.
- II- Çözünme hızı, karıştırma hızına bağlıdır.
- III- Hız, yalnızca 2-5 kcal/mol aktivasyon enerjisi gerektiren süreç nedeniyle sıcaklığın artmasıyla sadece biraz etkilenmektedir.

Gümüş çözünme tepkimesi denkleminin oluşturulmasında aşağıdaki deneysel veriler esas alınmıştır.

- a) Her çözünen metal eşdeğer gramı için iki mol siyanür harcanmaktadır(Özel hazırlanmış deneylerde).
- b) Her çözünen metalin iki eşdeğer gramı için bir mol oksijen harcanmaktadır.
- c) Altın ve gümüşün çözünmesi esnasında hidrojen peroksit oluşur ve çözünmüş her metal eşdeğer gramı için bir mol hidrojen peroksit üretilmektedir.
- d) Oksijen içermeyen KCN çözeltilisine hidrojen peroksit ilavesi ile yapılan deneyler, çözünmenin çok yavaş olduğunu göstermiştir. Böylece tepkime;



çok yavaş gerçekleşen redüksiyon;



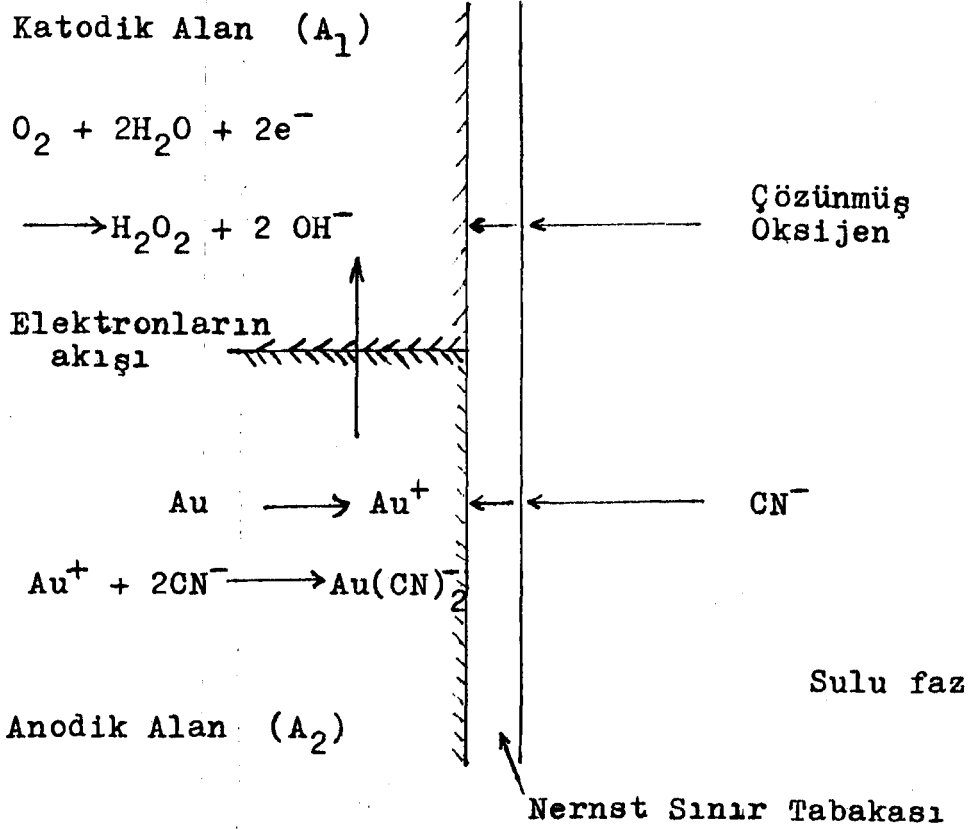
tepkimesi gereği oluşur.

Çözünme tepkimesi, oksijenin metalik yüzeyin bir bölümünde elektronları üzerine aldığı (katodik zon) diğer bölümünde ise (anodik zon) elektronları verdiği bir korozyon sürecidir (şekil 2.2.). İki benzer tepkime oluşur, bunlardan birincisi, argentosiyanür kompleksinin oluştuğu oksidasyon tepkimesi yani;





ve ikinci olarak metalik yüzey üzerine oksijen redüksiyonu,



Şekil 2.2. Siyanür çözeltilerinde gümüş ya da altının çözünmesinin şematik gösterimi

Fick kanununa göre,

$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} \cdot A_1 \cdot \left\{ [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_i \right\} \quad (17)$$

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} \cdot A_2 \cdot \left\{ [\text{CN}^-] - [\text{CN}^-]_i \right\} \quad (18)$$

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

dir, yani;

$$[O_2]_i = 0 \quad \text{ve} \quad [CN^-]_i = 0$$

Bu yüzden;

$$\frac{d(O_2)}{dt} = -\frac{D_{O_2}}{\delta} \cdot A_1 \cdot [O_2] \quad (19)$$

$$\frac{d(CN^-)}{dt} = -\frac{D_{CN^-}}{\delta} \cdot A_2 \cdot [CN^-] \quad (20)$$

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

$$\frac{D_{O_2}}{\delta} \cdot 2A_1 \cdot [O_2] = \frac{D_{CN^-}}{\delta} \cdot 1/2 A_2 \cdot [CN^-] \quad (21)$$

Buradan,

$$\frac{A_1}{A_2} = 1/2 \frac{D_{CN^-}}{D_{O_2}} \cdot \frac{[CN^-]}{[O_2]} \quad (22)$$

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

$$A = A_1 + A_2 \quad (23)$$

Buradan hız;

$$R = \frac{2A \cdot D_{CN^-} \cdot D_{O_2} \cdot [CN^-][O_2]}{\delta \{ D_{CN^-} \cdot [CN^-] + 4D_{O_2} \cdot [O_2] \}} \quad (24)$$

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

$$R = \frac{A D_{CN^-}}{\delta} \cdot [CN^-] \quad (25)$$

$$= k_1 [CN^-] \quad (26)$$

Düşük siyanür konsantrasyonlarında çözünme hızını etkileyen faktör yalnızca siyanür konsantrasyonudur. Benzer

şekilde, yüksek siyanür konsantrasyonlarında çözünme hızını etkileyen faktör ise oksijen konsantrasyonudur. Bu durumda, oksijenle ilgili olarak hız formülü aşağıdaki gibi elde edilir.

$$R = 2 \frac{A D_{O_2}}{\delta} \cdot [O_2] \quad (27)$$

$$= k_2 [O_2] \quad (28)$$

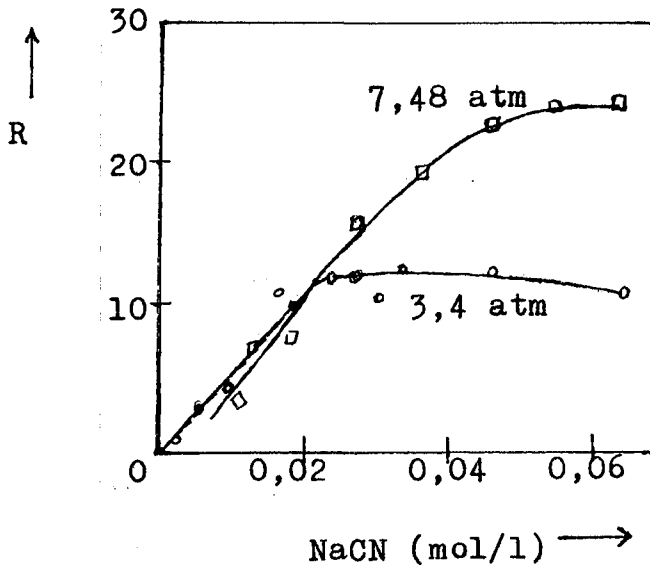
İki hız birbirine eşitlenecek olursa ;

$$1/2 \frac{A D_{CN^-}}{\delta} \cdot [CN^-] = 2 \frac{A D_{O_2}}{\delta} \cdot [O_2] \quad (29)$$

$$D_{CN^-} \cdot [CN^-] = 4 D_{O_2} \cdot [O_2] \quad (30)$$

Buradan,

$$R : \frac{\sqrt{D_{O_2} D_{CN^-}}}{2 \delta} \cdot A [O_2]^{1/2} \cdot [CN^-]^{1/2} \quad (31)$$



Şekil 2.3. 24°C'de siyanür konsantrasyonunun ve oksijen basıncının gümüş çözünme hızına etkisi

Yukarıda verilen hız formülü(31) ve Şekil 2.3.'den çözünme hızının değişimi siyanür ve oksijen konsantrasyon-

larının 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 etkili olur. Daha önce verilen eşitliklerden :

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = \frac{D_{O_2}}{D_{CN^-}} \times 4 \quad (32)$$

yazılabilir. Ayrıca, $D_{O_2}/D_{CN^-} = 1,5$ ortalama değeri aşağıdaki çizelge 2.1.' den hesaplanmıştır. Buradan,

$$\frac{[CN^-]}{[O_2]} = 6 \quad (33)$$

elde edilir. Buna göre sınır tabaka kalınlığı :

$$\delta = \frac{10,1 \times 10^{-5} [CN^-][O_2]}{\sqrt{1,83 [CN^-] + 11,04 [O_2]}} \quad (34)$$

ifadesinden yararlanılarak hesaplanabilir.

Çizelge 2.1. 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	—	$1,72 \times 10^{-5}$	$2,54 \times 10^{-5}$	1,48	White, H.
25	0,03	$2,01 \times 10^{-5}$	$3,54 \times 10^{-5}$	1,76	Kameda
27	0,0175	$1,75 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-5}$	1,26	Kudryk and Kellogg
Ortalama		$1,83 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^{-5}$	1,50	

Çizelge 2.2.' de ise, değişik araştırmacılar tarafından yapılmış deneylerin verilerinden yararlanılarak hesaplanmış sınır tabaka kalınlığı değerleri görülmektedir. Buradan, sınır tabaka kalınlığının $2,2 \times 10^{-3}$ ile $9,7 \times 10^{-3}$ cm arasında değiştiği ve dolayısıyla sürecin difüzyon kontrol-

lu bir süreç olduğu görülmektedir.

Çizelge 2.2. Eşitlik (34)'e göre hesaplanmış sınır tabaka kalınlıkları

Çözünme hızı		CN ⁻		P ₀₂	O ₂	δ
mg cm ² h	es.gram cm ² s	%	mol/ml	Atm.	mol/ml	cm
1,5	3,87x10 ⁻⁹	0,25NaCN	51x10 ⁻⁶	0,21	0,27x10 ⁻⁶	3,7x10 ⁻³
5,0	12,8x10 ⁻⁹	—	10x10 ⁻⁶	3,40	4,35x10 ⁻⁶	5,1x10 ⁻³
—	26x10 ⁻⁹	—	15x10 ⁻⁶	1,00	1,28x10 ⁻⁶	1,8x10 ⁻³
3,0	4,22x10 ⁻⁹	0,25NaCN	51x10 ⁻⁶	0,21	0,27x10 ⁻⁶	3,4x10 ⁻³
1,75	4,94x10 ⁻⁹	0,03KCN	4,6x10 ⁻⁶	0,21	0,27x10 ⁻⁶	2,2x10 ⁻³
1,0	1,4x10 ⁻⁹	0,1KCN	15x10 ⁻⁶	0,21	0,27x10 ⁻⁶	9,7x10 ⁻³

2.3. Çözünmeyi Etkileyen Faktörler

2.3.1. Tane boyutu

Tane boyutu, üretim hızında ve üretim veriminde, diğer süreç değişkenleri kadar önemlidir.

Bu konuda, çeşitli araştırmacılar tarafından çalışmalar yapılmıştır. Barsky, et al(1934), altın parçasının çözünmesinin maksimum 3,25 mg/cm²/h olduğunu saptamışlardır. Hesap yoluyla bu saatte 3,36x10⁻³ mm kalınlığı azaltmaya eşittir. Böylece 0,044 mm kalınlıktaki bir altın parçası 13 saatte, 0,149 mm kalınlıktaki ise 44 saatte çözünür. Altınla aynı kalınlıktaki metalik gümüş ise iki kat daha uzun sürede çözünür. Kameda(1949), boyutu 0,010-0,100 mm arasında değişen altın parçacıklarıyla yaptığı denemeler sonucunda tane boyutu ile çözünme için gerekli zaman arasında doğrusal bir ilişki bulmuştur. Lund(1951) ise, bir plaka şekilli gümüşün yüzey alanı ve çözünme hız sabitleri arasında doğrusal bir ilişki bulmuştur.

Açıkça görülmektedir ki tane boyutu küçüldükçe, çözünme hızı ve buna bağlı olarak belli bir liç süresinde gü-

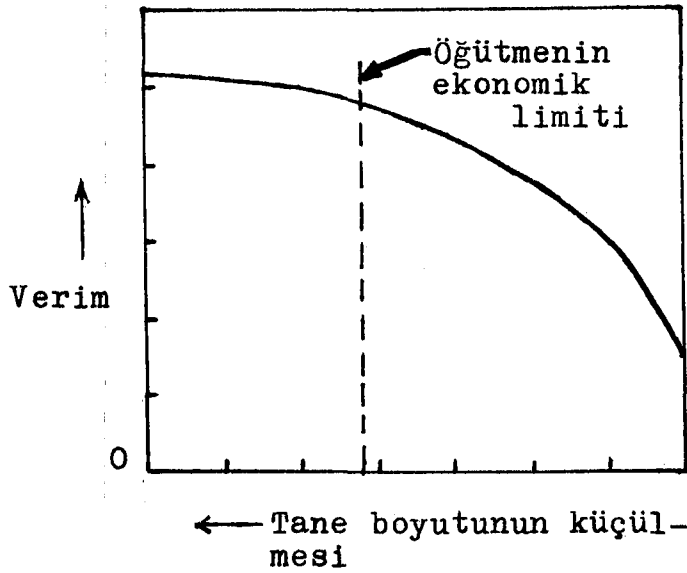
müş kazanma verimi de artmaktadır. Bu nedenle, tane boyutu liç süresince mümkün olduğunca fazla miktarda gümüşün çözünebilmesi için uygun boyutta olmalıdır. Bu boyut metalik gümüş için, liç süresi 48 saat tutulduğunda, hesap yoluyla yaklaşık olarak 0,080 mm civarındadır. Bu durumda, teorik olarak siyanürle temas halinde bulunan bu boyuttaki metalik gümüşün tamamı liç süresince çözünecektir.

Ancak boyut küçültme belli bir ekonomik sınırlar içerisinde gerçekleştirilmelidir. Liç flotasyon ve doğrudan konsantreye alma süreçlerinden farklıdır, çünkü mineralin serbestleşmesi gerekmez. Genellikle daha ince öğütme daha iyi verim sağlar. Bu, öğütmenin Şekil 2.4.'deki ekonomik limit durumunu aşmasına yol açar. Yani fazla üretimle kazanılan, daha ileri öğütmenin maliyetini karşılamaz ya da üretim artışı son durumdaki reaktif tüketimi artışıyla dengelenir. Bu kavram, çatlak vermeye eğilimli kayalarda etkilendir. Çünkü tanelerde çatlak oluşturulabiliyorsa, tane boyutu çatlaksız tanelerin boyutuna göre daha iri tutulabilir ya da çatlak oluşturulmuş tanenin gümüş çözünme verimi, aynı boyutlu çatlak oluşturulmamış tanenin gümüş çözünme veriminden daha yüksek olacaktır. Bu durumda, çatlaklar siyanürün gümüşle temas etmesi için fazladan bir yüzey oluşturacaktır. Ayrıca boyut küçültme kavramı, ince tabakalı ve poroziteli bazı kayalarda ya da kavru olarak oksitlenmiş kayalarda da etkilendir. Öğütmenin ekonomik limitini belirlemek için ise, genellikle her cevher için özel deneysel çalışmalar yapmak zorunludur (Weiss, 1985).

Ayrıca, pulp'ın +1,70 mm boyutlu parçalar içermesi durumunda karıştırma istendiği gibi etkili olamayacaktır.

Tipik bir liçte altın ve gümüş için önerilen besleme boyutları ise aşağıdaki gibidir ;

Gümüş cevheri	: %100	— 0,210 mm
Altın cevheri	: %100	— 0,210 mm
Sülfürlü altın kons.	: %100	— 0,044 mm



Şekil 2.4. Tane boyutunun gümüşün çözünme verimine etkisi

2.3.2. Siyanür konsantrasyonu

Siyanür çözeltilerinde gümüşün çözünmesi esnasında bir eşdeğer gram gümüş için iki mol siyanür harcanmaktadır. Buradan çözünme hızı, siyanür harcanma hızının yarısı olacaktır. Bu oran ilişkisi Çizelge 2.3.'de görülmektedir.

$$R = 1/2 \frac{d[\text{CN}^-]}{dt} \quad (35)$$

Verilen bu formülden hesaplanacak hız, ancak temiz bir çözeltilde yapılan çözdürme işlemi için doğru sonuçlar verebilecektir. Cevher için çözünme hızı bu şekilde hesaplanamaz.

Çizelge 2.3. Çözünen gümüşe karşılık siyanür tüketimi ilişkisi

Zaman (saat)	Çözünmüş Ag miktarı		Gözlenen CN ⁻ tüketimi		Molar oran
	(gr)	(eşdeğer gr.)	(mgr)	(mol)	
0,5	0,96	4,89x10 ⁻³	8,62	9,52x10 ⁻³	1,96
3,0	7,49	38x10 ⁻³	4,94	76x10 ⁻³	2,00
10,0	15,77	95,1x10 ⁻³	12,46	192x10 ⁻³	2,01

Gümüş çözünme hızı erişilen bir maksimum değere kadar artan siyanür konsantrasyonuyla lineer olarak artar, bunun ötesinde siyanür artışı gümüşü çözmez, fakat tersi durumda önemli bir geciktirme etkisi yapar. Bu maksimum hız ;

$$R = k_1 [\text{CN}^-] \quad (36)$$

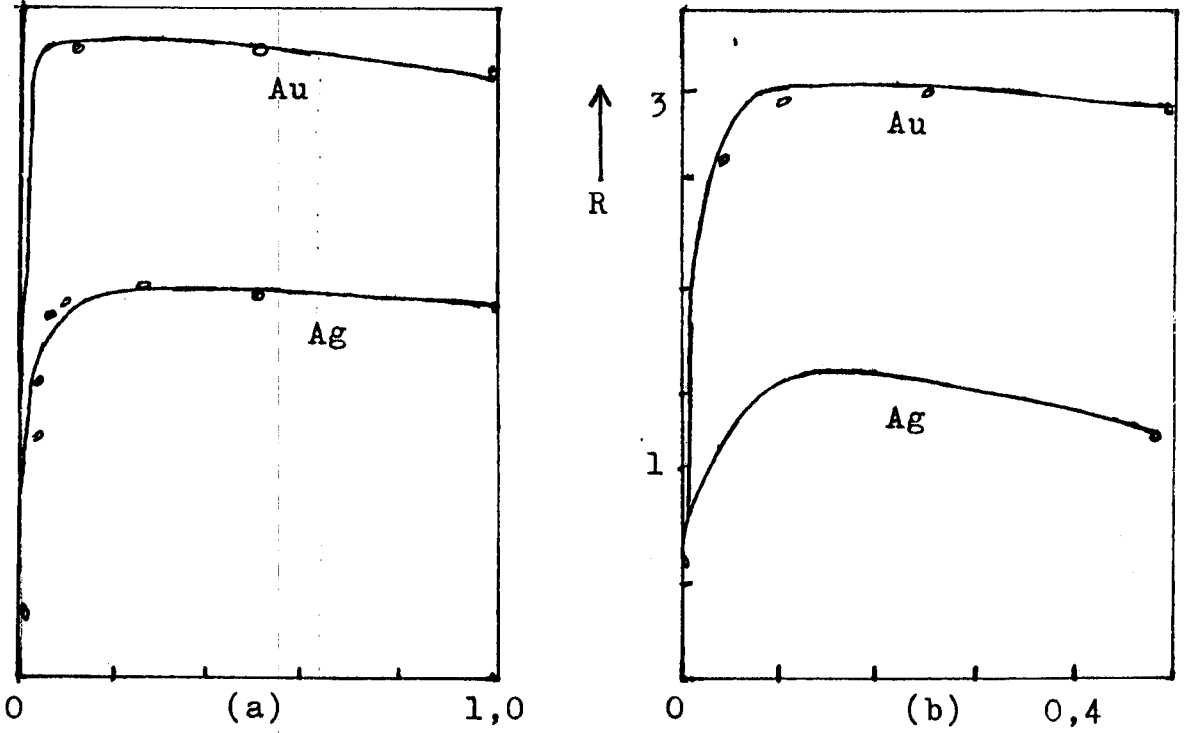
şeklinde açıklanabilir.

Farklı araştırmacılar, bu maksimum konsantrasyon değerini (atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında) farklı olarak bildirmişlerdir.

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 viskoziteyi ölçtü ve artan siyanür konsantrasyonuyla viskozitenin arttığını saptadı. Ancak %10'a kadar KCN içeliklerinde viskozite çok az değişmektedir ve değişikliğin bulunuşu oldukça güçtür. Bu nedenle Maclaurin'in kararları gözönüne alınan konsantrasyonlarda geçerli değildir. Yine Maclaurin(1893)'e göre seyreltik siyanür çözeltilerinde gümüşün çözünme hızı derişikten seyreltik çözeltiliye geçişte bir maksimuma ulaşır. Bu, NaCN konsantrasyonunun %0,25 olduğu noktadır.

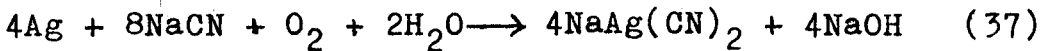
Kameda(1949), %0,03 KCN çözeltilisine değişik miktarlarda şeker ilavesiyle viskozite artışının çözünme hızına etkisini araştırmıştır. Harned, et al(1958)'a göre 10^{-2} gr mol/l'ye kadar olan siyanür konsantrasyonlarında çözeltilerin viskoziteleri saf suyun viskozitesinden yalnızca %0,1 kadar daha büyüktür.

Christy(1896)'e göre ise, bütün pratik durumlar için çözelti %0,001 KCN'den daha düşük konsantrasyonlardaysa gümüş çözünmez. Jullian, et al(1903), gümüşün çözünme hızının KCN %0,1'e kadar (%0,1 dahil) çözelti konsantrasyonunun artmasıyla hızlıca arttığını bulmuşlardır. Başka bir araştırmacı grubu ise çok hızlı çözünme için konsantrasyonun %0,05 KCN olması gerektiğini saptamışlardır.



Şekil 2.5. Farklı alkali siyanürlerin altın ve gümüş çözünme hızına etkisi: a) KCN, b) NaCN

Yukarıda verilen çözelti konsantrasyonlarındaki geniş değişimin nedeninin muhtemel maksimum çözünme hızını bulmak için uygulanan değişikliklere bağlı olduğu saptanmıştır. Bu değişiklikler, karıştırma hızı, gümüş yüzeyine çözelti hacminin oranı gibi faktörlerdir. Eğer, büyük hacimde siyanür çözeltisi kullanılırsa ve siyanür çözeltisine göre daha küçük gümüş yüzeyi bulunursa ve eğer karıştırma gümüş yüzeyinde oluşan tepkime ürününü 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. Bu durumda,



tepkimesine 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. Bu değerler cevher bazında düşünülemez, çünkü hemen hemen tüm altın ve gümüş cevherlerinde ya siyanisitler ya da oksijen tüketen mineraller söz konusudur.

2.3.3. Oksijen

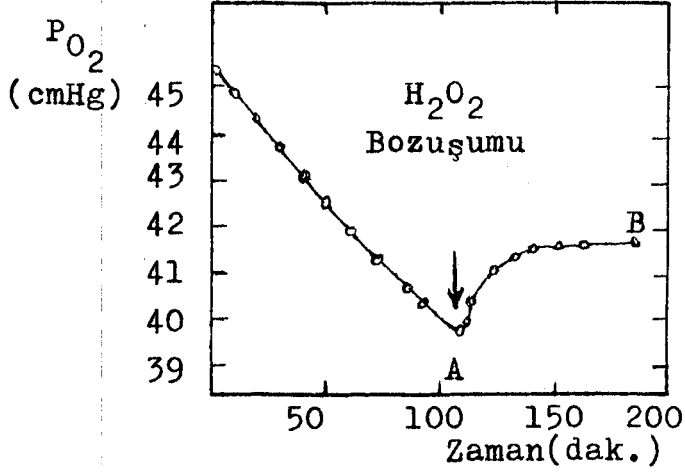
Lund(1951), kapalı bir sistemdeki siyanür çözeltisinde gümüşün çözünmesi esnasında oksijen harcamasını kantitatif olarak çalışmıştır(şekil 2.6.). Oksijen basıncı-zaman grafiğinde görülen deneyin ilk kısmı esnasında oksijen basıncı azalır. A noktasında ise artmaya başlar ve sabit kalır. Deney, A noktasında 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 bozuşundan dolayı A noktasındaki basınç açıkça ani artış gösterir.



Daha sonra Lund(1951), deneyin ilk kısmı esnasında bir mol oksijenin her 2,2 eşdeğer gram çözünmüş gümüşe karşılık harcadığını hesaplamıştır. Deneyin daha sonraki bölümünde, basınç sabit olduğunda, çözünmüş gümüş miktarının yaklaşık toplam çözünmüş miktarın %5-10'u gibi çok küçük olduğunu bulmuştur.

$$R = \frac{2 \, d \, [\text{O}_2]}{dt} \quad (39)$$

Normal koşullar altındaki siyanür liçinde gümüşün çözünmesi için oksijen veya oksitleyici bir reaktif kullanılması zorunludur. Oksitleyici reaktif olarak, sodyum peroksit, potasyum permanganat, bromin, klorin sayılabilir. Ancak bunların gerek maliyetleri, gerekse kullanımdaki güçlükleri nedeniyle kullanım alanları yoktur. Ayrıca, uygun koşullar altında yapılan yeterli bir havalandırma ile kimyasal oksitleyicilerle alınanlar kadar iyi sonuçlar alınmaktadır.



Şekil 2.6 Gümüşün siyanür çözeltisinde çözünmesi esnasında oksijen absorpsiyonu

Çizelge 2.4. Gümüşün çözünmesi esnasında oksijen tüketimi

Zaman (dk)	Çözünmüş Ag (esdeğer gr.)	Harcanan O ₂ (mol)	Ag / O ₂
10	$2,96 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-5}$	2,05
40	$12,42 \times 10^{-5}$	$5,40 \times 10^{-5}$	2,30
120	$36,06 \times 10^{-5}$	$16,00 \times 10^{-5}$	2,25

Barsky, et al(1934), %0,10'luk NaCN çözeltisinde azot, oksijen ve onların karışımlarını kullanarak gümüş çözünmesini incelemişlerdir. Deneyler, 25°C'de, 100 ml çözelti ve eşdeğer hacimde gaz kullanılarak yapılmıştır. İlk bir saat sonunda alınan sonuçlar çizelge 2.5.'te verilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi gümüşün çözünme hızı kullanılan gazın oksijen içeriği ile doğrudan ilişkilidir.

Çizelge 2.5. 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

%0,1'den yüksek siyanür konsantrasyonlarında çözünme hızı doğrudan oksijenin kısmi basıncıyla orantılıdır. Bu koşullar altında çözünme hızı aşağıdaki eşitlikle verilebilir.

$$R = k_2 \cdot [O_2] \quad (40)$$

Oksijen basıncının artmasıyla hız, kesin olmamakla birlikte, artmaz. %0,1'den düşük siyanür konsantrasyonlarında ve yüksek oksijen basıncında, çözünme hızı yalnızca siyanür konsantrasyonuna bağlıdır. Çözünme hızının maksimum olması için çözeltildeki oksijen konsantrasyonu 4,62-7,65 arasında olmalıdır.

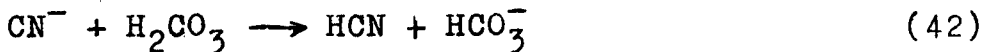
2.3.4. pH

Siyanür çözeltilerinde alkalitenin fonksiyonu aşağıdaki gibi sıralanabilir :

- 1- Hidrolizle siyanür kaybının önlenmesi; siyanür aşağıdaki tepkimeye göre hidrolize uğramaktadır ve tepkime sonucu serbestleşmiş HCN gazının gümüş üzerine çözücü bir etkisi yoktur.



- 2- Atmosferik CO₂ etkisiyle siyanür kaybının önlenmesi; siyanür aşağıdaki tepkimeye göre bozuşur.



- 3- Cevherin siyanür devresinden önce, bikarbonatlarının bozuşumu için,
- 4- Demir tuzları gibi asidik bileşiklerin nötralizasyonu için (siyanür devresinden önce),
- 5- Cevherde bulunan değişik minerallerin bozuşumu sonucu oluşan asidik bileşiklerin nötralizasyonu,
- 6- Siyanürlenmiş cevherden temiz çözeltili elde etmek için ince cevher parçalarının çökerek ayrılmasına yardımcı olmak,
- 7- Yüksek alkalitede çok kolay bozuşan tellürürler gibi minerallerin işlenmesinde üretim kolaylığı,

Alkaliteyi sağlamak amacıyla kireç yerine Na_2CO_3 gibi diğer alkaliler de kullanılabilir. Barsky, et al(1934), %0,1 NaCN ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 'nin etkisini araştırmışlardır. Yüzey alanı 10 cm^2 olan altın diskle yapılan çalışmalar sonucu; alkalite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile sağlandığında, pH 11'e 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 yavaşlamamakta ve pH 13,4'e kadar olan her değerde $\text{Ca}(\text{OH})_2$ içeren çözeltiden daha hızlı olmaktadır.

Pratikte ise, siyanür liçinde çözeltinin pH'ı genellikle 11-12 arasında tutulmaktadır.

2.3.5. Hidrojen peroksit

Siyanür çözeltilerinde gümüş ve altının çözünmesi esnasında oluşan hidrojen peroksit bir çok araştırmacıya konu olmuştur.

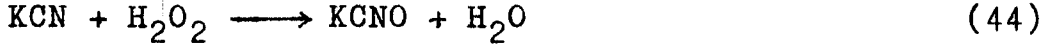
Oluşmuş hidrojen peroksit aşağıdaki katalitik bozuşma maruz kalabilir.



Bu, ya metal yüzeyinde heterojen ya da çözeltide bulunan iyonlar nedeniyle homojen olarak meydana gelir.

Boonstra(1943); Lund(1951), oksijen bulunmadığı ancak hidrojen peroksitin bulunduğu siyanür çözeltilerinde gümüş ve altın için deneyler yapmışlar ve çözünmenin çok yavaş olduğunu gözlemişlerdir. Küçük miktarlarda ($3,5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$) hidrojen peroksit ilavesi çözünme hızını etkilememektedir. Kameda(1949), $0,6 \times 10^{-2}$ - $0,9 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ hidrojen peroksit ilavesiyle altının çözünmesinin hızlandığını, fakat $1,2 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 'den fazla ilavelerin pratik olarak çözünmeyi durdurduğunu ortaya koymuştur.

Lund(1951), KCN ile H_2O_2 arasında şu tepkimenin meydana geldiğini ileri sürmektedir.



Daha fazla ilaveler tepkime(44) gereği, potasyum siyanat'ın potasyum karbonat'a hidrolizine neden olmaktadır.

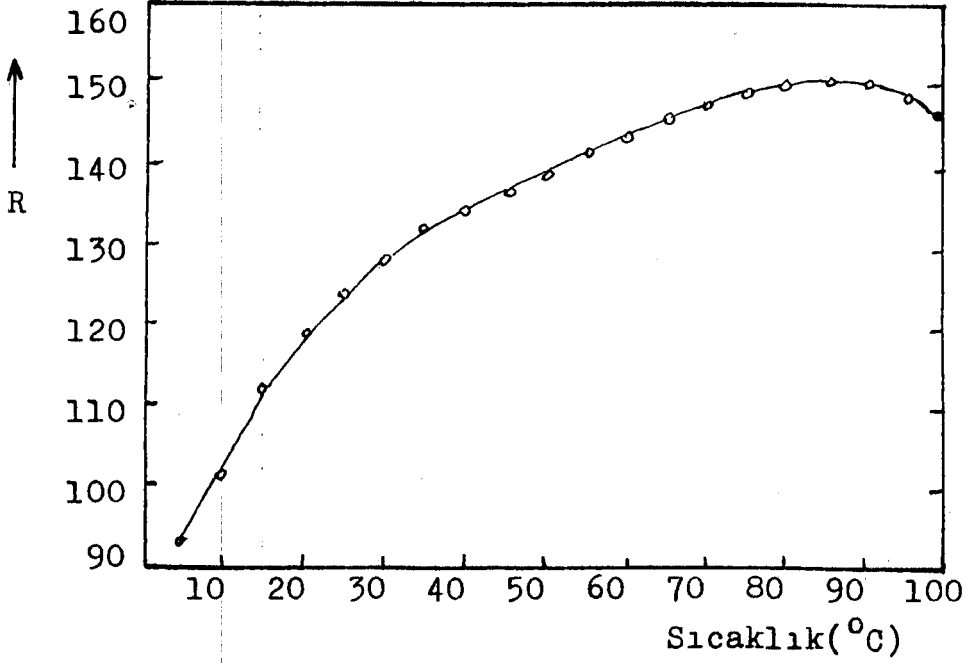
Andrejew(1913), hidrojen peroksit eklenmesi durumunda gümüşün çözünme hızının yaklaşık 18 kez arttığını, altının çözünme hızı üzerinde ise, az miktarların az etkili olduğunu, çok miktarların ise hızı azalttığını saptamıştır. Lund(1951), molar olarak, çözünen gümüşün oluşan hidrojen peroksite oranının 2,06-2,50 arasında olduğunu ortaya koymuştur.

2.3.6. Sıcaklık

Metalik gümüş içeren siyanür çözeltilerine ısıtma uygulandığında, çözünme hızını iki karşıt faktör etkiler. Sıcaklığın artması, çözeltilinin aktivitesini artırır, böylece gümüşün çözünme hızı artar. Aynı zamanda çözeltideki oksijen miktarı da, artan sıcaklıkla gazların çözünürlüğü azalacağından, azalacaktır. Bu durum, eğer gümüş metalikse bir avantaj sağlamaktadır.

Jullian, et al(1903), 0-100°C arasında değişen sıcaklıklarda %0,25 KCN içeren çözeltide gümüşün çözünebilirliğini araştırmışlardır. Gümüşün çözünme hızının maksimum 85°C'ye kadar arttığını bununla birlikte, bu sıcaklıktaki çözeltilinin oksijen içeriğinin 25°C'dekinin yarısı olduğunu gözlediler. Ayrıca, 100°C'de gümüşün çözünme hızının maksimum hızdan biraz daha az olduğunu buldular. Bu sıcaklıkta ise çözelti oksijen içermemekteydi.

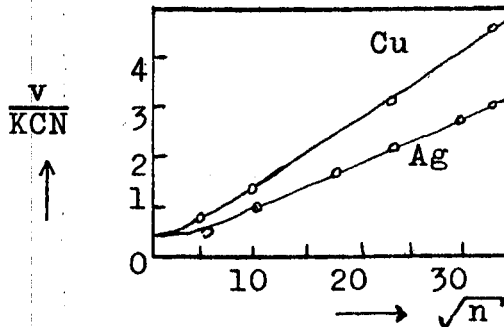
Pratikte, sıcak çözeltilerin kullanılmasının çeşitli dezavantajları vardır; bunlardan, pulp'ın ısıtma maliyeti, bakır ve demir sülfürler gibi cevher içindeki siyanisitle rin tepkimenin hızlanması nedeniyle siyanür sarfiyatını artırması, sıcaklıktan dolayı siyanürün bozuşumu sayılabilir.



Şekil 2.7. %0,25 KCN çözeltisinde altın çözünme hızına sıcaklığın etkisi

2.3.7. Karıştırma hızı

Bir çok araştırmacı, siyanür çözeltilerinde gümüş ve altının çözünmesi çalışmalarında karıştırma hızıyla çözünme hızının arttığını bildirmektedir. Bakır ve gümüşün çözünme hızı, çözelti içinde dönen, bu iki metalin diskinin hızının karekökü ile lineer olarak artar (Şekil 2.8.). Ancak, altın için karıştırmanın kesin bir değerine (150 d/d) kadar hız artmaktadır. Cathro (1963), daha yüksek karıştırma hızlarında altının çözünme hızının azaldığını saptamıştır.



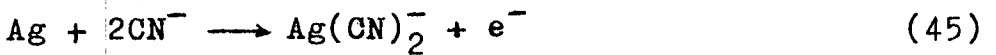
Şekil 2.8. Çözünme hızının karıştırma hızına bağımlılığı

2.3.8. Yabancı iyonların etkisi

Karakteristik olarak bazı mineraller gümüşle beraber bulunur ve bunların en önemlileri; altın, pirit, galen, arsenopirit, çinkoblend, sitibnit, pirotit ve kalkopirittir. Karbonatlı minerallerde bazı gümüş mineralleri ile birlikte bulunabilir. En yaygın gang mineralleri kuvars, feldspat, mika, garnet ve kalsittir. Cevher içindeki grafit gibi karbonlu malzemeler, siyanür liçinde gümüş-siyanür kompleksini adsorpladıkları için önemli bir sorun oluştururlar.

Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- ve SO_4^- gibi bazı iyonlar siyanür çözeltilisinde gümüş çözünme hızını etkilemez. Bu iyonlar geciktirme ya da hızlandırma etkisine sahip değildirler. Kurşun(II) iyonları, çözeltideki konsantrasyonuna bağlı olarak ya geciktirici ya da hızlandırıcı etkiye sahiptir. Konsantrasyonu kesin bir sınırı aştığında geciktirebilir, tersi durumda ise hızlandırabilir. Bu yabancı iyonların siyanür liçi üzerindeki etkisinin saptanması, çözünme süreci için oluşturulan iki benzer tepkimeden dolayı oldukça güçtür.

a- Argento-siyanür iyonu oluşturan oksidasyon tepkimesi, yani:



b- Oksijen redüksiyonuna göre;



Bu tepkimelerin yabancı iyonlardan etkilendiğini söylemek genellikle zordur ve literatürde çelişkili ifadeler yer almaktadır.

Bu soruna diğer bir yaklaşım da, anodik ve katodik tepkime üzerine ayrı ayrı yabancı iyonların etkisinin araştırılmasıdır. Bu, iki ayrı deneyde gümüş elektrodun potansiyel-akım yoğunluğu karakteristiklerindeki değişimin saptanması çalışmalarısıyla başarılabilir.

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

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

Birinci deneyde, gümüş yüzeyinde oksijen redüksiyonu üzerine yabancı iyonların etkisi çalışılabilir. İkinci deneyde ise, siyanür çözeltisinde gümüşün anodik redüksiyonu üzerine sözü edilen iyonların etkisi çalışılabilir.

2.3.8.1. Hızlandırma etkisi

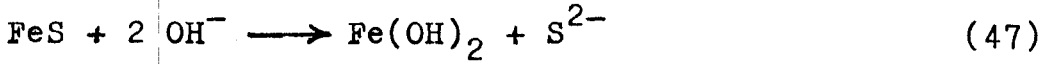
Haden(1938), küçük miktarlardaki Pb ve Hg tuzlarının çözünmeyi hızlandığını gözlemiştir. Daha sonra, Fink, et al(1950), talyum ve bizmut tuzlarının da çözünmeyi hızlandığını bildirmektedirler. Araştırmacılar, siyanür çözeltilerinde elektrot potansiyeli hesaplamalarından, gümüş ve altının yalnız bu dört metal iyonu ile yer değiştirdiği sonucuna vardılar. Ayrıca bu metallerin varlığında, hızlı çözünmenin, yer değiştirmeden dolayı oluşan alaşım yapabilme özelliği nedeniyle altın veya gümüş yüzeyindeki alterasyondan dolayı olduğunu bulmuşlardır.

Çözünme difüzyon kontrollü bir süreç olduğundan dolayı, metal yüzeyindeki bir değişme, reaktiflerin metalik yüzeye difüze oldukları sınır tabaka kalınlığında bir azalmaya neden olabilir.

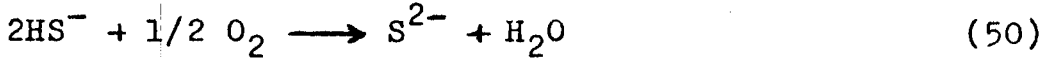
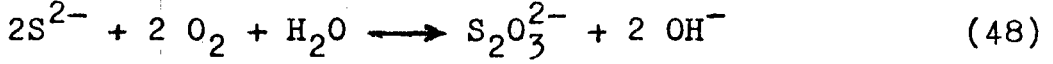
2.3.8.1. Geciktirme etkisi

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

I- Çözeltideki oksijenin harcanması: Gümüşün çözünmesi için oksijen gerektiğinden dolayı siyanür çözeltisindeki tepkimeler esnasında oksijen yokluğu çözünme hızında bir azalmaya neden olur. Pirotitten alkali ortamda sülfid ve Fe(II) hidroksit oluşur.

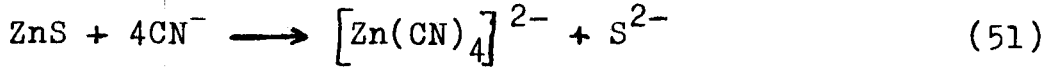


Oksijen varlığında, Fe(II) hidroksit kolayca oksitlenerek Fe(III) hidroksit oluşturur. Sülfid iyonları kısmen tiyosülfat ve polisülfite oksitlenir.

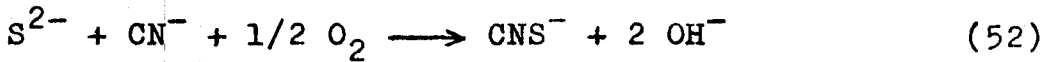


II- Serbest siyanür tüketimi: Bunun nedenleri aşağıdaki gibi sıralanabilir.

a) Siyanür kompleks oluşumu: Gümüş cevheriyle birlikte bulunan bazı demir, bakır ve çinko mineralleri siyanür çözeltilerinde çözünür ve siyanür kaybına neden olur.



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



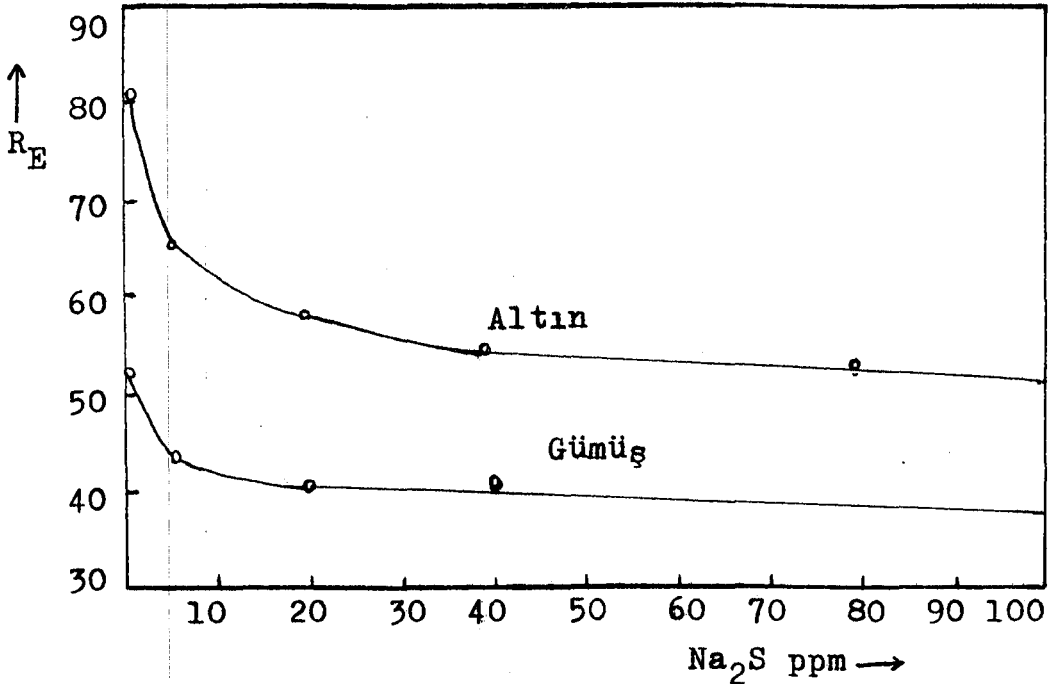
c) Gang malzemesi üzerine adsorpsiyon: Alüminasil-katlar, kuvars ve demir hidroksitler güçlü bir siyanür adsorplayıcı özelliğe sahiptirler.

III- Metal yüzeyi üzerinde film oluşumu:

a) Sülfidler: Siyanür çözeltilerinde olabildiğince küçük miktardaki (0,5 ppm) sülfür iyonları çözünmeyi geciktirmektedir. Bunun nedeninin, gümüş yüzeyi üzerinde argentosülfid filmi oluşması olduğu kabul edilmektedir. Kudry, et al(1954), oksijen içermeyen KCN çözeltilisinde, gümüşün elektrot potansiyeli üzerinde, sülfür iyonunun etkisini kantitatif olarak çalışmışlardır. Ayrıca, başka bir deneyde oksijen varlığının etkisini de araştırmışlardır. Yaptıkları ilk deneyde çok küçük bir değişim gözlemlerine karşı, ikinci deneyde potansiyelin fazlaca etkilendiğini saptamışlardır. Küçük bir miktar sülfürün anodik tepkimeyi etkile-

mediğini, oksijenin katodik redüksiyona doğru gümüşün yüzeyini bozduğunu belirtmektedirler. Böylece, metal yüzeyi üzerinde bir film oluştuğu kanısına varmışlardır. Sülfür iyonlarının çözünme hızına olumsuz etkisi şekil 2.9.'da verildiği gibi Na_2S ile denenmiş, altın ve gümüş için olumsuz etki gösterdiği saptanmıştır.

b) Peroksitler: Kalsiyum iyonunun gümüş çözünmesi üzerine etkisi yoktur. Bununla birlikte pH 11,5'de çözünme hızını azalttığı bildirilmektedir. Aynı pH'da diğer alkallerle yapılan deneylere göre altın ve gümüşün çözünme hızında azalma görülmektedir.



Şekil 2.9. %0,25 KCN çözeltisindeki Na_2S 'ün altın ve gümüş çözünme hızına etkisi

c) Çözünmez siyanürler: Thompson(1947), Pb(II) iyonlarının geciktirme etkisinin metal yüzeyinde oluşan Pb(CN)_2 filminden kaynaklandığını ileri sürmekteyse de bu fikir henüz kanıtlanmamıştır.

3. ETİBANK 100. YIL GÜMÜŞ İŞLETMESİ MÜESSESESİ

3.1. Yörenin Jeolojisi

Sahada yapılan jeolojik çalışmalar sonucunda, formasyonların üç değişik jeolojik zamanda oluştuğu belirlenmiştir. Bunlar sırasıyla aşağıda verildiği gibidir.

Paleozoik: Yörenin en eski formasyonları, paleozoik yaşlı kristalen şistler ve mermerlerdir. Kristalen şistler sahanın tabanını oluşturmaktadır. Kristalen şistlerle aynı yaşta olduğu kabul edilen mermerler çalışma alanının doğusunda iki ayrı noktada yüzeylenmişlerdir.

Mezozoik: Mezozoik yaşlı formasyon olarak karmaşık seri bulunmaktadır. Sahanın kuzey-batısında 2 km²'lik bir alanda odacıklar şeklinde yüzeylenmişlerdir. Karmaşık serinin alt seviyelerini vadi içinde serpantinleşmiş peridotitler oluşturmuştur.

Senozoik: İki tersiyer formasyon oluşmuştur. Bunlar, neojenin miyosen ve pliyosen katlarının oluşturdukları tüf, tüfit ve kireçtaşlarıdır. Genç olan üçüncü formasyon ise kuvaterner boyunca çökelen alüvyonlardır.

Yöre kayaçlarının yaşlıdan gence doğru yerleşimi şu sırayı izlemektedir.

- 1- Kristalen şistler
- 2- Mermerler
- 3- Karmaşık seri
- 4- Altere tüf ve tüfit
- 5- Kireçtaşları ve dolomitli kireçtaşları
- 6- Bazalt
- 7- Alüvyon

Yörede bulunan maden yatağı polimetallik bir cevherleşmedir. Makroskobik olarak bakıldığında Pb-Sb cevherleşmesi görülmektedir. Ayrıca, çinkoblend ve realgar da diğer cevherlere eşlik ederler.

Yataktaki cevherlerin içerdiği mineraller ve kristal

boyutları ile yerleşimi gözönüne alınarak aşağıdaki gibi bir gruplandırma yapılabilmektedir.

1- Boşluk dolgusu; barit, kuvars, kalsedon ve simitsonit mineralleri

2- Damar tipi cevher

- a) Kuvars ganglı iri kristalli galen damarları
- b) Barit ganglı galen damarları
- c) Kuvars ve barit ganglı Pb-Zn-Sb'li polimetalik damarlar
- d) Galen damarları
- e) Antimonit damarları
- f) Barit ve kuvars damarları

3- Saçınımlı cevher

- a) Saçınımlı galenler
- b) Saçınımlı çinkoblendler
- c) Saçınımlı antimonitler
- d) Saçınımlı polimetalik cevher

3.2. Gümüş Üretim Süreci

Açık işletme metoduyla kazanılan cevher kırma-öğütme ünitesinde %80 -0,074 mm'ye öğütülerek liç işleminin gerçekleştirileceği her biri 2000 m³'lük tanklara beslenir. Ortalama 48 saatlik liç süresi sonunda elde edilen gümüş siyanür çözeltisi önce tiknerlerde ardından da ince filtrasyon ünitesinde katı maddelerden arındırılır. Gaz ayırma kulesinde oksijeni alınan çözelti çinko tozu ile işleme tabi tutularak gümüş çöktürülür. Çöken gümüş pres filtrelerde tutulur. Yaklaşık %50 gümüş içeren çökelti, izabe ünitesinde ergitilerek Dorée anodu haline getirilir. Elektroliz ünitesinde ise Dorée metalinden %99,9 saflıkta gümüş elde edilir.

Bu proses sonucu, işletme tam kapasite çalıştığında yılda 1 milyon ton cevher işleyebilir. Tesisin cevherden gümüş kazanma verimi %68 olarak belirlenmiştir. Bu durumda tesis tam kapasiteyle çalıştığında yaklaşık olarak 122,4

ton/yıl gümüş üretebilir.

Tesis, istenildiğinde parça boyut dağılımı, serbest siyanür konsantrasyonu ve pH gibi önemli parametrelerin ölçülebilmesi için kontrol ve enstrümantasyon cihazlarıyla donatılmıştır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Cevherin Tanımı

Deneyler, Etibank 100. Yıl Gümüş İşletmesi Müessesesi'nde bulunan acil stok sahasından temsili olarak alınan örneklerle yapılmıştır.

4.1.1. Kimyasal özellikler

Cevher örneğinin kimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.1.'de verilmektedir.

Çizelge 4.1. Örneğin kimyasal bileşimi

Element veya bileşik	%	Element veya bileşik	%
Pb	1,42	Ag(gr/t)	240
Cu	0,04	BaSO ₄	20,74
Fe	7,34	SiO ₂	44,22
Zn	2,31	Al ₂ O ₃	4,56
As	1,36	CaO	1,68
S	6,81	MgO	1,12
Sb	0,40	Ateşte kayıp	8,78

Ayrıca, Krupp firmasının Etibank Silver Projekt'inde, eser miktarda Cd, F, Sr gibi elementlerin de bulunduğu bildirilmektedir.

4.1.2. Mineralojik özellikler

Sahada görülen oluşumlardan, silisli sinter ve çörtler içinde görülen disemine BaSO₄-ZnS-PbS-Sb₂S₃ mineralizasyonu ve tüflerde görülen emprenye PbS-ZnS mineralizasyonu

nu gümüş madenciliği açısından önemlidir.

Gümüş minerallerinin en önemlisi olan arjantit(Ag_2S), yaygın olarak kuvars kristalleri arasındaki boşlukları dolduran 0,010-0,020 mm büyüklüğünde taneler halinde görülmekte olup, bu taneler birleşerek iskeletimsi yapıya sahip tane grupları oluşturmakta, miktar itibarıyla az olmakla birlikte büyüklüğü 0,500 mm'ye kadar çıkan tane gruplarına da rastlanmaktadır. Ag_2S -ZnS kenetlenmelerinde daha genç mineral olan Ag_2S , ZnS'in yerine geçmektedir.

Yapılan mikroprob analizlerine göre, %14,3 ile %17,7 arasında gümüş içeren Gümüşköy tetraedritleri $[(Cu, Ag)_{10}(Zn, Fe)_2(Sb, As)_4S_{13}]$, genellikle 0,020 mm'den küçük boyuttaki kapanımlar halinde galenit ve nadiren sfaleritle birlikte görülmektedir.

Kesin olarak bilinen diğer gümüş mineralleri, pirarjirit(Ag_3SbS_3), miarjirit($AgSbS_2$), stefanit(Ag_5SbS_4) ve andorit($AgPbSb_3S_6$)'tir. Tane boyları genellikle 0,005-0,050 mm arasında değişmekte olup, tane boyu 0,100 mm'den büyük olan tane gruplarına da rastlanmaktadır. Bu mineraller, matrikste dağınık taneler halinde bulunmakta, Pb-Sb-Sulfotuzları ve galenit ile veya kendi aralarında kenetlenmeler meydana getirmektedirler. Kuvars ve kalsedondan oluşan matrikste tek başına görülen ve kalitatif mikroprob analiziyle gümüş içerdiği anlaşılan bir kaç mikrometre büyüklüğündeki tanelerin, hangi minerale ait olduğu optik yöntemlerle ve mikroprobla belirlenememiştir.

Boşluklu yapıdaki bir jelpiritte %3,5'a, galenitte %0,37'ye, Pb-Sb-Sulfotuzlarında %1,2'ye kadar çıkan gümüş değerleri ölçülmüştür (Yiğitgüden, 1984,1987).

Cevherin içerdiği önemli minerallerin yüzde dağılımları Çizelge 4.2.'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Mineralojik bileşim

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-Sulfotuz- ları	1,50

4.2. Deney Yöntemi ve Deney Düzenegi

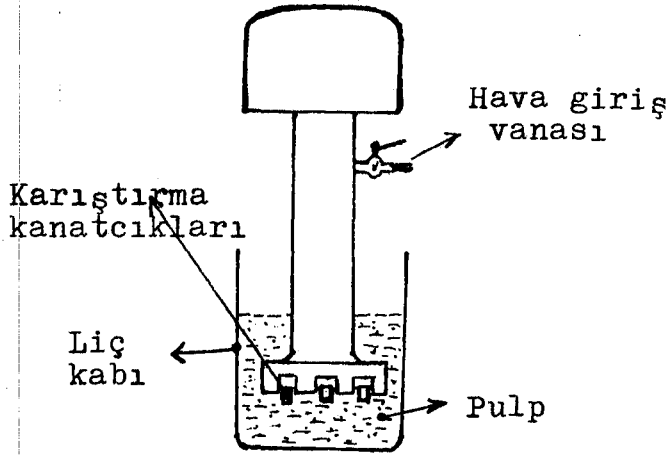
Yapılan deneylerde tesis şartları baz alınmış olup, sadece tane boyutunun etkisini ortaya koyabilmek için, tane boyutu değişken olarak tutulmuştur. Tesis koşulları aşağıdaki gibidir.

Siyanür konsantrasyonu	: 1,50 gr/l
d_{80}	: 0,074 mm
pH	: 10,5-11,5
Hava miktarı	: 1,5 l/dk
Liç süresi	: 48 saat
Katı oranı	: %30

Deneylerde karıştırma ve hava verme işlemi flotasyon makinasıyla gerçekleştirilmiştir. Deney kabı olarak iki litrelik cam kavanoz kullanılmış olup deneylerin her birinde 300 gram cevher örneği kullanılmıştır. Gerekli pH ise %10'luk CaO ile ayarlanmıştır.

Yapılan deneylerde, 300 gram cevher için 3 gram NaCN deneyin başlangıcında %10'luk çözelti halinde eklenmiştir. Diğer deney koşulları ise aşağıdaki gibidir.

Tane boyutu	: Değişken
Katı oranı	: %30
Sıcaklık	: Oda sıcaklığı
Karıştırma hızı	: 550 d/dk
pH	: 11,00
Süre	: 48 saat
Pb(NO ₃) ₂	: 2 gr/l
Hava miktarı	: 15 ml/s



Şekil 4.1. Deney düzeneği

4.3. Boyut Küçültme

Kırma işlemleri sonucu -2 mm boyuta ufalanan cevher, örnek azaltma işlemleri sonucu 750 gramlık kısımlar halinde torbalanmıştır. Daha sonra bilyalı değirmende farklı zaman sürelerinde kuru öğütme işlemi gerçekleştirilerek farklı tane boyut dağılımlı deney örnekleri elde edilmiştir.

Bir kısım deneyde ise, cevherin çatlak oluşumuna uygunluğunu ve bunun gümüşün çözünme verimine etkisini araştırmak için -2 mm boyutlu cevher çekiçli kırıcıyla ufalanmıştır.

4.4. Tane Boyutunun Gümüşün Çözünürlüğüne Etkisini Araştırma Deneyleri

Deneylerin sonuçları, öğütülme sürelerine göre tane boyut dağılımlarıyla ardarda verilecektir.

Çizelge 4.3. 5 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	2,31
-2,80 +1,00	9,54
-1,00 +0,60	4,05
-0,60 +0,30	4,91
-0,30 +0,15	9,25
-0,15 +0,074	14,45
-0,074	55,49

Çizelge 4.4. 5 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,78	25,59
3	3,63	30,11
6	3,47	35,38
12	3,14	46,67
24	3,09	51,94
48	2,06	54,45

Çizelge 4.5. 10 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	1,18
-2,80 +1,00	6,87
-1,00 +0,60	2,37
-0,60 +0,30	4,27
-0,30 +0,15	10,43
-0,15 +0,074	13,27
-0,074	61,61

Çizelge 4.6. 10 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,77	23,33
3	3,62	32,62
6	3,46	37,72
12	3,16	43,56
24	3,08	49,78
48	2,051	58,02

Çizelge 4.7. 15 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	1,06
-2,80 +1,00	5,29
-1,00 +0,60	2,12
-0,60 +0,30	2,65
-0,30 +0,15	4,76
-0,15 +0,074	15,34
-0,074	68,78

Çizelge 4.8. 15 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,77	27,10
3	3,61	33,87
6	3,45	38,39
12	3,16	45,16
24	3,09	50,43
48	2,042	60,06

Çizelge 4.9. 20 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	0,70
-2,80 +1,00	4,23
-1,00 +0,60	0,70
-0,60 +0,30	1,41
-0,30 +0,15	2,82
-0,15 +0,074	14,08
-0,074	76,06

Çizelge 4.10. 20 dakika öğütülmüş örnekle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,77	25,38
3	3,59	47,07
6	3,43	55,65
12	3,14	60,17
24	3,07	64,25
48	2,042	69,24

Çizelge 4.11. 25 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	0,63
-2,80 +1,00	2,53
-1,00 +0,60	0,63
-0,60 +0,30	1,27
-0,30 +0,15	1,90
-0,15 +0,074	12,66
-0,074	80,38

Çizelge 4.12. 25 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,77	30,26
3	3,58	51,86
6	3,40	60,28
12	3,10	66,11
24	3,05	70,86
48	2,03	76,09

Çizelge 4.13. 30 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	0,24
-2,80 +1,00	1,88
-1,00 +0,60	0,47
-0,60 +0,30	1,41
-0,30 +0,15	1,88
-0,15 +0,074	9,41
-0,074	84,71

Çizelge 4.14. 30 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,73	46,12
3	3,59	51,66
6	3,42	55,56
12	3,13	61,12
24	3,06	67,78
48	2,02	78,89

Çizelge 4.15. 35 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	0,35
-2,80 +1,00	1,77
-1,00 +0,60	0,24
-0,60 +0,30	0,24
-0,30 +0,15	0,82
-0,15 +0,074	8,24
-0,074	88,34

Çizelge 4.16. 35 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,69	46,66
3	3,57	51,97
6	3,38	55,68
12	3,08	60,99
24	3,05	68,94
48	2,01	81,14

Çizelge 4.17. 40 dakika öğütülmüş örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+2,80	0,30
-2,80 +1,00	1,44
-1,00 +0,60	0,30
-0,60 +0,30	0,15
-0,30 +0,15	0,45
-0,15 +0,074	6,35
-0,074	91,01

Çizelge 4.18. 40 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
1	3,71	48,94
3	3,53	59,76
6	3,37	61,46
12	3,08	64,87
24	3,06	73,41
48	2,00	85,36

Çizelge 4.19. Değirmende öğütülen örneğin %100 -0,074 mm boyutlu kısmıyla yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
24	3,16	80,89
48	2,16	94,89

Çizelge 4.20. Değirmende öğütülen örneğin %100 +0,074 mm boyutlu kısmıyla yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
24	3,36	36,06
48	2,18	44,55

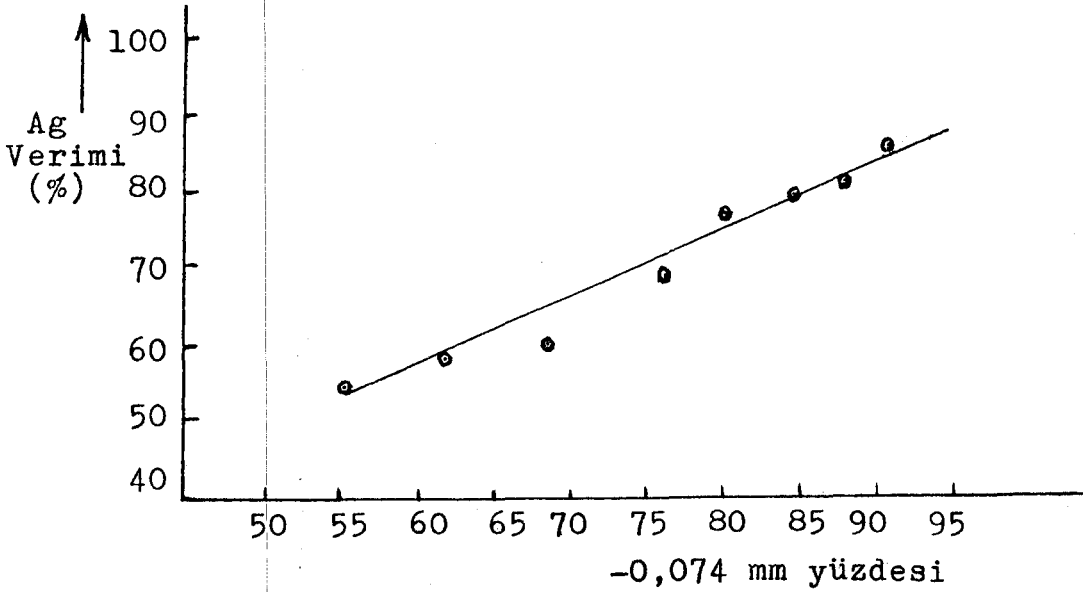
Çizelge 4.21. Değirmende öğütülen örneğin +0,074 mm boyutlu kısmının -0,074 mm boyuta ufanmasıyla yapılan deneyin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	NaCN (gr/l)	Verim % Ag
24	3,32	58,33
48	2,14	76,36

Çizelge 4.22. Yapılan deneylerde kullanılan örneklerin, -0,074 mm yüzdelerine göre verim değişimleri ve NaCN tüketimleri

Süre (saat) -0,074 mm yüzdesi	Verim (%Ag)						NaCN tüketimi kg/ton
	1	3	6	12	24	48	
55,49	25,59	30,11	35,38	46,67	51,94	54,45	5,192
61,61	23,33	32,67	37,72	43,56	49,78	58,02	5,214
68,78	27,10	33,87	38,39	45,16	50,43	60,06	5,236
76,06	25,38	47,07	55,65	60,17	64,25	69,24	5,236
80,38	30,26	51,86	60,28	66,11	70,86	76,09	5,263
84,71	46,12	51,66	55,66	61,12	67,78	78,89	5,285
88,34	46,66	51,97	55,68	60,99	68,94	81,14	5,307
91,01	48,94	59,76	61,46	64,87	73,41	85,36	5,329
100,00*	-	-	-	-	80,89	94,89	4,964

* Değirmende öğütülen örneğin %100 -0,074 mm boyutlu kısmıyla yapılan deney



Şekil 4.2. -0,074 mm yüzdesine göre Ag verimi

4.5. Çekiçli Kırıcıyla Ufalanın Örnekler ile Yapılan Deneyler

Bir kısım örnek, çekiçli kırıcıyla ufalanarak bunun gümüşün çözünürlüğüne etkisi araştırılmıştır. Ayrıca, çekiçli kırıcıda ufalanın örnek, daha sonra bilyalı değirmende de öğütülerek bunun da gümüşün çözünürlüğüne etkisi incelenmiştir. Alınan sonuçlar, sadece bilyalı değirmen öğütmesi uygulanan örneklerin sonuçlarıyla birlikte karşılaştırmalı olarak verilecektir.

Çizelge 4.23. Çekiçli kırıcıda iki kez ufalanın örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+0,60	2,67
-0,60 +0,30	16,00
-0,30 +0,15	13,33
-0,15 +0,074	12,00
-0,074	56,00

Çizelge 4.24. Çekiçli kırıcıda iki kez ufalanın örnek ile bilyalı değirmende 5 dakika öğütülen örneğin verim ve NaCN değişimi

Zaman (saat)	Çekiçli kırıcıda ufalanın örnek		Bilyalı değirmende ufalanın örnek	
	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)
1	3,79	32,41	3,78	25,59
3	3,69	41,48	3,63	30,11
6	3,51	48,61	3,47	35,38
24	3,11	60,28	3,09	51,94
48	2,18	67,41	2,06	54,45

Çizelge 4.25. Çekiçli kırıcıda üç kez ufalanan örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+0,60	1,23
-0,60 +0,30	12,88
-0,30 +0,15	13,50
-0,15 +0,074	12,27
-0,074	60,12

Çizelge 4.26. Çekiçli kırıcıda üç kez ufalanan örnek ile bilyalı değirmende 10 dakika öğütülen örneğin verim ve NaCN değişimi

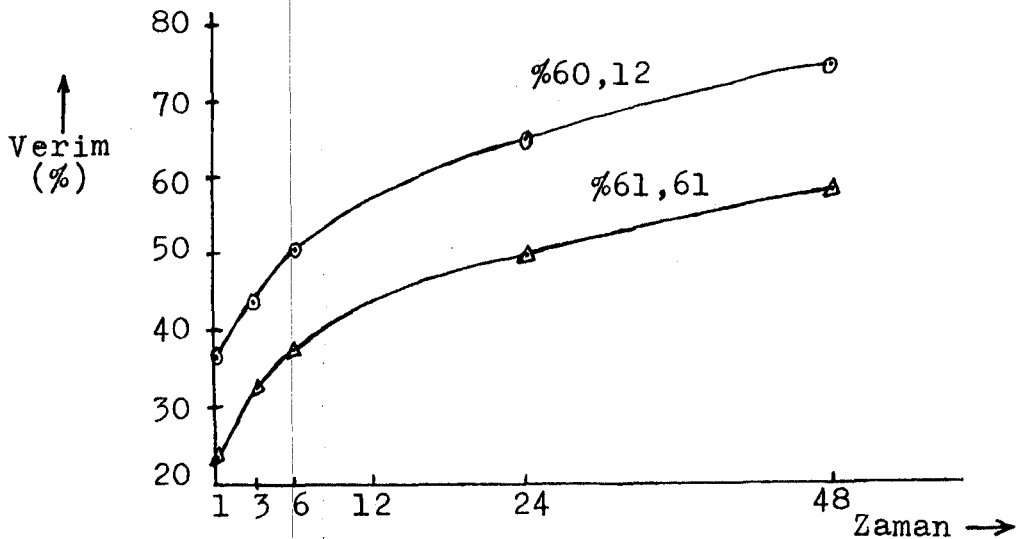
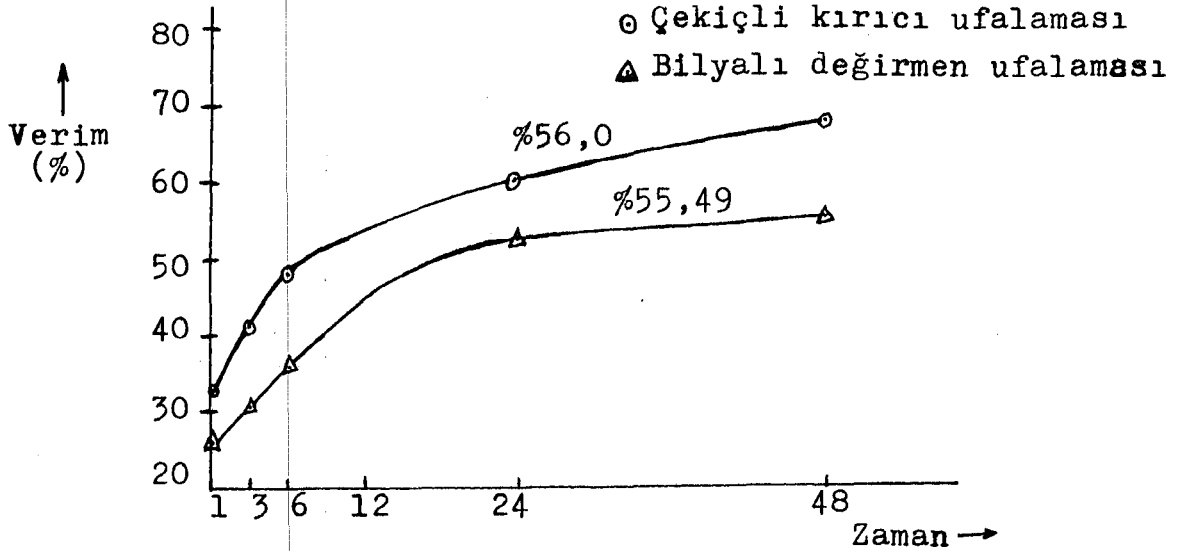
Zaman (saat)	Çekiçli kırıcıda ufalanan örnek		Bilyalı değirmende ufalanan örnek	
	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)
1	3,78	36,58	3,77	23,33
3	3,67	43,51	3,62	32,62
6	3,50	50,45	3,46	37,72
24	3,10	64,95	3,08	49,78
48	2,16	74,41	2,051	58,02

Çizelge 4.27. Çekiçli kırıcı+bilyalı değirmen uflaması uygulanan örneğin tane boyut dağılımı

Boyut(mm)	% Ağırlık
+0,30	0,5
-0,30 +0,15	7,5
-0,15 +0,074	17,0
-0,074	75,0

Çizelge 4.28. Çekiçli kırıcı+bilyalı değirmende ufalanan örnek ile yalnız bilyalı değirmende ufalanan(20 dakika) örneğin verim değişimi

Zaman (saat)	Verim (%Ag)	
	Ç.kırıcı+B.değirmende ufalanan örnek	Bilyalı değirmende ufalanan örnek
24	68,06	64,25
48	82,96	69,24



Şekil 4.3. Çekiçli kırıcı ve bilyalı değirmen ufalamalarının verim değişimleri(-0,074 mm yüzdelere göre)

4.6. $Pb(NO_3)_2$ Konsantrasyonunun Etkisini Araştırma Deneyleri

$Pb(NO_3)_2$ etkisini araştırmak için 1,2,3 gr/l $Pb(NO_3)_2$ konsantrasyonlarında deneysel çalışmalar yapılmıştır.

Çizelge 4.29. 10 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneylerin verim ve NaCN değişimleri

Zaman (saat)	$Pb(NO_3)_2$ kons.			
	1 gr/l		2 gr/l	
	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)
1	3,85	28,00	3,77	23,33
3	3,61	32,28	3,62	32,62
6	3,45	37,33	3,46	37,72
24	2,65	46,67	3,08	49,78
48	2,04	58,67	2,051	58,02

Çizelge 4.30. 15 dakika öğütülmüş örneklerle yapılan deneylerin verim ve NaCN değişimleri

Zaman (saat)	$Pb(NO_3)_2$ kons.			
	3 gr/l		2 gr/l	
	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)	NaCN(gr/l)	Verim(%Ag)
1	3,92	26,34	3,77	27,10
3	3,77	32,74	3,61	33,87
6	3,53	37,26	3,45	38,39
24	3,14	47,04	3,09	50,43
48	2,06	60,22	2,042	60,06

5. SONUÇLAR

Yapılan deneyler sonucunda tane boyutunun küçülmesiyle orantılı olarak gümüş veriminin de arttığı gözlenmiştir. Buna paralel olarak siyanür tüketiminde de bir artış görülmüştür.

Bilyalı değirmenle, tesiste kullanılan boyuta ufalanan örnekten, tesisin proje verimine (% 70) göre daha yüksek bir verim (% 76,09) elde edilmiştir. Buna karşılık tüketilen siyanür miktarı tesistekinden yaklaşık iki kat fazladır (5,263 kg/t).

Yapılan analizler sonucu, cevherin bilyalı değirmen ufalaması sonucunda iri boyutta (+0,074 mm) kalan kısımdaki gümüş tenörünün yaklaşık 376 gr/t, ince boyuttaki (-0,074 mm) kısmın gümüş tenörünün ise yaklaşık 176 gr/t olduğu belirlenmiştir. Bu durum ise verim düşüşüne neden olmaktadır.

Çekiçli kırıcıyla ufalanan örneklerden, bilyalı değirmenle ufalananlara göre yaklaşık % 23,8 (%56 -0,074 mm) ve % 28 (%60,12 -0,074 mm) gibi verim artışları elde edilmiş olup, çekiçli kırıcıyla çatlak oluşumunun sağlandığı sonucuna varılmıştır. Ayrıca, çekiçli kırıcı+bilyalı değirmen kullanılarak ufalanan örnekten de, sadece bilyalı değirmenle ufalanana göre yaklaşık % 20 (%75 -0,074 mm) verim artışı sağlanmıştır. Diğer taraftan cevhere bilyalı değirmen öğütmesi uygulandığında ufalamanın geniş bir tane boyut aralığında gerçekleştiği, buna karşılık çekiçli kırıcı ve çekiçli kırıcı+bilyalı değirmen ufalamasında ise daha dar tane boyut aralığında gerçekleştiği görülmüştür. Buna ek olarak, çekiçli kırıcıda ufalanan örnek, bilyalı değirmende öğütüldüğünde, öğütme süresinde önemli bir azalma görülmüştür.

$Pb(NO_3)_2$ 'ın çalışılan konsantrasyonlarda (1,2,3 gr/l) gümüş verimini etkilemediği gözlenmiştir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Andrejew, J.J., 1913, Verzögerungserscheinungen beim lösen von gold und silber in wässrigen cyanidlösungen. Z. Elektrochem., v.19, p.667
- 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
- Bodlaender, G., 1896, Die chemie des cyanidverfahrens. Z. Angew.Chem., v.9, p.583-587
- Boonstra, B., 1943, Über die lösungsgeschwindigkeit von gold in kaliumcyanid-lösungen. Korros. Metall-schutz., v.19, p.146-151
- 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. Metals., 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 wässrigen 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.
- 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 sil-
ver ores. Griffin London, 3rd. Edition
- Kameda, M., 1949, Fundamental studies on solution of gold
in cyanide solutions. Sci.Rept.Research Inst.
Tohuko 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.Metals.,v.6,p.541-548
- Lund, V., 1951, The corrosion of silver by potassium cyanide
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., 1965, Mineral processing.3rd.Edition,Elsiever
Pub.Co.
- Thompson, P.F., 1947, The dissolution of gold in cyanide
solution. Trans.Electrochem. Soc.,v.91,p.41-71
- Weiss, N.L., 1985, Mineral processing handbook. New York.,
v.2,p.13-23,13-24
- Yiğitgüden, H.Y., 1984, Die silbererzlagertstätte Gümüşköy
bei Kütahya, Westanatolien-Türkei.Dissertation
RWTH Aachen., p.71-74
- Yiğitgüden, H.Y., 1987, Gümüş madenlerinde proses minera-
lojisi ve Gümüşköy örneği. 10.Türkiye Madencilik
Bilimsel ve Teknik Kongresi,Ankara.,p.233-234
-, Assesment and preliminary desing of Gümüşköy,
silver projekt for Etibank,Fried. Krupp GmbH,1980