

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



124374

KATI ATIKTAN GÜMÜŞÜN ULTRASES
DESTEKLİ TİYOÜRE LİÇİNG METODU İLE
GERİ KAZANIMI

Mahir İNCE

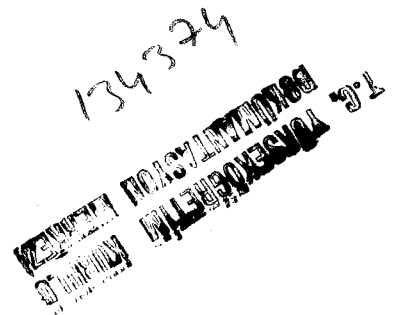
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Yrd.Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL

GEBZE

2003





Mahir İNCE'nin tez çalışması G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 16/06/2003 tarih ve 2003/18 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

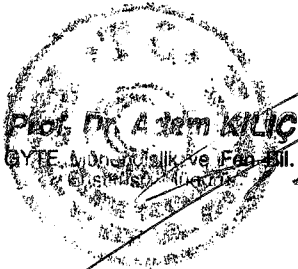
ÜYE : Yard.Doç.Dr. M. Salim ÖNCEL
(Tez Danışmanı)

ÜYE : Prof.Dr. Vefa AHSEN

ÜYE : Prof.Dr. Mahmut BAYRAMOĞLU

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
..25.07.2003..... tarih ve ..2003/24..... sayılı kararı.

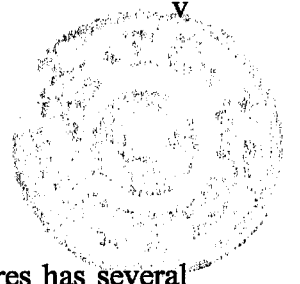


ÖZET

Altın ve gümüş gibi değerli metallerin liçinginde kullanılan tiyotüre prosesi klasik siyanür prosesine göre bir çok avantaja sahiptir. Ayrıca son yıllarda liçing çalışmalarında ultrases kullanımı giderek artmaktadır.

Bu çalışmada siyanür ile liçing yapan Kütahya 100. yıl Gümüş işletmesinin katı atığındaki gümüşün liçingi için söz konusu iki teknik birleştirilmiştir. Çalışmada ilk hedef bu metodun teknik performansının değerlendirmesidir. Maksimum verimi sağlamak için belirlenen sekiz farklı değişken üzerinden faktöriyel deney tasarımı ve en dik çıkış metodu uygulanmıştır. Sonuç olarak laboratuvar ölçeğinde yapılan deneyler, metodun uygulanabilir olduğu göstermiştir.

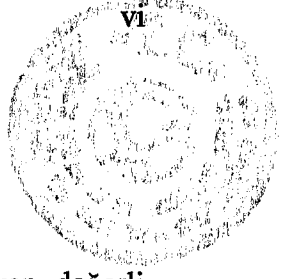
SUMMARY



Thiourea leaching of precious metals such as gold and silver from ores has several advantages when compared with conventional cyanidation process. In recent years, the use of ultrasound in leaching processes is becoming increasingly popular in hydrometallurgy. This study deals with combining these two techniques for silver leaching from solid waste of a cyanidation leach plant located in Kütahya, Turkey. The primary aim of this research is to assess the technical performance of the method. To achieve maximum leaching yield, eight process variables have been selected to estimate optimum process conditions by means of statistical factorial design and steepest ascent techniques. Laboratory scale experiments showed that complete leaching of silver may be achieved by this process.



TEŞEKKÜR



Tez çalışmam sırasında benden bilgi ve tecrübesini esirgemeyen değerli Hocam Yrd. Doç. Dr. M. Salim Öncel'e, çalışmalarına yön veren Prof. Dr. Mahmut Bayramoğlu'na teşekkürlerimi sunarım.

Deneyisel çalışmalarında her türlü laboratuvar imkanı sağlayan TSE Kimya Laboratuvar çalışanlarına, özellikle Mehmet Arslan'a teşekkür ederim.

Ayrıca tez hazırlamam sırasında yardımlarını gördüğüm Mustafa Okutan'a ve Suat Özgül'e teşekkür ederim.

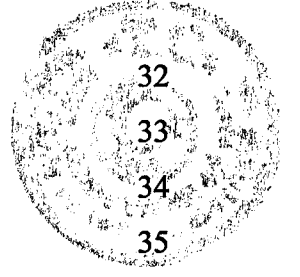


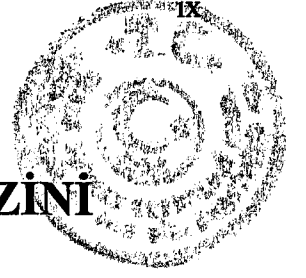


İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
TABLolar DİZİNİ	xi
1. GİRİŞ	1
1.1. Amaç ve Kapsam	1
1.2. Önceki Çalışmalar	2
1.2.1. Tiyoüre Liçingi ile İlgili Çalışmalar:	2
1.2.2. Ultrases Destekli Liçing ile İlgili Çalışmalar	6
2. GÜMÜŞ ve CEVHERLERİ	8
2.1. Gümüşün Ekonomik Değeri ve Kullanım Alanları	10
2.2. Türkiye Gümüş Cevheri Potansiyeli ve Üretimi	11
3. ETİBANK 100. YIL GÜMÜŞ İŞLETMESİ SİYANÜR İLE GÜMÜŞ ÜRETİM TESİSİ	13
4. GÜMÜŞ ELDESİNDE DİĞER LİÇİNG METOTLARI	18
4.1. Tiyoşülfat ile Liçing Metodu	18
4.2. Tiyoşianat ile Liçing Metodu	19
4.3. Klor ile Liçing Metodu	19
4.4. Brom ile Liçing Metodu	20
4.5. İyot ile Liçing Metodu	20
4.6. Tiyoüre ile Liçing Metodu	20
4.6.1. Liçing Kimyası ve Kinetiği	21
5. ULTRASES KİMYASI	25
6. MATERYAL VE METOD	30
6.1. Materyalin Temini ve Hazırlanması	30

6.2. Deney Düzeneği	32
6.3. Deneyin Yapılışı	33
6.4. Faktoriyel Deney Tasarımı	34
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	35
7.1. En Dik Çıkış Metodu	41
SONUÇLAR ve ÖNERİLER	43
KAYNAKLAR	46
ÖZGEÇMİŞ	49





SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

X-Ray F: XRAY Fluorescence Analyzer

M.T.A: Maden Tetkik Arama Enstitüsü

ICP: Inductive Couple Plazma

Me: Metal

TU: Tiyoüre

b_i : Değişken Katsayısı

X_i : Deney değişkenleri

S^2 : Saf Deney Hatası

Z: Değişken Mutlak Değeri

Y: Deney verimi

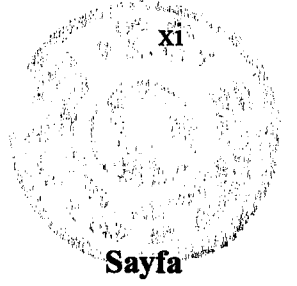
E_h : Entalpi



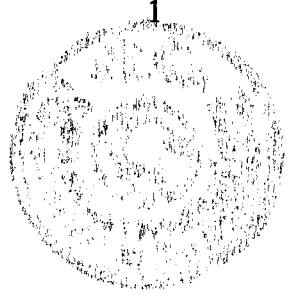
ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. 100.Yıl Gümüş İşletmesinin Yıllara Göre Gümüş Üretimi	12
Şekil 3.1. 100. yıl Gümüş İşletmesi Liçing tanklarının Genel Görünümü	14
Şekil 3.2.100.yıl Gümüş İşletmesinde Çökelme Sonrası Gümüş Konsantresinin Görünümü	14
Şekil 3.3 Etibank Kütahya 100. Yıl Gümüş Tesisi Üretim Akım Şeması	17
Şekil 4.1 Tiyoürenin oksidasyon ürünleri	21
Şekil 6.1 100. yıl Gümüş İşletmesi Atık Barajı Haritası ve Numune Alım Noktaları	30
Şekil 6.2. 100. Yıl Gümüşköy gümüş işletmesi atık barajındaki atıkların elek analizi	31
Şekil .6.3. Deney düzeneği	32

TABLÖLAR DİZİNİ



Tablo 2.1 Gümüşün Kimyasal Özellikleri	8
Tablo 2. 2 Ekonomik Olarak işletilen Gümüş Yataklarında İzlenen Gümüş Mineralleri	9
Tablo 2.3 Türkiye'deki Gümüş Yataklarında Rastlanan Başlıca Gümüş Mineralleri	9
Tablo 2.4 Gümüşün Başlıca Kullanım Alanları	11
Tablo 2.5 Türkiye Gümüş Rezervleri	12
Tablo 6.1. Atık barajındaki malzemenin çeşitli tane boylarına göre major bileşemi	32
Tablo 7.1. Değişkenlerin alt ve üst düzeyleri	37
Tablo 7.2. Değişkenlerin düzeylerinin kombinasyonu	37
Tablo 7.3. 2 ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen geri kazanım deney şartları ve sonuçları	37
Tablo 7.4. 2 ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen geri kazanım deney şartları merkezi denemeleri ve sonuçları	38
Tablo 7.5. 2 ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen geri kazanım deney sonuçlarının varians analizi	39
Tablo 7.6. Modele göre tasarlanan deney şartları ve sonuçları I.	39
Tablo 7.7. Modele göre tasarlanan deney şartları ve sonuçları II.	40
Tablo 7.8. Gazlı ve gazsız geri kazanım deney sonuçları	40
Tablo 7.9. Dik çıkış metoduna göre hesaplanan adım değerleri	42
Tablo 7.10. Dik çıkış metoduna göre hesaplanan deney şartları ve sonuçları..	42



1. GİRİŞ

1.1. Amaç ve Kapsam

Bu çalışma, yılda 1 milyon ton, 178 g/ton Ag içerikli cevheri işleyerek %99,9 saflıkta 122,4 ton/yıl gümüş üretecek şekilde projelendirilmiş olan 100. Yıl Gümüş İşletmesi'nin atık barajındaki Ag'nin geri kazanılması için yapılmıştır.

Çalışmada kullanılan numuneler atık barajının 9 farklı noktasından alınmıştır. Laboratuvar çalışmasına başlamadan önce bu numuneler birbirileri ile karıştırılarak atık barajının bütününi temsil edebilen kompozit numune haline getirilmiştir. Daha sonra X-Ray F cihazı ile bu numunenin majör bileşenleri, AAS cihazı ile de minör bileşeni olan Ag konsantrasyonu belirlenmiştir. Bu konu ile ilgili detaylı bilgi bu çalışmanın 6.1. Materyalin Temini ve Hazırlanması bölümünde verilmiştir. Son adım olarak numunenin içerdiği gümüş, Ultrases destekli tiyoüre liçi yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin Ag konsantrasyonları AAS Grafit fırın tekniğiyle analiz edilip verimler hesaplanmıştır. Değiştirilen proses şartlarıyla elde edilen sonuçlara en dik çıkış istatistik yöntemi uygulanarak deneysel şartlar optimize edilmiştir.

Türkiye'deki tek gümüş yatağı olan Kütahya-Gümüşköy gümüş yatağı 178 g/ton Ag tenörlü, 21,5 milyon ton rezerve sahiptir. Bu da 3827 ton metal gümüş değerine eşdeğerdir. Bu tesis, ülkemizin cevherden doğrudan gümüş üreten ilk ve tek tesisidir. Tesis, yılda ortalama 1 milyon ton tüvenan cevher işleyerek %99,9 saflıkta 122,4 ton gümüş üretecek şekilde planlanmıştır. Ancak planlanan kapasiteye henüz ulaşmamış olup iyileştirme çalışmaları ile 88 ton/yıl mertebesine eriştirilmiştir.

100. Yıl Gümüş İşletmesi'nde koyulaştırıcı tanklardan atılan atık %40 katı içeriği ile atık barajlarına gönderilmektedir. Atık barajları birbirileri ile irtibatlı çalıştırılabilen dört ayrı barajdan oluşmaktadır. 25 milyon ton katı atık depolanabilen barajlara tesisin tam kapasite ile çalışması durumunda günde 3360 ton atık beslenecektir. Barajlar sızıntıya neden olmayacak şekilde inşa edilmiştir. Atık barajlarının tabanı geçirimsiz kil tabakası ile kaplıdır. Bu tabakanın üzerinde filtre



örtüsü olarak 3-8 mm kalınlıkta kum malzeme serilmiştir. Atık barajlarına gönderilen malzemenin katısı çöktükten sonra siyanürlü çözelti pompalarla tekrar tesise gönderilerek proses suyu olarak kullanılmaktadır. Söz konusu atık barajı, bölgedeki tüm görünür Ag rezervini alacak kapasitede olup, çok uzun yıllar bu atıkları içinde koruyacak özellikte planlanmıştır.

Yapılan literatür çalışmalarında, gümüş madeni işletmesi atık barajında gümüşün geri kazanım proseslerinin hiç birinde “Ultras Enerjisi” kullanılmadığı görülmüştür. Bu çalışmada Kütahya 100.yıl Gümüşköy Gümüş madeni işletmesi atık barajından gümüş geri kazanımı işlemi üzerine tiyoüre ile birlikte ultras enerjisinin etkisi incelenmiştir. Çalışmada tane boyutu, pulp yoğunluğu, tiyoüre konsantrasyonu, süre, gaz debisi, H_2SO_4 konsantrasyonu, sıcaklık ve ultras amplitüt hızı parametre olarak alınmış ve sonuç olarak ultras enerjisinin etkisini de içeren istatistiksel bir model geliştirilerek optimize edilmiştir.

1.2. Önceki Çalışmalar

1.2.1. Tiyoüre Liçingi ile İlgili Çalışmalar:

Literatürde tiyoüre ile geri kazanım çalışmalarına ilk olarak 1941’de rastlanmaktadır. Plaksin and Kozhukova; altın ve gümüşün tiyoüre ile liçi konusunu araştırmışlardır. 1960’lardan beri de metalürjistlerin ilgisini çekmiştir. Tiyoüre ile bugüne kadar yapılmış olan çalışmalar üç grupta sınıflandırılabilir:

- 1-Tiyoüre liçinin kimyasal ve hidrometalurjik temel esaslarının araştırılması;
- 2-Cevher ve yüksek oranda değerli metal içeren konsantreler üzerinde tiyoüre prosesinin laboratuvar ve pilot tesis denemeleri;
- 3-Küçük ölçekli endüstriyel uygulama çalışmaları.

Tiyoüre liçi hidroklorik sülfürik ya da nitrik asit ortamlarında değişik oksitleyiciler kullanılarak yapılmaktadır. 1964’te Preisler and Berger, 1968’de Plaksin and Kozhukova, sodyumperoksitle; 1976’da Groenewald, çözünmüş oksijenle; 1980’de Chen et al, 1984’te Gabra, 1986’da Hayhua and Gundiler,



ozonla; 1987'de Michaelis, manganez dioksitle ve 1986'da Hayhua and Gundiler, potasyum permanganatla çeşitli çalışmalar yapmışlardır.

1968'de Lodeiscikov et all, altının hidroklorik ve sülfürik asit ortamlarında aynı oranlarda çözündüğünü; nitrik asitin ise prosesi yavaşlattığını rapor etmişlerdir. Yine bu raporda Lodeiscikov ; 4 g/l tiyoüre, 5 g/l sülfürik asit ve 3 g/l ferrik sülfat içeren bir çözeltide 8 saatlik liç sonunda %92-98 altın kazanma verimine ulaşılmıştır.

Groenewald 1976'da, sülfürik asit ortamında altının tiyoüre çözeltisinde çözünmesini formamidin disülfid, hidrojen peroksit ve çözünmüş oksijen ilavesi ile değerlendirmiş; benzer sonuçlar elde etmiştir.

1980'de Chen et all, altın ve gümüşün tiyoüre çözeltisinde çözünürlüğünün siyanür çözeltisindekine göre 10 kat daha hızlı olduğunu söylemişlerdir. Benzer olarak, 1984'te Hiskey; asit ortamda yükseltgen olarak Fe(III) kullanarak tiyoüre liçinde yüksek oranda altının çözündüğünü vurgulamıştır.

1981'de Bodson, 25 g/ton altın içeren piritik malzemeden altın kazanımında iki basamaklı bir proses tarif etmiştir. Bu proseste altın, asidik ortamda 4 saatlik tiyoüre liç sonunda %99 verimle kazanılmıştır.

1984'de Pyper and Hendrix, bünyesinde altın adsorblayıcı olarak bilinen doğal karbon içeren, disemine yapılı ve arsenik içeriği yüksek, altın cevherleri üzerinde tiyoüre liç uygulamışlardır. Ancak ulaştıkları %80-85'lik altın çözünme verimleri ile siyanüre karşı önemli bir avantaj elde edememişlerdir.

1982'de Wen, karbonatlı-killi altın cevherinden flotasyonla elde edilen konsentrelerin 680 °C'de kavrulması sonrasında, asidik ortamda tiyoüre liç ile %98 altın kazanma verimine ulaşmıştır.



1984'te Garba, asit ortamda pirit(FeS_2) konsantresinden tiyoüre liçinin kinetiği üzerine araştırma yapmış; altın çözünürlüğünün Fe (III) ve sülfirik asit konsantrasyonlarına oranla düzensiz olduğunu bulmuştur.

1984'de Schulze, liç çözeltisine SO_2 ilavesi ile tiyoürenin bozunmasını etkili bir şekilde azaltan bir yöntem tarif etmiştir. Bu çalışmaya göre; çözeltilinin SO_2 içermesi durumunda tiyoüre ve ilk bozunma ürünü arasındaki redoks potansiyeli kontrol edilebilmektedir.

1984'de Hiskey, sülfür konsantreleri ve otoklav liçi artıklarının asit ortamında tiyoüre çözeltisi içinde çözünme karakteristiğini incelemiştir. 0,1 M tiyoüre, 0,5 M sülfirik asit ve 0,5 M Fe (III) içeren çözelti ile 4 saatlik liç sonunda %83 altın ve %75 gümüş çözünme verimlerine ulaştığını söylemiştir.

1984'de Bilston et al, 6,1 g/ton altın ve 5,2 g/ton gümüş içeren oksitli altın cevherleri ile yaptıkları tiyoüre liçi deneylerinde pH, redoks potansiyeli, tiyoüre konsantrasyonunu kontrol ederek yaptıkları çalışmalarda; tiyoüre konsantrasyonunu veya redoks potansiyelini arttırmanın altın ve gümüş çözünürlüğünü arttıracağını, ancak tiyoüre tüketimini de arttıracağını ortaya koymuşlardır.

1988'de Zegarra et al, 1988 doğrudan siyanürasyon uygulanamayan mangan-gümüş cevherlerinden tiyoüre liçi ile altın ve gümüşün çözünme verimlerini araştırmışlar; %90 altın ve %50 gümüş çözünme verimlerine ulaşmışlardır.

1988'de Deschenes and Ghali, altın içeren kalkopirit konsantrelerinin tiyoüre ile liçini araştırmışlardır. Oksitleyici olarak hidrojen peroksit kullandıkları liç ortamında pulp sıcaklığını 25°C 'de, pH'yı 2'nin altında tutarak %99,5 altın ve %85,4 gümüş çözünme verimlerine ulaşmışlardır.

1988'de Deschenes and Ghali, kalkopirite sülfirik asit ile ön liç uygulamış ve daha iyi gümüş çözünürlüğü elde etmişler; ancak, bu ön çözündürmenin altın kaybını arttırdığı gibi fazladan asit tüketimine neden olduğunu belirtmişlerdir.



1989'da Mc Innes et all, okside olmuş altın-bakır cevherinde tiyoüre liçi ile altını kazanmaya çalışmışlardır. Asit ön liçi ile bakır uzaklaştırdıktan sonra iki saatlik liç sonunda 25 kg/ton tiyoüre tüketimi ile %90 altın çözünürlüğüne ulaşmışlardır.

1991'de Kenna and Moritz, bakteri liçi ile kazanılmış pirit konsantresinden tiyoüre liçi ile altının çözündürüldüğü çalışmalarında %89-%94 verimle altın kazanılırken, siyanürasyon ile kıyaslanabilecek tiyoüre tüketimi bulmuşlardır.

1991'de Bruckard et all, çözünebilen demiri uzaklaştırmak ve sodyum sülfat ilavesi ile çözünmüş bir miktar demir(III) ve demir(II)'yi uzaklaştırmak için okside olmuş basınç ürününün sulu çözelti ile yıkanmasının, tiyoüre tüketimi üzerine etkilerini araştırmışlardır.

1992'de Zhu; tiyoüre ile ferrik iyonu arasındaki redoks tepkimesi ve sülfürlü cevherlerin çözünme mekanizmasındaki katalizör etkilerini araştırmıştır.

1992'de Açma ve ark. Türkiye-Gümüşköy pasa cevherinden asidik tiyoüre liçi ile gümüşün kazanılmasını araştırmış, %98 çözünme verimine ulaşmıştır.

1995'de Arslan ve ark., Kütahya Gümüşköy silifiye tüf cevherlerinden gümüşün tiyoüre ile kazanılma olanaklarını araştırmışlardır. En yüksek Ag kazanma verimine 20 g/L tiyoüre ve 0,425 g/L demir sülfat konsantrasyonlarında 40°C sıcaklık 0,074 mm partikül boyutu ve 8 saatlik çözündürme sonucunda ulaşmışlardır. 8 saatlik çözündürme sonucunda %48 olan verimin, 24 saatlik çözündürme sonucunda %85'e çıktığını ve 8 saatlik çözündürme sonucunda tiyoüre tüketiminin 176 kg/ton olduğunu bulmuşlardır.

Yüce, 1995'de Küre altın içeren piritli bakır cevherinden altının çözünürlüğünü incelemiştir. Çözünen bakırın ayrılmasından sonra ve doğrudan tiyoüre ile altın kazanımının incelendiği çalışmada %58-%83 arasında altın çözünürlüğü elde edilmiş ancak 35-55 kg/ton mertebelerinde tiyoüre tüketimi olmuştur..

1996'da Tükel, ve ark., Ovacık yöresi altın ve gümüş içeren cevherlerinden, tiyoüre ile Au ve Ag kazanımını incelemiştir. Optimum çözündürme koşullarının 38 µm partikül boyutu, %20 katı/sıvı oranı, pH=1, 0,4 g/L tiyoüre ve 6 g/L demir sülfat konsantrasyonlarında sağlandığını bulmuşlardır. Bu koşullarda altının %92,86'sı ve gümüşün de %31'i kazanılmış; 8,21 kg/ton tiyoüre tüketilmiştir.

1.2.2. Ultrases Destekli Liçing İle İlgili Çalışmalar

A.Slaczka, 1986'da galmei cevherinden çinkonun amonyakla liçi üzerine ultrases enerjisinin etkisini incelemiştir. Bu çalışmada Slaczka, galmei cevherini değişik sıcaklıklarda ultrases kullanarak ve bir de kullanmayarak amonyakla liç işlemine tabi tutmuş ve sonuç olarak liç zamanının normal koşullarda yapılabileceğiyle ultrases kullanıldığında bir hayli düştüğü görülmüştür. Örneğin, normal koşullarda 30 °C ve 30 dak.'da cevher içerisindeki çinkonun %83,7'si liç edilirken, aynı sıcaklık ve zamanda ultrases kullanıldığında bu oran %99'a ulaşmıştır.

Canovalov and Germanovich, tarafından 1962'de yapılan bir çalışmada ultrasesin mikropiller proseslere etkisi incelenmiş ve 23,9 kHz frekansda 1-2 W/cm² yoğunluğundaki ultrasesin kapiller içerisine nüfuz eden yağın hızını bir hayli yükselttiği gözlenmiş ve sürtünmesiz poroz maddelerin yağ emdirme zamanı, %15-20 oranında azalmıştır (Canovalov and Germanovich, 1962).

1975'de Orlov, ultrasesi sülfürik asitteki bakır cevherlerinden bakır liçi için kullanarak ultrasesin liç hızında pozitif bir etkiye sahip olduğunu belirlemiştir. Khavski et al, 1977'de. ultrasesi şeelit liç prosesi için kullanmışlar ve ultrases titreşimlerin taneciklerin yüzeylerinde katı reaksiyon ürünlerinin oluştuğu filmi yok ettiğini ve böylece yeni reaktanla temas geçmelerine kolaylık sağladığını belirtmektedirler.

Swamy ve arkadaşları, nikelin laterik nikel cevherinden, aspergillus niger ile mikrobiyal liçine ultrasesin etkisini incelemişler ve bu çalışmada, nikelin ultrases ile mikrobiyal liç işlemi sıradan asit liçleri ile kıyaslandığında nikelin liç verimi %70'lerden %80'in üzerine çıkarıldığı görülmüştür (Swamy et al, 1995).



2001'de Tekin et al, fosfat cevherinin HNO_3 çözeltisindeki çözünürlüğü üzerine yapılan araştırmasında, ultrases enerjisinin etkisini incelemişler ve dönüşüm oranının; asit konsantrasyonunun, reaksiyon sıcaklığının ve ultrases enerjisi amplitüt hızının artması ile arttığını, fakat tane boyutunun artması ile azaldığını tesbit etmişlerdir.





2. GÜMÜŞ ve CEVHELERİ

Peryodik cetvelde, I B sırasında, geçiş elementleri olarak tanımlanan altın, gümüş ve bakır, farklı renk ve paramanyetiklik özellikleri yanı sıra metalik haldeyken çekilebilme, dövülebilme ve mükemmel ısı ve elektrik iletkenlik değerleri gibi çok belirgin şekilde ayırt edilen fiziksel özelliklere sahiptirler. Gümüş, kimyasal bağ oluştururken, atomik düzenlerinde “d” konfigürasyonlarında elektron kullanma önceliği ile diğer elementlere göre daha kolay bileşik oluşturabilmektedirler. Geçiş elementlerinden olan gümüşe ait bazı özellikler Tablo 2.1’de verilmiştir (Savitskii, and Prince 1981)

	Ag
Elektron Konfigürasyonu	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
Metalik Çap, pm	144
Kovalent Çap, Å ⁰	1,34
Atomik Çap, Å ⁰	1,75
Atom numarası	47
Atom Ağırlığı	107,9
Yoğunluk (300 °K)	10,5
Kaynama Noktası (°K)	2436
Ergime Noktası (°K)	1234
İyonlaşma Enerjisi kJ/mol	731
Elektrot Potansiyeli, V	
M ⁺ (aq) + e ⁻ ---- M(s)	0,800
M ²⁺ (aq) + 2e ⁻ ---- M(s)	1,39
M ³⁺ (aq) + 3e ⁻ ---- M(s)	—
Oksidasyon Basamağı	+1; +2

Gümüş doğada nabit (metalik) gümüş ve onun Au, Cu, Hg, ve Sb ile oluşturduğu arametal bileşikleri ve sülfürler, sülfotuzlar, tellürler, selen ve halojenlerle oluşturduğu bileşikler halinde bulunmaktadır. Gümüş, sülfür yataklarının büyük bir bölümünde, galenit, kalkopirit ve pirit içinde birkaç mikrondan birkaç yüz mikrona varan tane büyüklüklerinde izlenir.

Gümüş yataklarında sıklıkla rastlanan gümüş minerallerinden önemlileri Tablo 2.2’de verilmektedir.

Tablo 2. 2 Ekonomik Olarak İşletilen Gümüş Yataklarında İzlenen Gümüş Mineralleri

Orijinal Adı	Türkçe Adı	Kimyasal Formülü
Moschellandsbergite	Mosçenlandsberjit	Ag_2Hg_3
Dyscrasite	Diskresit8	Ag_3Sb
Uytenbogaardite	Uytenbogerdit	Ag_3AuS
Argyrodite	Arjrodit	Ag_8GeS_6
Xanthoconite	Ksantokonit	Ag_3AsS_3
Miargyrite	Mayerjirit	AgSbS_3
Freibergite	Frayberjit	$\text{Ag}_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Tetrahedrite	Tetraedrit	$(\text{Au},\text{Cu})_{10}(\text{Zn},\text{Fe})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Argentopentlandite	Arjentopentlandit	$\text{Ag}(\text{Fe},\text{Ni})_8\text{S}_8$
Balkanite	Balkanit	$\text{Ag}_5\text{Cu}_9\text{HgS}_8$
Novakite	Novakit	$(\text{Ag},\text{Cu})_4\text{As}_3$
Schirmerite	Sirmerit	$\text{Ag}_4\text{PbBi}_4\text{S}_9$
Benjaminite	Benjaminit	$(\text{Ag},\text{Cu})_3(\text{Pb},\text{Bi})_7\text{S}_{12}$
Naumannit	Naumanit	Ag_2Se
Eucairite	Yusarit	AgCuSe
Petzite	Petzit	Ag_3AuTe_2
Bromargyrite	Bromarjirit	AgBr
Iodyrite	Iodarjirit	AgI
Argentojarosite	Arjentojarosit	$\text{AgFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
Matidite	Matildit	AgBiS_3
Samsonite	Samsonit	$\text{Ag}_4\text{MnSb}_2\text{S}_6$

Doğada gümüşe ya serbest halde ya da (+1) ve (+2) değerli bileşikler halinde rastlarız. Duyarlı bileşiklerinde genelde (+1) değerlidir. Öte yandan gümüş iyonu, Cu, Pb-Zn ve Sb elementleriyle de yer değişimini yapabildiğinden elementlerin bünyesinde de belli oranda gümüşe rastlanmaktadır. Türkiye'deki gümüş yataklarında rastlanan başlıca gümüş mineralleri Tablo 2.3 'de verilmiştir.

Tablo 2.3 Türkiye'deki Gümüş Yataklarında Rastlanan Başlıca Gümüş Mineralleri

Metalik (nabit) gümüş	Ag
Arjentit	Ag_2S
Ag-Tetrahedrit (Fraybergit)	$(\text{Cu},\text{Ag})_{10}(\text{Fe},\text{Zn})_2\text{Sb}_4\text{S}_{13}$
Pirarjirit	Ag_3SbS_3
Prustit	Ag_3AsS_3
Andorit	$\text{Pb}_4\text{Ag}_4\text{Sb}_{12}\text{S}_{24}$
Stefanit	$5\text{Ag}_2\text{S}.\text{Sb}_2\text{S}_3$
Pirostilpinit	Ag_3SbS_3
Polibazit	Ag_3SbS_6
Frayslebenit	PbAgSbS_3
Pearseit	$(\text{Ag}, \text{Cu})_{16}\text{As}_2\text{S}_{11}$
Petzit	$(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$
Hessit	Ag_2Te
Silvanit	AuAgTe_4

Dünya gümüş gereksiniminin üçte ikisi bakır, kurşun ve çinko yataklarından, üçte birlik bölümü ise birincil gümüş oluşumlarından elde edilmektedir. Bunların

yanı sıra, hurda ve fotoğraf malzemelerinden geri dönüşümlü gümüş eldesi de önemli bir kaynak oluşturmaktadır.

2.1. Gümüşün Ekonomik Değeri ve Kullanım Alanları

Antik çağlardan itibaren süs eşyası olarak kullanılan gümüş artık bir sanayi hammaddesi haline gelmiştir. Nitekim en büyük tüketim alanları fotoğraf-film sanayi (%40-50 civarındadır. Metaller arsında elektrik özdirenci en düşük ve ısı geçirgenliği en yüksek oluşu gümüşü pek çok sanayi dalında vazgeçilmez bir metal haline getirmiştir.

Geleneksel süs eşyaları üretimi %10 civarında bir tüketim getirmektedir. Gümüş bu gün pek çok metalin üstün vasıflı alaşım meydana getirmesinde kullanılmaktadır. Mesela, alüminyuma %0,5 civarında katılan gümüş, bilinen en sağlam alaşımı oluşturmaktadır. Trident-1 füzeleri bu alaşımla yapılmıştır. Jet motorları dişli kutusu imalatında kullanılan magnezyum alaşımı içinde %2,5 oranında gümüş ilave edilmesi suretiyle, uzun süre yüksek ısıda çalışma özelliği kazandırmaktadır (Nizamoğlu, 1988).

Gümüşte arz ve talep, genelde dengeli gözükmemektedir. Ancak mutlaka bazı geçici ve kısa yada uzun vadeli stokların getirdiği spekülâtif fiyatlar veya düzenleme gayretleri ile değişimler göstermektedir.

Taleplere baktığımızda en yoğun yerler ABD, ve Japonya'dır. Diğer ülkelerin talepleri yaklaşık bu iki ülkenin talebi kadardır. Dolayısıyla bu iki ülke gümüş piyasasında, özellikle fiyat belirlenmesinde çok etkin rol oynamaktadır.

Gümüşün başlıca kullanım alanları Tablo 2.4.'de verilmiştir. Dünya borsalarındaki gümüş fiyatlarındaki dalgalanmalar mevcut üretim miktarında etkili olmaktadır.

Tablo 2.4 Gümüşün Başlıca Kullanım Alanları

Sektör	%
Fotoğraf	40-50
Elektronik	20-30
Para-Takı	13-15
Dişçilik	5
Alaşım	5
Diğer	5

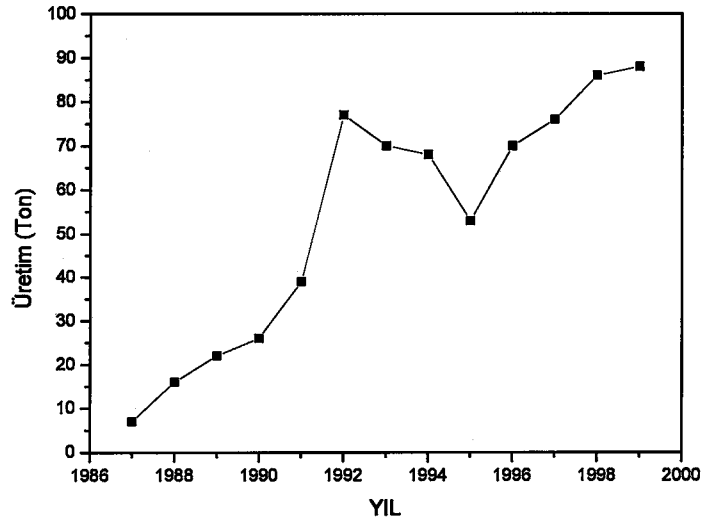
2.2. Türkiye Gümüş Cevheri Potansiyeli ve Üretimi

Antik çağlarda önemli ölçüde altın ve gümüş üretiminin gerçekleştirildiği ülkemizde, yüzyıllardır doğrudan altın ve gümüş üretimi yapılmaktadır.

Maden potansiyeli ve çeşitliliği yönünden önemli doğal kaynaklara sahip olan ülkemizde, altın, gümüş gibi kıymetli metal oluşumları, günümüzde gerek araştırma ve gerekse üretime hazırlık aşamalarındaki çalışmaların yoğunlaşması ve bazı yatakların bulunması ile önem kazanmıştır. Jeolojik yapısı ile Türkiye’de ekonomik olarak işletilebilecek altın, gümüş yataklarının oluşabileceği olasılığı, yeni verilerin eklenmesiyle kuvvetlenmiştir (Özpeker, 1994

Uzun yıllardan beri M.T.A tarafından yapılmış sınırlı , ancak önem arz eden ve son yıllarda özellikle yabancı şirketler tarafından genişletilen çalışmalar doğrultusunda, değişik bölgelerde, işletilebilir düzeyde rezervler saptanmıştır. (Kırıkoğlu, 1989, Kalabalık, 1994).

Türkiye’de birincil kaynaklardan gümüş üretimine, Eti Holding vasıtasıyla 1987 yılı sonlarında Eti Holding Gümüş A.Ş. ‘nin Kütahya/Gümüşköy mevkiinde kurulan tesislerinin fiilen faaliyete geçmesiyle başlamıştır. Bu tesis, ülkemizin cevherden doğrudan gümüş üreten ilk ve tek tesisidir. Tesis, yılda ortalama 178 g/ton tenörlü bir milyon ton tüvenan cevher işleyerek %99,9 saflıkta 122,4 ton gümüş üretecek şekilde planlanmıştır. Ancak, planlanan kapasiteye henüz ulaşmamış olup iyileştirme çalışmaları ile 85 ton/yıl mertebesine eriştirilmiştir. Eti holding Gümüşköy gümüş üretiminin 1987-1999 yılları arasındaki üretim değerleri Şekil 2.1’ de verilmiştir (DPT., 2001).



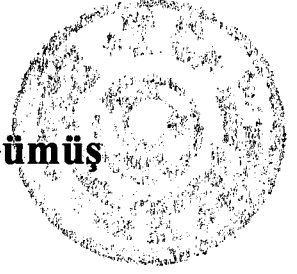
Şekil 2.1 100.Yıl Gümüş İşletmesinin Yıllara Göre Gümüş Üretimi

Gümüşköy dışındaki işletilebilir altın yataklarındaki gümüş rezervi ile potansiyel sahalardaki ve gümüşün yan ürün olarak bulunduğu sahalardaki gümüş rezervi de 2913 ton metal gümüş civarındadır.

Tablo 2.5 Türkiye Gümüş Rezervleri (DPT, 2001)

Yer	Rezerv (10 ³ ton)	Tenör (g/ton)	metal (ton)
Artvin-Borçka-Akarsen	662	28,0	18
Artvin-Cerattepe (Demir şapka)	7300	145,0	Toplam:
Artvin-Cerattepe (masif sülfür)	4100	21,0	1245
Artvin-Seyitler	1485	37,0	55
Balıkesir-Balya	8600	58,0	498
Balıkesir-Edremit-Altınoluk	242	25,0	6
Elazığ-Baskil-Nazaruşağı	49	4,2	(Önemsiz)
Giresun-Ş.Karahisar-Asarcık	2068	50,0	103
İzmir-Ödemiş-Küre	96	1,0-3,0	(Önemsiz)
İzmir-Karşıyaka-Altıntepe	357	42,8	15
Kastamonu-Küre-Aşıköy	11230	10,0	112
Kütahya-Merkez-Gümüşköy	21500	178	3827
Niğde-Ulukışla-Bolkardağı (I)	175	273,0	48
Niğde-Ulukışla-Bolkardağı (II)	152	140,0	21
Ordu-Ulubey-Akoluk	1048	19,0	20
Rize-Çayeli	10600	68,0	721
Sivas-İrmanlı-Aktepe	500	103,0	51
Toplam			6740

NOT: Bu rezervlerin bir bölümü tek başına gümüş madeni olmayıp diğer işletmelerin yan ürünü veya potansiyel olarak dikkate alınmalıdır.



3. Etibank 100. Yıl Gümüş İşletmesi Siyanür ile Gümüş Üretim Tesisi

1987 yılında faaliyete geçen 100. Yıl Gümüş İşletmesi yılda 1 milyon ton, 178 g/ton Ag içerikli cevheri işleyerek %99.9 saflıkta 122.4 ton/yıl gümüş üretecek şekilde projelendirilmiştir.

Üretim tesisleri dört bölümde incelenebilir

- Kırma-Eleme Tesisi
- Öğütme ve Liç Tesisi
- İzabe ve Elektroliz Tesisi
- Artıkların Depolanması

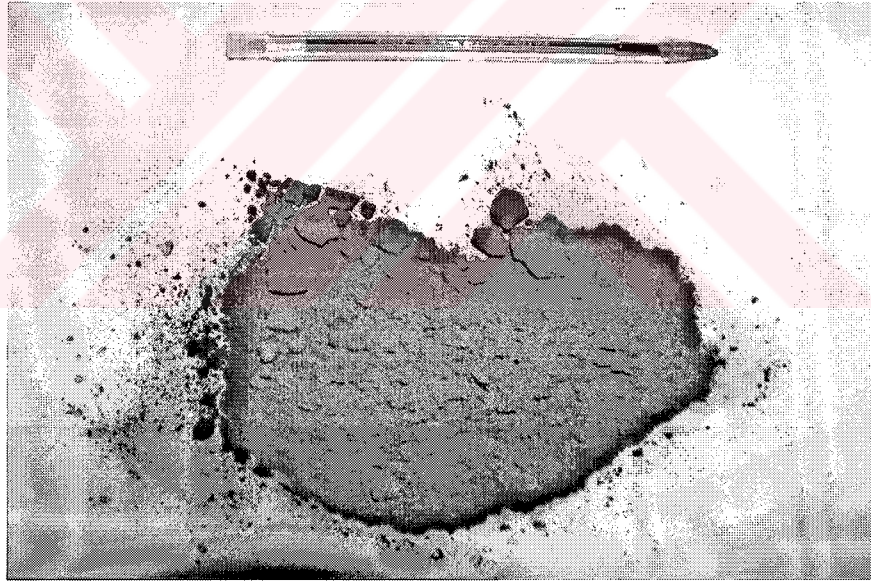
Kırma-Eleme Tesisi:İki kademeli çeneli kırıcı ve konik kırıcı kullanılarak cevher - 20 mm. boyuna indirilmektedir.

Öğütme ve Liç Tesisi: 2 Adet 70 ton/saat kapasiteli bilyalı değirmen ile kırılmış cevher %80'i -74 mikron olacak şekilde öğütülmekte ve pulpta katı oranı %30'a ayarlanarak, liç tanklarına gönderilmektedir.

Dokuz Adet liç tankında, 1,5 g/L NaCN çözeltisi ilavesi ile, hava üflenerek gümüş katı fazdan sıvı faza $\text{NaAg}(\text{CN})_2$ olarak alınır. pH=11-12 olacak şekilde liç tanklarına kireç ilave edilir. Yüklü çözelti katı-sıvı ayırma işlemi için koyulaştırıcı tanklarda 5 kademe ters akımlı dekantasyona tabi tutulur. 5. koyulaştırıcı tankı alt çıkışı %35-45 katı içerecek şekilde atık barajına, üst akımı ise çözelti işleme birimine gönderilir. Yüklü çözelti disk filtrelerde berraklaştırılır, çözelti içindeki O_2 vakum sistemi ile emilerek çinko tozu ilavesi ile çöktürme işlemi gerçekleştirilir. Böylece çinko ile yer değiştiren iyonik gümüş metalik hale geçer. %50-70 Ag içeren gümüş konsantresi pres filtrelerde tutularak izabe-elektroliz ünitesine sevk edilir.

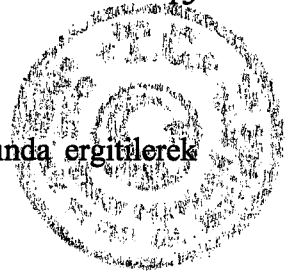


Şekil 3.1. 100. yıl Gümüş İşletmesi Liçing Tanklarının Genel Görünümü



Şekil 3.2. 100.yıl Gümüş İşletmesinde Çökelme Sonrası Gümüş Konsantresinin Görünümü (%50-70 Ag içeriği).

İzabe ve Elektroliz Tesisi: Şekil 3.2.'de görülen kurutulmuş gümüş konsantresi, dore fırınına soda, boraks ve çimento gibi curuf yapıcı maddelerle birlikte beslenmektedir. 1200 °C sıcaklıkta ergitilen konsantreden curuf çekilerek, dore metal kalıplara dökülür. Elde edilen dore, metal kalıplarda anodu oluşturmaktadır. Gümüş anotları pH=1-1,5 değerinde yaklaşık 150 g/L Ag içeren AgNO_3 çözeltisi ile



elektroliz edilir. Elektroliz yoluyla üretilen kristal gümüş potalı fırında ergitilerek %99,9 saflıkta granüle gümüş halinde kalıplara dökülür.

Atıkların Depolanması: Koyulaştırıcı tanklarda atılan atık %40 katı içeriği ile atık barajlarına gönderilmektedir. Atık barajları birbirleri ile irtibatlı çalıştırılabilen dört ayrı barajdan oluşmaktadır. Yirmi beş milyon ton katı atık depolanan barajlara tesisin tam kapasite ile çalışması durumunda günde 3360 ton atık beslenecektir. Barajlar sızıntıya neden olmayacak şekilde inşa edilmiştir. Atık barajlarının tabanı geçirimsiz kil tabakası ile kaplıdır. Bu tabakanın üzerinde filtre örtüsü olarak 3-8 mm kalınlıkta kum malzeme serilmiştir.

Depolanan tabakalar çok ince (yaklaşık 4 cm kalınlığında) olup işletmenin ilk yılında bile bir sonraki tabaka ile örtülmeden önce 10 güne kadar havaya maruz kalır. Hatta 10 gün sonraki tabaka da çok ince bir tabaka olur ve böyle devam eder. Buda CN'nin HCN'ye dönüşmesi için gerekli zamanı sağlar. Oluşan HCN atmosfere karışır. Bu nedenle atık barajından CN uzaklaşması oldukça hızlı gerçekleşir.

Eriyik halde olmayıp katı ve suda erimez vaziyette bulunan herhangi bir CN ise zararsız bir biçimde devamlı aynı şekilde kalır.

Atık barajlarına gönderilen malzemenin katısı çöktükten sonra siyanürlü çözelti pompalarla tekrar tesise gönderilerek proses suyu olarak kullanılmaktadır. Bu geri dönüşüm suyu yıllık ortalama atık yoğunluğuna bağlı olarak yağışla seyrelir. CN konsantrasyonu yağışlı devrede 55-72 mg/l, kuru devre de ise 61-82 mg/l civarındadır.

İşletmenin son yıllarda atık depolama yerlerinde bazı değişiklikler gerekecektir. Her havuzda birbirinden bağımsız olarak atık depolanması havuzun ortasında konsantre atık oluşumuna sebep olacaktır. Bu nedenle atık sahili havuzun her bir tarafına meyilli gelecek biçimde değiştirilmelidir. Bu safhada, her bir havuzdaki çevre seddeleri yan yatay uzatmalarla su alma sisteminde bazı değişiklikler yapılacaktır. Son hedef, tüm yağışı çevre seddelere verecek şekilde bir atık eğimi meydana

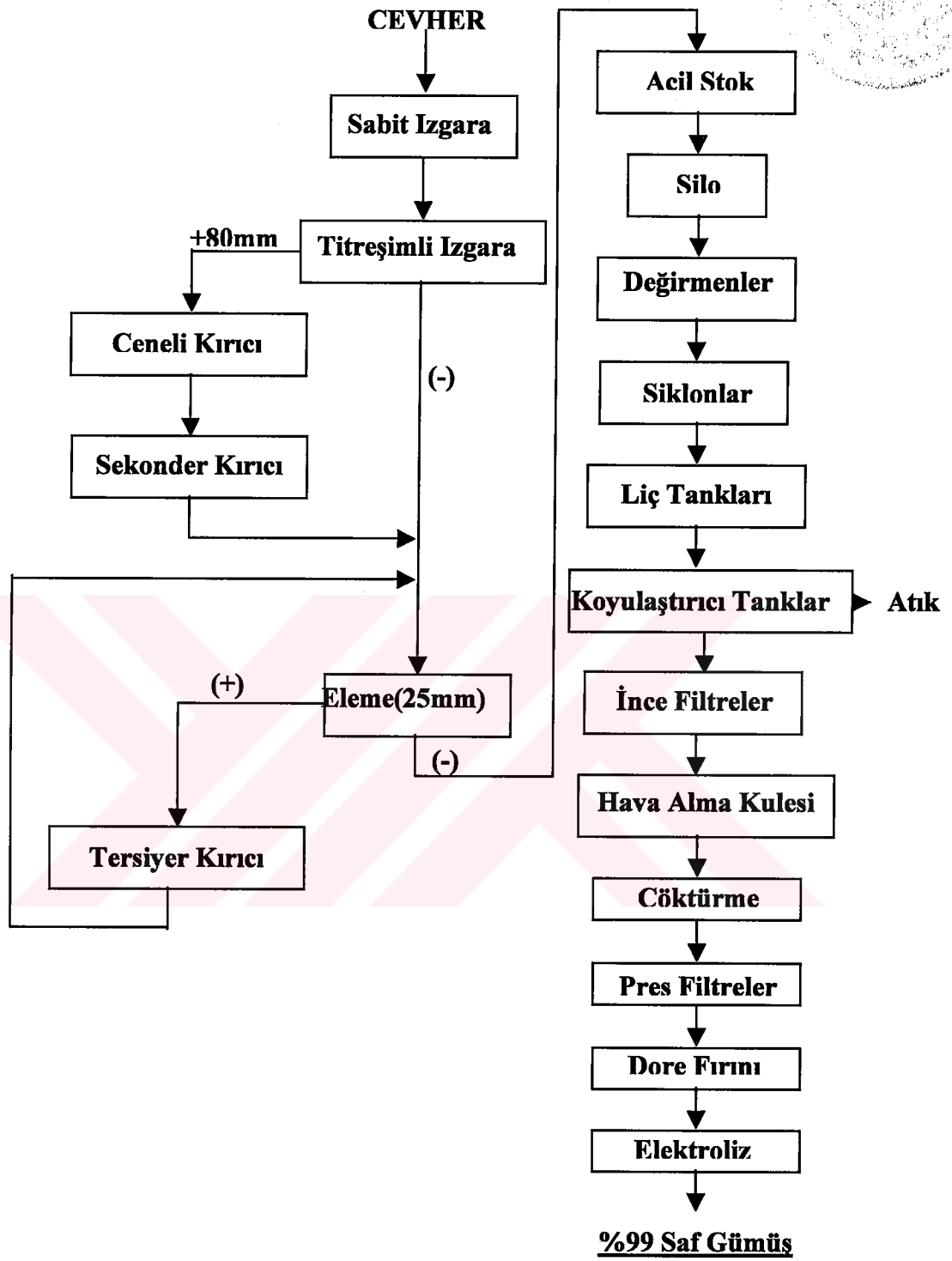


getirmektedir. Yüzeysel sızdırmazlık tabakası ile tüm akış yüzeysel savaklarla çevre dren kanalına aktarılmaktadır (Knight and Piesold Ltd, 1984).

Atıklar üzerinde yüzeysel sızdırmazlığın teşkili, son atık tabakası yeterli bir şekilde kurur kurumaz yapılmalıdır. Sızdırmazlık malzemesi, atık kütlesine minimum miktarda sızıntıyı temin edecek düşük geçirimli kil dolgu veya genel dolgu malzemesi olmalıdır. Bu safhada atık sahillerinde kalan siyanürün minimum olması beklendiğinden, gerekli testler yapıldıktan sonra, en son üzeri sızdırmazlık tabakası ile örtülü havuzlar devamlı bir zirai kullanıma uygun olabilir.

Şekil 3.1' de Etibank 100. yıl gümüş tesisi akım şeması verilmektedir (Önal ve Ateşok, 1994).





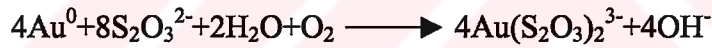
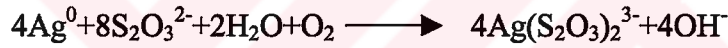
Şekil 3.3 Etibank Kütahya 100. Yıl Gümüş Tesisi Üretim Akım Şeması

4. GÜMÜŞ ELDESİNDE DİĞER LİÇİNG METOTLARI

Antik çağlardan beri gümüş eldesi insanoğlunun en fazla uğraştığı konular arasındadır. Önceleri sadece izabe ile elde edilen gümüş özellikle 20. yüzyıl başlarından itibaren hızla gelişen kimya birikimine bağlı olarak çeşitli reaktiflerle, daha düşük tenörlü cevherlerde daha yüksek verimlerde elde edilmeye başlanmıştır. Bu reaktifler arasında en çok siyanür kullanım alanı bulmuştur. Ancak siyanür çevresel zararları nedeniyle büyük tepkiler almaktadır. Siyanüre alternatif olabilecek önemli liç metotları aşağıda verilmiştir.

4.1. Tiyosülfat ile Liçing Metodu

1959'da Kakovski; altın ve gümüşün tiyosülfat ile çözünmesi üzerine çalışmalar yapmış, redoks reaksiyonlarını ortaya koymuştur:

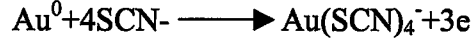
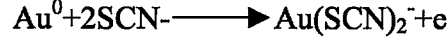


1978'de Berezowski and Sefton-Gormely, 1981'de Kerley'in çalışmalarında altının çözünme oranının, tiyosülfat miktarı, sıcaklık ve çözünmüş oksijen konsantrasyonuna bağlı olduğunu belirtmiştir. Altın ve gümüş çözünmesinin tiyosülfat ve bakır konsantrasyonlarına karşı aşırı hassas olduğu, bakır iyonlarının bu metallerin çözünme oranları üzerinde güçlü bir katalitik etkiye sahip olduğunu bulunmuştur. 1983'de Flett- ve arkadaşları; sülfürlü gümüş minerallerinin amonyaklı tiyosülfat liçi üzerine araştırmalar yapmışlar, çözünen gümüş miktarındaki artışın hem tiyosülfat hem de bakır konsantrasyonlarındaki artışa paralel olduğunu gözlemlemişlerdir. Önceki çalışmalar tiyosülfatın toksik olmadığını ve ucuz bir reaktif olduğunu da ortaya koymaktadır



4.2. Tiyosiyanat ile Liçing Metodu

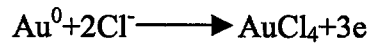
1988'de Barbosa and Monhemius, altının, asidik tiyosiyanat çözeltisinde, çözeltinin potansiyeline de bağlı olarak, hem Au(I) hem de Au(III) kompleksleri oluşturarak çözüldüğünü belirtmişlerdir:



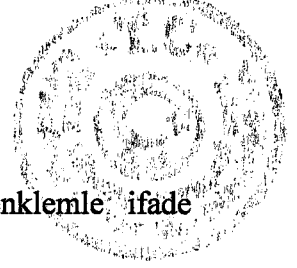
Altın tiyosiyanat bileşiğinin, kararlılığı çözeltinin potansiyeline bağlıdır ve Fe^{3+} iyonu reaksiyon için en uygun yükseltgendir. Altının çözünme oranı birincil olarak tiyosiyanat konsantrasyonuna, ikincil olarak da Fe^{3+} konsantrasyonuna bağlıdır. Gümüş ise altına karşın tiyosiyanat ile çözünmez bir ürün olarak gümüştiyosiyanatı oluşturmakta ve bu prosesle kazanılamamaktadır.

4.3. Klor ile Liçing Metodu

Klorlama 1800'lerden beri bilinmekte olan bir yöntem olup, siyanürasyondan önce, gravite ve amalgamlaştırma ile zenginleştirilemeyen saf altın ve altın içeren sülfürlü cevherlere uygulanmaktaydı. Klor altın-gümüş cevherlerinin liçinde doğrudan kullanılmamış, ancak karbonlu refrakter tip cevherlerin oksitlenmesinde ön işlem olarak uygulanmıştır. Altın, klor çözeltisinde hem Au(I) hem de Au(III) kompleksleri oluşturarak çözünür.



Altını belli bir oranda çözebilmek için oksidasyon gereklidir ve bu oksidasyon yaklaşık 1.2 Voltun üzerinde gerçekleşir. Bunun içinde klor, klorat, ozon gibi kuvvetli oksitleyiciler kullanılır (Yüce et al, 1994; Flett et al, 1983).



4.4. Brom ile Liçing Metodu

1988'de Sergent; altının bromla çözünmesini aşağıdaki denklemle ifade etmiştir.



Altının çözündürülmesinde, siyanür ve oksijene göre daha güçlü bir oksidasyon ve çözünme kinetiği gösterir. Bunun yanında, brom, sülfürlü bir çok minerali çözebilme yeteneğine sahiptir. Brom-klor çözeltisi, refrakter tip altın cevherlerinin liçinde ticari olarak kullanılmaktadır. 1989'da Dadgar et al, kalsine edilmiş refrakter tip altın cevherlerinin bromla liçi ile siyanür liçini karşılaştırmış; bromun siyanüre göre daha hızlı çözme hızına sahip olduğunu ve daha geniş pH aralığında çalışılabildiğini gözlemlemişlerdir. Ancak yüksek oranda tüketilmesi, atomik adsorbsiyon ve ICP (Inductive Couple Plazma) analiz yöntemlerine uyumsuzluğu dez avantaj olarak gösterilmektedir.

4.5. İyot ile liçing Metodu

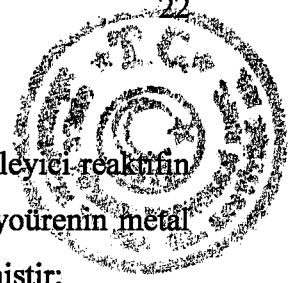
1985'de Mc Grew and Murphy; altının iyot ile liçini bir patentle açıklamıştır. İyotun gang mineralleri üzerine adsarblandığı, bu sayede reaktifin mükemmel bir şekilde geri kazanılabildiğini, dolayısıyla prosesin maliyetinin düşük olduğunu belirtmişlerdir. 1988'de Hiskey and Atluri; altının iyot çözeltisinde çözülmesini aşağıdaki denklemle açıklamışlardır:



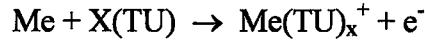
Ancak, bromda olduğu gibi, altının iyot çözeltisi ile liçinin ekonomik olarak uygulanabilirliği de yüksek reaktif maliyeti ve insan sağlığı üzerindeki riskleri nedeniyle kısıtlanmaktadır.

4.6. Tiyoüre ile Liçing Metodu

Kimyasal formülü $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ olup; rombik prizmalı, renksiz kristaller halinde kükürtlü bir organik bileşiktir. Kimyasal davranışına bağlı olarak üreye oldukça benzer. Kimyasal tepkime noktası merkaptanlar grubunda yer alır. Su içerisindeki

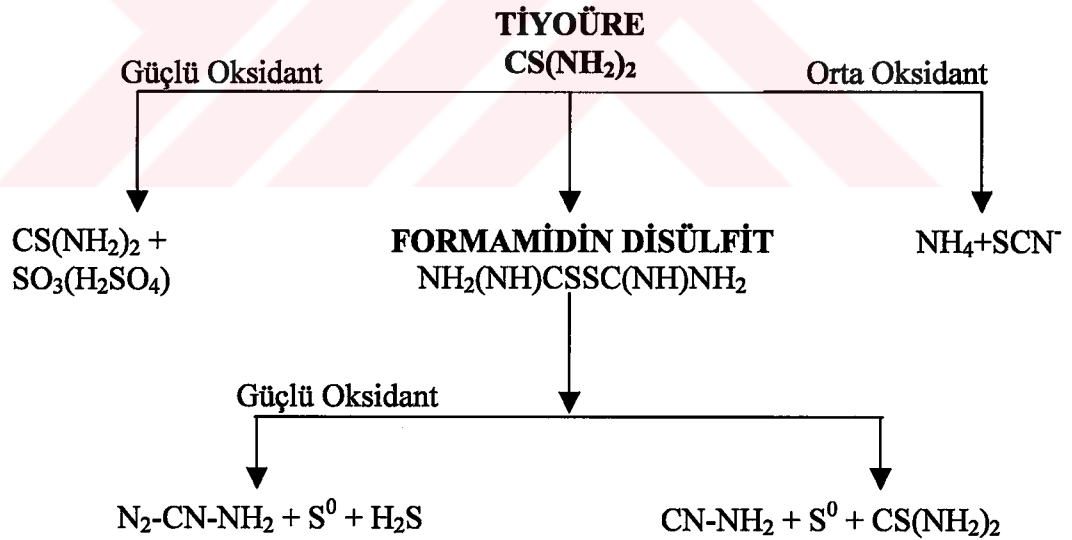


Asidik tiyoüre çözeltisinde, tiyoüre ortamda bulunacak bir oksitleyici reaktifin eşliğinde, metal iyonları ile metal kompleksleri oluşturur. Aşağıda tiyoürenin metal iyonları ile kompleks oluşturduğu genel reaksiyon mekanizması verilmiştir;



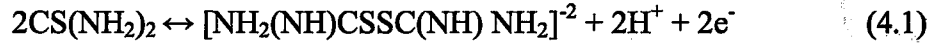
Yukarıdaki denklemde “Me” metali, “TU” ise tiyoüreyi ifade etmektedir. Bu denklem altın için şöyle yazılabilir:

Hava ve oksijen gibi yeterli oksitleyicilerin bulunmadığı tiyoüre liçinde, sistem içinde doğal olarak bulunacak olan formamidin disülfid dışında, ayrıca, demir sülfat, hidrojen peroksit, ozon, permanganat gibi oksitleyiciler de sisteme ilave edilmektedir. Bu oksitleyicilerin varlığı ile tiyoüre birkaç basamakta oksidasyona uğramaktadır (Dadgar et al, 1988).Tiyoürenin oksidasyon ürünleri Şekil 4.1.’de gösterilmektedir.



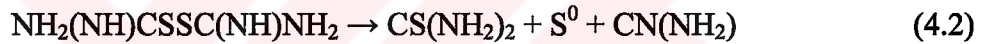
Şekil 4.1 Tiyoürenin oksidasyon ürünleri

İlk geri dönüşümlü oksidasyon ürünü de altın ve gümüş için seçici bir ürün olan formamidin disülfittir (Yüce, 1994). Bu aşamada reaksiyon aşağıdaki gibidir;



Formamidin disülfid kendi içinde çok aktif bir yükseltgen olup kısa süre içinde yeterli altın çözünürlüğünü sağlayabilir. Formamidin disülfid zamanla oksitlenerek, potansiyel değerine bağlı olarak, geri dönüşümsüz tiyoüre, elementel sülfür ve siyanamid $[\text{CN}(\text{NH}_2)_2]$ formlarına dönüşmekte böylece tiyoüre tüketimini arttırmaktadır (Groenewald, 1977).

Tiyoürenin nihai ürünlere bozunması, çözeltinin kompozisyonuna olduğu kadar yüksek oranlarda kullanılan oksitleyicinin potansiyeline de bağlıdır. Tiyoürenin geri dönüşümsüz ürünlere aşırı oksidasyonu ve reaktif tüketimini azaltmak için çözelti içinde pH ve Eh değerlerinin dikkatli kontrolü gerekir. Formamidin disülfidin oksidasyonu dönüşümlüdür ve potansiyeli kontrol ederek reaksiyonu kontrol altında tutmak mümkündür (Yüce, 1994). Formamidin disülfidin geri dönüşümsüz ürünlere oksidasyon reaksiyonu aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşir:



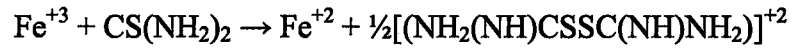
Formamidin disülfidin, kendisinin, tiyoüre çözeltisinde altını tek başına oksitleyebilecek kapasitede olduğu ve diğer oksitleyicilerden daha etkili olduğu kabul edilmektedir. Zira 4.1 ile 4.2 eşitliklerin kombinasyonu iki elektron transferi için +0,04 Volt potansiyelinde aşağıdaki önerilen eşitliği vermektedir.



Yukarıdaki eşitlik gümüş için şöyle yazılabilir;

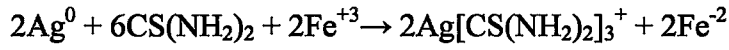
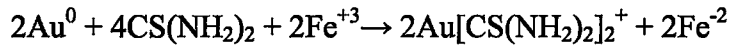


Tiyoüre liçinde, sistem içinde doğal olarak bulunacak olan formamidin disülfid dışında ayrıca, demir sülfat, hidrojen peroksit, ozon, permanganat gibi oksitleyicilerinde kullanıldığı yukarıda belirtilmiştir. Bu oksitleyicilerle ilgili olarak daha önce yapılmış olan çalışmalara göre $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ iyon çiftini +0,77 Volt'luk oksidasyon potansiyeli ile en uygun oksitleyici olduğu ifade edilmektedir (Yüce, 1994). Tiyoürenin Fe^{+3} iyonu ile oksitlenmesini gösteren reaksiyon aşağıda ki gibidir (Kenna and Moritz, 1991),



Altın ve gümüşün tiyoüre ile çözünürlüğünde; ortamdaki tiyoüre ve Fe^{+3} iyonları varlığında, değişik pH değerlerinde sitokiyometrik olarak bir mol tiyoüre ile bir mol Fe^{+3} iyonunun reaksiyona girdiği ilave edilmiştir..

Altın ve gümüşün çözünme eşitlikleri aşağıdaki gibidir (Kenna and Moritz, 1991).



5. ULTRASES KİMYASI

Son yıllarda yapılan çalışmalar ile cevherlerin çözündürülmesi işlemleri değişik teknikler kullanılarak oldukça hızlandırılmaktadır. Bu amaçla kullanılan tekniklerden birisi de “Ultrases enerjisi” dir.

Genel bir çalışma konusu olan ses genel olarak fiziğin konusu olmasına rağmen sadece fizikte karşılaşılan bir konu değildir. Ses bir ortamda moleküllerin hareketleri sırasında meydana getirdikleri titreşimli hareketler sonucunda yayılır. Bu hareket durgun suya taş atıldığında oluşan dalgacıklara benzetilebilir. Dalgalar hareket eder fakat dalga geçtikten sonra dalgayı oluşturan su molekülleri normal durumlarına geri dönerler. Sesin perdesi veya notası dalga serilerinin frekanslarına bağlı olarak üretilir. Fizikte ses dalgalarının şiddetini gösteren düşey çizgi serileri halinde veya şiddeti genişlikle gösteren sinüs dalgaları ile gösterilirler.

Ses titreşimlerinin fiziksel etkileri, yüksek sesle müzik çalan bir hopperlörün önünde ayakta dururken kolayca hissedilebilir. Gerçek ses titreşimleri sadece duyulanlar değildir. Bu tür ses titreşimleri vücuttan derinin içine doğru hissedilebilirler. Bas notalar vücutta yüksek notalardan daha kolay hissedilebilirler ve buda sese sebep olan basınç pulsunun frekansına bağlıdır. 16 Hz civarındaki düşük frekanslı ses duyulabilir, fakat sesin frekansı arttığı zaman vücut iletmede zorlanır ve duyma hassasiyeti kaybolur. Yüksek frekanslarda kulağa cevap vermek gittikçe daha zor hale gelir ve sonunda insanın duyma eşiğine ulaşılır. Yetişkin insanlarda normal olarak bu değer 16-18 kHz civarındadır. Bu sınırın dışındaki ses işitilemez ve ultrases diye adlandırılır.

Ultrasesin genel sınıflandırılması 18 kHz ve 100 mHz arasında iki ayrı alana bölünerek yapılmıştır. Bu sınıflandırma, 20 ile 100 kHz arasında güç olarak, 1 ile 10 mHz arasında tanımlama olarak belirlenmiştir. Aslında bu bölme düşük frekanslı sistemlerde iletilen yüksek ses enerjisinden dolayı meydana gelir. Bu kavitasyona sebep olur ve sonokimyasal etkilerin orjiniidir. Bir seste 20 kHz frekans meydana geldiğinde insanlar bunu duymaz ve uyarı meydana gelmez. Buna rağmen, bu frekans alanı kimyasal aktiviteyi etkiler. Ultrases enerjisinin bazı kullanım alanları aşağıda verilmiştir:



- a) Hızdaki değişim ve sesin azalması;
 - Bir reaksiyonun ilerlemesini gözlemek için,
 - Sabit bileşimin tayininde kalite kontrol için,
 - Uygun enerji değişimlerinde fikir edinmek için, kullanılır.
- b) Puls, eko tekniği,
 - Kaplardaki maddenin hacmini ölçmek için,
 - Homojen olmayan ayıraç ara yüzeyinin uzaklığını tayin etmek için
- c) Biyomoleküler durumların sınıflandırılmasında değişik frekanslardaki seslerin absorpsiyon değişimleri kullanılır.

Ultras ses enerjisi kimyasal etkilerini kavitasyon olayı içerisinde üretir. Kavitasyon olayı negatif basınç uygulandığında mikrokabarcıkların ürünü olarak ortaya çıkar. Bu olay ilk olarak Sir John Thornycroft ve Sidney Barby tarafından tesadüfen belirlenmiştir. Pervane bıçaklarının yerleştirilmesindeki yanlışlıklar önemsizde olsa verimin düşmesine sebep olur. Pervane bıçaklarının su içindeki hızlı hareketi esnasında kenara sürtünme neticesinde su moleküllerini diğer tarafa sürükleyen ve küçücük kabarcıklar oluşturmaya yetecek miktarda negatif basınç oluştuğu belirlenmiştir. Bu kabarcıklar sonradan şiddetli lokal enerjinin bırakılmasıyla çökerler. Metal yüzeyin yanındaki bu tip kavitasyonel çökme pervane kılıfına aşırı derecede zarar vermektedir.

Bazı ses dalgalarına benzer olarak ultras ses de dalgalar yolu ile iletilirler. Sırası ile önce baskı ve ortamdaki molekül yapılarının geçtiği yöne doğru gerilmesiyle olur. Böylece sıvıdaki moleküller arasındaki ortalama uzaklık, moleküllerin normal durumlarından salınmasıyla çeşitlilik gösterecektir. Sıvıya yeterli büyüklükte negatif basınç uygulandığında moleküller arasındaki uzaklık sıvıya kaldırmak için gerekli kritik moleküler uzaklığı aşar, sıvı bozulur ve boşluklar oluşur.

Teorik hesaplamalar fazla miktardaki yüksek enerjinin suda kavitasyon oluşumu gerektirdiğini göstermektedir. Saf su için kritik uzaklık 10^{-8} cm varsayıldığında 10000 atm civarında negatif basınç gerektiği halde, hesaplama biraz değiştirilip kabarcıklar buharla doldurulduğunda kavitasyon için 1000 atm civarında negatif bir basınç gerekli olduğu ortaya çıkmaktadır. Pratikte kavitasyon sıvıda

gerilme gücünü düşüren zayıf noktaların varlığı nedeniyle uygulanan, oldukça düşük akustik basınçlarda meydana gelir. Basınç başarılı bir şekilde uygulandığında dönme ile birlikte mikro kabarcıkların etrafında büyük miktarda enerji salınımı sonunda kaviteler şiddetlice çökebilirler (Tekin, 2000)

Kavitasyon stabil ve transit olmak üzere iki şekilde olur. Stabil kaviteler, denge büyüklüğünde genellikle non-lineer olarak salınırlar. Böyle kabarcıklar çoğu devirlerde mevcuttur. Kabarcık şiddetli çökmeden önce ilk büyüklüklerinin en az iki katına çıktığı zaman transit kaviteler genellikle tek akustik dönüşte pek meydana gelmezler. Kavitasyonla bağlanan bu büyük etkiler tamamen transit kavitelerin çökmesinden kaynaklanmaktadır. Stabil kabarcıkların salınımının sonokimyasal etkiye önemli bir katkıda bulunduğu inanılmaktadır.

Sonokimya alanında bir çok yayınlanmış literatür olmasına rağmen kimyasal reaksiyon verimi üzerine olan etkisi diğerlerine göre daha az ele alınmıştır. Dış parametrelerin kavitasyon üzerindeki büyük etkisi ve sonokimyasal reaksiyonların olması için kavitasyonun gerekli olması, kavitasyonu etkileyen faktörlerin anlaşılması için önemlidir. Kavitasyona etki eden parametreler şunlardır:

a) Frekans: Yayınımın frekansı arttığında gerilme fazı kısalması ile iki sonuç ortaya çıkar:

I- Sistemdeki kavitasyon miktarının eşitliğini sürdürmesi için yayınımın gücünün artması gerekir. Başka bir deyişle aynı kavitasyonel etkilerin sürmesi için yüksek güç, yüksek frekans gerekmektedir.

II- Ultrases frekans MHz alanına yükseltilirse sıvıdaki kavitasyon ürünü azalır. Nitel terimlerle basit bir tanım yapılırsa, gerilme devirlerinin aşırı derecede kısa olduğu yüksek frekanslarda moleküllerin yeterli derecede bir tarafa çekilmesi ile kabarcık oluşmasına izin veren kısa gerilme devirleri için sonlu zaman gerekmektedir.

b) Çözücü Viskozite: Sıvıdaki boşlukların biçimleri ve buhar dolu mikro kabarcıklar sıvıya etki eden gerçek korozif kuvvetleri yenen gerilme alanında negatif basınç gerektirirler. Bu yüzden kuvvetlerin büyük olması nedeniyle viskoz sıvılarda kavitasyon oluşumu çok zordur.

c) **Çözücü Yüzey Gerilimi:** Kullanılan düşük yüzey gerilimli çözücüler kavitasyon eşiğinde azalmaya sebep olurlar.

d) **Çözücü Buhar Basıncı:** Düşük buhar basınçlı bir çözücüde kavitasyona sebep olmak çok zordur. Bunun için daha uçucu çözücülerdeki kavitasyonu kolaylaştırmak gerekir. Fakat daha uçucu çözücü kullanıldığında kavitasyon kabarcığının oluşumu sırasında daha fazla buhar içeriye girer, kabarcık yığını hafifler ve daha sonra şiddetli olur.

e) **Sıcaklık:** Atmosfer sıcaklığının artırılmasıyla buhar basıncı artar ve bundan dolayı kolay kavitasyon gerçekleşir fakat daha düşük şiddetli çökme sağlanır. Diğer bir faktör ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşılrken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren kaynağın ultrases enerjisini nemlendirir.

f) **Dış Basıncı:** Dış basıncı arttırmak, kavitasyon oluşumu için daha fazla ultrases enerjisine ihtiyaç olduğu anlamına gelir. Daha önemli olarak dış basıncı arttırmak kavitasyonel yığının yoğunluğunu artırır ve sonuç olarak sonokimyasal etki artar.

g) **Yoğunluk:** Sonikasyonun yoğunluğu direkt olarak ultrasonik kaynağın titreşiminin genişliğine bağlıdır. Genelde, yoğunluktaki artış sonokimyasal etkilerdeki artışı sağlar, fakat sistemdeki ultrases enerji girdisi belirsiz olarak üç sebepten dolayı artmaz.

Bunlar;

I- Sonikatörde kullanılan transduker, sonunda buradaki boyutsal değişmelerin artışıyla bozulacak ve maddeyi kıracaktır.

II-Yüksek titreşimsel genişlikte ultrases kaynağının tam devir boyunca sıvı ile teması sürdürülemez ve bu durum kaynaktan ortama güç transferinin veriminde büyük bir düşüşe sebep olur.

III- Büyük miktarda ultrases sisteme girdiğinde çözeltide çok sayıda kavitasyon kabarcıkları meydana gelir. Bunların çoğu birleşerek büyürler ve daha kararlı kabarcıklar oluştururlar. Bu da sıvı içerisindeki ses enerjisinin yolunu nemlendirerek sonokimyasal etkiler vermek üzere çöken birçok küçük kabarcıklar çıkarır.

h) **Sesin Azalması:** Ortam içerisinde çeşitli sebeplerden dolayı sesin yoğunluğu azalır. Azalmanın boyutu frekansla ters orantılıdır. Bu saf su içerisinde ses azalması

örneği ile gösterilebilir. 118 kHz'deki ses su 1 km ilerlediğinde yoğunluğu yarı yarıya azalır.

Ultrases enerjisi bir çok araştırmacı tarafından liç işlemlerinde oldukça fazla kullanılmaktadır. Liç sıvı ve katı fazlar arasında bileşenlerin değişimine bağlı olan bir prosestir. Difüzyon oranı, liç edilecek bileşenin difüzyon tabakasındaki konsantrasyonu ve hacim konsantrasyonu arasındaki farka bağlıdır. Liç işlemi esnasında kuvvetli hareketlilik difüzyon tabaka kalınlığını azaltır ve liç hızını artırır. Ultrases titreşimler, difüzyon tabakası kalınlığının azalmasına ve difüzyon oranının artmasına sebep olmaktadır. Ultrasese eşlik eden kavitasyon, ısı basıncı ve kuvvetli türbülant akımlar sıvı içine bulunan katının difüzyon tabakasının karakterini değiştirir. Ultrases ışınlarına bağlı olarak katı-sıvı süspansiyonu arayüzeyinde meydana gelen mikro akımlar, süspansiyon kuvvetlice hareket ettirildiğinde meydana gelen durumla kıyaslandığında oldukça fazla bir düşüşe sebep olur. Kavitasyon, ultrasese bağlı olarak katı yüzeyinde bir çok mikro çatlakların oluşmasına sebep olarak liç işleminin hızlanmasına neden olur.

6. MATERYAL VE METOD

6.1. Materyalin Temini ve Hazırlanması

Araştırmalarda kullanılan atık numunesi, 06.07.2001 tarihinde, Etibank Kütahya 100. Yıl Gümüş İşletmesi Zenginleştirme Tesisleri'nin yarısı dolu olan atık barajının dokuz ayrı noktasından alınmıştır. Atık barajından numune alım noktaları Şekil 6.1.'de verilmektedir. Bu numuneler kurutulduktan sonra iyice karıştırılarak homojen hale getirilmiştir.

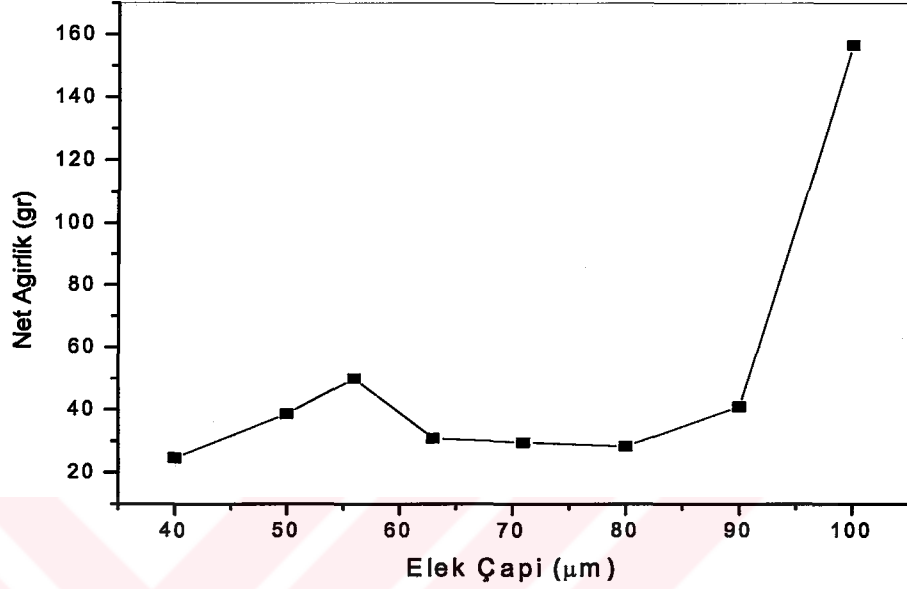


Şekil 6.1 100. yıl Gümüş İşletmesi Atık Barajı Haritası ve Numune Alım Noktaları

Numunenin Ag içeriğini belirlemek için tane boyu, atık havuzundaki konum ve diğer değişkenler göz önünde bulundurularak, çok sayıda numuneden eritiş yapıp Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi'nde Grafit fırın tekniği ile Ag analizleri yapılmış ve değerlerin 60-80 ppm arasında değiştiği görülmüştür. Bu değerlerin ortalaması olan 65,7 ppm çalışmada Ag konsantrasyonu olarak alınmıştır.

Atık barajındaki numunelerin tane boyu dağılımını bulmak için elek analizi yapılmıştır. Bu işlem için numuneler kurutulduktan sonra karıştırılıp homojen hale

getirilmiştir. Daha sonra 100 μm , 90 μm , 80 μm , 71 μm , 63 μm , 50 μm , 40 μm çapındaki eleklerden geçirilerek elek analizi gerçekleştirilmiştir. Şekil 6.1'de Kütahya Gümüşköy Atık barajındaki atıkların tane boyu dağılımı görülmektedir.



Şekil 6.2. 100. Yıl Gümüşköy gümüş işletmesi atık barajındaki atıkların elek analizi

Yukardaki şekilde de görüldüğü gibi atık barajındaki tane boyu dağılımının yarısından çoğu 90 μm 'nin üzerindeki tanelerden oluşmaktadır. Diğer kalan %50'lik kısım ise 40 μm ile 90 μm arasında eşit olarak dağılmaktadır.

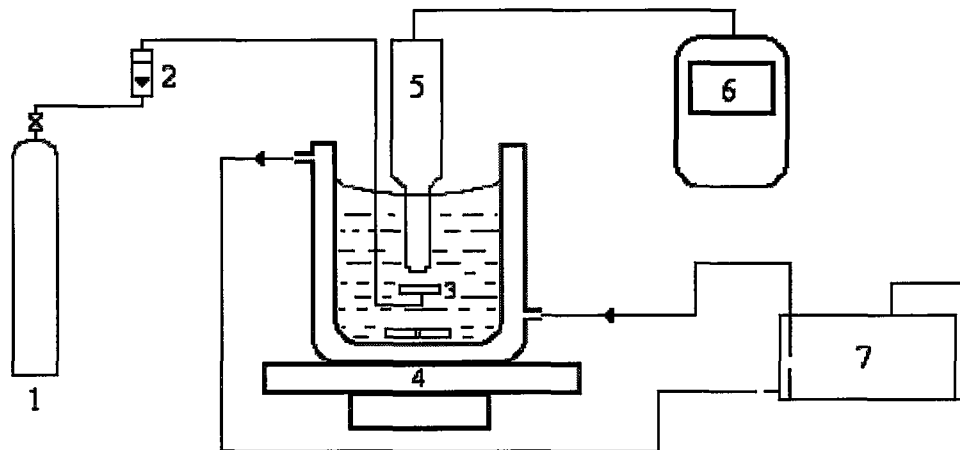
100. Yıl Gümüş İşletmesi atık numunesinin ana kimyasal bileşenleri Ricagu Marka X-RayF cihazı ile bulunmuştur. Tablo 6.1 de 3 değişik tane boyunda numunelerin kimyasal bileşimi görülmektedir. Bu tabloya kimyasal bileşimin tane boyuyla çok ciddi bir şekilde değişmediği görülmektedir.

Tablo 6.1. Atık barajındaki malzemenin çeşitli tane boylarına göre ana bileşimi (%).

	55 μm	85 μm	95 μm
Na_2O	1,8	2,1	1,8
MgO	3,3	3,2	3,3
Al_2O_3	10	10	10
SiO_2	50	51	51
P_2O_5	0,33	0,35	0,31
SO_3	3,6	3,6	3,4
K_2O	2,6	2,7	2,7
CaO	6,3	6,3	6,7
TiO_2	0,26	0,28	0,26
MnO	1,5	1,5	1,5
Fe_2O_3	6,3	6,2	6,4
ZnO	3,1	3,1	3,1
As_2O_3	2,5	2,4	2,4
BaO	6,5	5,8	5,7
PbO	1,4	1,3	1,3

6.2. Deney Düzenegi

Bu çalışmada siyanür anyonunun çok zehirli olması sebebiyle, liçing vasıtası olarak tiyoüre seçilmiştir. Tiyoüre siyanüre göre daha az toksik ve bozunma süresi daha kısadır. Fakat tüm liç proseslerinde olduğu gibi tiyoürenin de en büyük dezavantajı liç süresidir. Bu dezavantajı gidermek için kimyasal reaksiyonların hızını arttıran ultrasesden faydalanılmıştır. Bu sinerjik etkiyi oluşturmak amacıyla aşağıdaki düzenek tasarlanmıştır.



Şekil .6.3. Deney düzenegi (1.O₂ tüpü, 2.Flovmetre 3.Gaz dağıtıcı, 4.Hot plate, 5.Ultrases cihazı, 6.Ultrases jeneratörü, 7.Sabit sıcaklıktaki su sirkülâtörü).



Ultrases cihazı: Liç verimini arttırmak için . Bandelin Geratet, Type 2200 marka ultrases cihazı kullanılmıştır.

Su Sirkülatörü: Reaktör sıcaklığını istenilen değere getirmek ve bu değerde sabit tutmak için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Reaktörde ultrases cihazı ile çalışırken atık numunesinin askıda kalarak ultrasesin temasını arttırmak amacıyla manyetik karıştırıcıdan faydalanılmıştır.

Reaktör: 500 ml'lik olan reaktörün üst kısmı karıştırıcının ve Ultrasesin kolay yerleştirilmesi için açılıp kapanan türden portatif bir kapağa sahiptir. Reaktör çevresinde, üzeri izole edilmiş bir ısı değiştirici ceket bulunmaktadır Reaktörün yan alt tarafında, sabit sıcaklıktaki su sirkülasyonunun olması için su girişini sağlayan bir orifis ve yine yan üst tarafında su çıkışını gerçekleştiren orifis mevcuttur.

6.3. Deneyin Yapılışı

Deneyler, 500 ml hacminde ceketli bir reaktörde yapılmıştır. Reaksiyon sıcaklığı reaktöre bağlanan sabit sıcaklık sirkülatörü ile istenilen sıcaklıkta sabit tutulmuştur. Ultrasesin kullanıldığı denemelerde, pulpun tabana çökmesini engellemek için manyetik karıştırıcı ile 200 rpm hızında karıştırma işlemi yapılmıştır.

Deney şu sırayı takip etmiştir:

- 1- Reaktöre 500 ml distile su konur.
- 2- Sabit sıcaklık sirkülatörü devreye sokularak belirlenen sıcaklığa getirilir.
- 3- Saf suya deney şartlarının gerektirdiği kadar H_2SO_4 ilave edilir.
- 4- Deney şartlarının gerektirdiği pulp yoğunluğunu sağlayacak miktarda atık numunesi reaktöre konur.
- 5- Belirlenen miktarda tiyotüre reaktöre ilave edilir.
- 6- Deney şartlarında belirtilen debideki gaz reaktöre verilir.
- 7- Ultrases cihazı reaktöre yerleştirilerek daha önce planlanmış güçte ve sürede çalıştırılır.
- 8- Deney süresi bittiğinde ultrases cihazı otomatik olarak durur. O_2 girişi kesilir ve su sirkülatörü kapatılır.
- 9- Ürün süzülür ve AAS'ta fırın tekniği ile Ag analizi yapılır.



6.4. Faktoriyel Deney Tasarımı

Bilimsel deneylerin klasik tasarımı, “her bir değişkenin (faktör) etkisini, teker teker değiştirerek incele” basit prensibine dayanmaktadır. Bu şekilde, değişkenlerin etkilerini grafiksel olarak görerek tesbit etmek daha kolay olmaktadır. Fakat, çok sayıda değişkenin konu olduğu bir araştırmada bu yöntem aslında oldukça pahalı ve yavaştır. Buna karşılık Endüstriyel araştırmalarda, tüm faktörlerin aynı anda değiştirilerek incelendiği, önceden planlanmış deney tasarımları günümüzde daha yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Böylece her bir deney başına daha fazla bilgi alınabilmekte, “daha kısa yoldan” sonuca gidilebilmekte ve klasik tasarımlarla saptanamayan bazı bilgiler elde edilebilmektedir. Ayrıca, optimizasyon metodlarının istatistiksel yöntemlerle birleştirilmesi sureti ile, etkin optimizasyon teknikleri de geliştirilmiştir

Değişkenlerin etkilerinin belirlenmesinde, 2^n faktöryel deney tasarımı kullanılarak

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i X_i \quad (6.1)$$

1. dereceden lineer bir model oluşturulur. Burada

b_i =değişken katsayıları

X_i =değişkenler

2^n deney tasarımında her değişken iki değerde (alt ve üst düzeyde) incelenir. Deney sonuçlarının analizinde değişkenlerin mutlak değerleri yerine “kodlanmış” değerleri kullanılır. Herhangi bir değişkenin mutlak değerleri Z_1 (alt) ve Z_2 (üst) düzey şeklinde ise;

$(Z_1+Z_2)/2 = Z_0$ değerine “orta nokta” ya da merkez denir. Orta nokta kodlanmış olarak, 0 değeri ile, alt düzey -1, üst düzey +1 ile gösterilir. Kodlanmış ve mutlak değerler arasında şu şekilde bir bağıntı vardır;

$$X = 2(Z - Z_0) / (Z_2 - Z_1) \quad (6.2)$$



7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Atık numunesinden gümüşün geri kazanılması işlemini etkileyecek başlıca değişkenleri şöyle sıralayabiliriz.

1- Pulp yoğunluğu	(g/L)
2- Sıcaklık	(°C)
3- Tiyoüre konsantrasyonu	(g/L)
4- Ultrases gücü	(%)
5- Süre	(dk)
6- Gaz debisi	(ml/dk)
7- Tane fonksiyonu	(μ m)
8- H ₂ SO ₄ konsantrasyonu	(g/L)

1-Pulp Yoğunluğu: Tiyoüre liçi ile geri kazanmada pulpta katı oranı, Ag kazanma verimini ve tiyoüre tüketimini etkilemektedir. Dolayısıyla da yapılan işlemin ekonomik boyutu açısından oldukça önemlidir. Ayrıca pulp yoğunluğu arttıkça aynı verimi almak için Ultrasesin gücünün de artırılması gerekebilir. Bu da maliyeti arttırır. Pulpta katı oranının etkisini incelemek için pulp yoğunluğu 50g/L, 100g/L, 150 g/L olarak değiştirilmiştir.

2.Sıcaklık: Tiyoüre ile çözündürme prosesinde çözündürme işlemi sırasında sıcaklık artışı ile çözelti aktivasyonunda artış meydana gelmekte ve böylece gümüşün çözünme oranının artması beklenmektedir. Diğer bir yandan ise yüksek sıcaklıklarda çözücünün kaynama noktasına yaklaşılrken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşur. Bunlar ses iletimine bir engel gibi davranır ve sıvı ortamına giren kaynağın efektif ultrases enerjisini nemlendirir Çalışma sırasında sıcaklığın Ag çözünme oranına etkisini incelemek için sıcaklık değerleri 20 °C, 40 °C ve 60 °C seçilmiştir.

3.Tiyoüre Konsantrasyonu: Siyanürasyona alternatif olarak düşünülen tiyotürenin en büyük dezavantajı yüksek değerlerdeki tüketimidir. Uygulamada çoğunlukla 5-30 g/L değerlerinde kullanılmaktadır.

Yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında gümüş çözünme oranı artmakla birlikte, belirli değerlerin üzerinde reaktifin hızla bozunması ve aşırı tüketim gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada tiyoüre konsantrasyonu 2 g/L, 4 g/L ve 6 g/L olarak seçilmiştir.

4. Ultrases: Liç sıvı ve katı fazlar arasında bileşenlerin değişimine bağlı olan bir prosesdir. Difüzyon oranı, liç edilecek bileşenin difüzyon tabakasındaki konsantrasyonu ve hacim konsantrasyonu arasındaki farka bağlıdır. Liç işlemi esnasında kuvvetli hareketlilik difüzyon tabaka kalınlığını azaltır ve liç hızını artırır. Ultrases titreşimler, difüzyon tabakası kalınlığının azalmasına ve difüzyon oranının artmasına sebep olmaktadır. Ultrasese eşlik eden kavitasyon, ışın basıncı ve kuvvetli türbülant akımlar sıvı içinde bulunan katının difüzyon tabakasının karakterini değiştirir. Ultrases ışınlarına bağlı olarak katı-sıvı süspansiyonu arayüzeyinde meydana gelen mikrokavitasyon kullanılmıştır. Ultrases enerjisinin geri kazanım çalışması üzerine olan etkisini ortaya çıkarmak için %20, %30, %40 amplitüt hızları seçilmiştir.

5. Süre: Tiyoüre etki değerinin taze çözeltilerde daha yüksek olduğu ve süreye bağlı olarak azaldığını gösteren sonuçlara da rastlanmaktadır (Groenewald, 1976). Sürenin çözünme verimi üzerindeki etkisini belirlemek için deney süreleri 30 dk, 60 dk ve 90 dk olarak seçilmiştir.

6. Gaz Debisi: Oksitleyici gaz olarak O_2 kullanılmıştır Böylece çözeltideki oksitlenmenin hızlanması sağlanmıştır.. O_2 'nin çalışma üzerindeki etkisini belirleyebilmek için 25 ml/dk, 50 ml/dk, 75 ml/dk'lık debiler seçilmiştir. Daha sonra ekonomik olması açısından hava kullanılmıştır. Çözeltiye verilen havanın debisi yine 25 ml/dk, 50 ml/dk, 75 ml/dk olarak belirlenmiştir.

7. Tane Fonksiyonu: Tane boyutu çözünürlük deneylerinde oldukça önemlidir. Tane boyutu küçüldükçe temas yüzeyi arttığından çözünürlükte artmaktadır. Atık barajı numunelerinin deneysel çalışmalarında tane fonksiyonunun etkisini belirleyebilmek amacıyla -90+80 μ m, -80+60 μ m, -60+50 μ m elek aralığı kullanılmıştır.

8. H_2SO_4 Konsantrasyonu: Liç çözeltisinin pH'sını ayarlamak ve yüksek pH'larda tiyoürenin bozunmasını önlemek için H_2SO_4 kullanılmıştır. Deneyler sırasında kullanılan sülfürik asit konsantrasyon değeri 2 g/L, 6 g/L ve 12 g/L olarak belirlenmiştir.

Faktöryel deney tasarımı bu değişkenlerin alt ,orta ve üst düzeyleri belirlenmelidir. Aralığın geniş olması daha rahat bir çalışma sağlar. Literatür verilerinden faydalanarak bu düzeyler şu şekilde saptanmıştır:

Tablo 7.1. Değişkenlerin alt ve üst düzeyleri

Değişkenler		Düzey		
		Alt (+1)	Orta (0)	Üst (-1)
X ₁	Pulp yoğunluğu	150	100	50
X ₂	Sıcaklık	60	40	20
X ₃	Tiyoüre konsantrasyonu	6	4	2
X ₄	Ultras ses gücü	%40	%30	%20
X ₅	Süre	90	60	30
X ₆	Gaz debisi	75	50	25
X ₇	Tane fonksiyonu	85	70	55
X ₈	H ₂ SO ₄ konsantrasyonu	10	6	2

Çalışmada 2ⁿ faktöryel deney tasarımı kullanılması durumunda, 2⁸=256 deneme gerekmektedir. Bu deney planının, hem zaman olarak hem de deneysel madde açısından oldukça külfetli olacağı dikkate alınarak , ¼ faktoriyel tasarımına göre, 2⁸⁻⁴=16 denemenin yapılması yeterli görülmüştür. Daha sonra, ilave 16 denemenin sonuçları ışığında ilave optimize çalışmaları yapılmıştır.

Değişkenlerin düzeylerinin kombinasyonu aşağıdaki gibidir;

Tablo 7.2. Değişkenlerin düzeylerinin kombinasyonu

D.Sıra	D. No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
3	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1
5	2	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1
10	3	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1
12	4	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1
8	5	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1
1	6	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1
11	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1
14	8	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1
16	9	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1
2	10	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
6	11	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1
9	12	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1
13	13	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
4	14	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
15	15	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
7	16	1	1	1	1	1	1	1	1

Denemeler yapılırken, kur'a çekilerek belirlenen sıra ile çalışılmıştır. Merkez denemeleri ise denemelerin başında, sonunda ve ortasında olmak üzere üç tanedir.

2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen 16 denemeye ait , deney şartları ve sonuçları aşağıdaki Tabloda verilmiştir.

Tablo 7.3. 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen geri kazanım deney şartları ve sonuçları

D. sırası	D.No	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈	Y
3	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	18,29
5	2	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	31,29
10	3	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	49,36
12	4	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	25,49
8	5	-1	1	-1	-1	1	1	1	-1	17,81
1	6	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	81,70
11	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	72,87
14	8	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	66,59
16	9	1	-1	-1	-1	1	1	-1	1	6,79
2	10	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	3,24
6	11	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	6,80
9	12	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	21,37
13	13	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	13,76
4	14	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	2,74
15	15	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	8,97
7	16	1	1	1	1	1	1	1	1	13,97

Deney hatasının belirlendiği merkezi denemelerin sonuçları da aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 7.4. 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen geri kazanım deney şartları merkezi denemeleri ve sonuçları

D. sırası	D. No	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	Y
1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	10,28
2	2	0	0	0	0	0	0	0	0	9,12
3	3	0	0	0	0	0	0	0	0	12,13

Saf deney hatası= $S^2=2,302$

Tablo 7.5. 2ⁿ faktöriyel deney tasarımı ile belirlenen geri kazanım deney sonuçlarının varians analizi

Kaynak	Parametre	Serbes. Derecesi	Kareler toplamı	Kareler ortalaması	F	$\alpha=0,9$	0,95
Genel ortalama	27,56	1	12152,9	12152,9			
X ₁	17,86	1	5103,67	5103,67	2218,98	Etkili	Etkili
X ₂	6,73	1	724,68	724,68	315,1	Etkili	Etkili
X ₃	5,61	1	503,55	503,55	218,93	Etkili	Etkili
X ₄	3,17	1	160,78	160,78	69,90	Etkili	Etkili
X ₅	1,65	1	43,56	43,56	18,94	Etkili	Etkili
X ₆	5,35	1	457,96	457,96	199,11	Etkili	Etkili
X ₇	2,21	1	78,15	78,15	33,98	Etkili	Etkili
X ₈	8,83	1	1246,37	1246,37	541,9	Etkili	Etkili
Model uyumsuzluğu		7	1695,56	242,22	536,25		
Genel toplam	51,864	16	20471,62				

$$F_{0.05 (1,2)}=18.51; F_{0.01 (1,2)}=98.50$$

Yukarıdaki Tablo 7.5 'de de belirtildiği gibi tüm değişkenler gümüşün geri kazanım verimini etkilemektedir.

Bu sonuçları kullanarak modeli denklem (6.1)'e göre aşağıdaki gibi yazabiliriz;

$$Y = 27,56 - 17,86X_1 + 6,73X_2 + 5,61X_3 + 3,17X_4 - 1,65X_5 - 5,35X_6 - 2,21X_7 + 8,83X_8 \quad (6.2)$$

Tablo 7.4. 'te görüldüğü gibi 6 nolu deney en yüksek verimin alındığı denemedir. Bu deneyin şartlarına dikkat edildiğinde tiyoüre konsantrasyonunun alt seviyede olduğu görülür. Eğer bu konsantrasyon değerini üst seviyeye çıkarırsak verimi biraz daha arttırabiliriz. Modelde de tiyoüre konsantrasyonu arttıkça liç etkinliğinin arttığı görülmektedir. Bu mantık ile tasarlanan deney yapılmış ve aşağıdaki sonuç bulunmuştur:

Tablo 7.6. Modele göre tasarlanan deney şartları ve sonuçları I.

Deney sırası	Deney No	X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	Y
1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	96

Tiyoüre konsantrasyonundaki bu artış Tablo 7.6 'de görüldüğü gibi verimi %96 seviyesine çıkarmıştır.

Sistemin pulp yoğunluğu 50 g/L'dir. Bu da daha az atık için daha fazla enerji, daha fazla tiyotüre ve daha fazla zaman demektir. Ayrıca yukarıdaki modele göre verimin artması için zamanın ve O₂'nin azaltılması, tane boyutunun küçültülmesi gerekmektedir. Bu model yorumlamaları ışığı altında, pulp yoğunluğu 100 g/L, 75 g/L ve 50 g/L, zamanda 30 dakika ve tane boyutunda -55 µm olarak seçilerek deneyler yapılmış ve aşağıdaki değerler bulunmuştur;

Tablo 7.7. Modele göre tasarlanan deney şartları ve sonuçları II.

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7	X8	Y
100	1	1	1	-1	-1	-1	1	49,2
75	1	1	1	-1	-1	-1	1	84,2
50	1	1	1	-1	-1	-1	1	99,87

Deney sonuçlarına dikkat edildiğinde yine 50 g/L pulp yoğunluğunda verimin maksimum ve 100 g/L'de ise oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Gümüş madeni atık numunesinden gümüş geri kazanım deneyleri, veriminin ortama gaz verilmesinden etkilenip etkilenmediğini ve hava ile O₂ verilmesi halinde sonucun nasıl değişeceğini görmek için reaktöre gaz vermeden ve daha sonra hava verilerek deneyler yapılmış sonuçlar aşağıdaki tabloda karşılaştırmalı olarak verilmiştir:

Tablo 7.8. Gazlı ve gazsız geri kazanım deney sonuçları.

Pulp yoğunluğu (g/L)	Verim (%)		
	Gazsız	Hava ile	O ₂ ile
100	32,21	54,18	49,2
75	41,16	69	84,2
50	76,7	94,5	99,4

Tablo 7.8 'da görüldüğü gibi reaktöre gaz verilmeden yapılan deneyde verim oldukça düşmüştür. Ama hava verilerek yapılan deneylerin sonuçları O₂ ile yapılan deney sonuçlarına yakın çıkmıştır. Bu durumda hava daha ekonomik olduğundan O₂'ye tercih edilebilir.

Bunun yanında pulp yoğunluğu artması ile verimin düştüğü görülmektedir. Sistemin daha ekonomik olması için yüksek pulp yoğunluğunda da yüksek verim

elde edilmesi gerekir. Bu amaçla “en dik çıkış” metodu uygulayarak optimum verim elde etmeye çalışılmıştır.

7.1. En Dik Çıkış Metodu

Bazen, sistem için başlangıçta tahmin edilen optimum çalışma şartları gerçek optimum şartlardan uzak olabilir. Böyle durumda objektif olarak deney yapan kişi hızlı olarak optimum bölgeye hareket etmelidir. Deneysel çalışmalarda daima en basit ve en ucuz yöntem tavsiye edilmektedir. optimumdan uzak olunduğu zaman genellikle X üzerinden küçük bir bölge içerisinde doğru yüzey için birinci dereceden modelin yeterli olduğu zannedilir.

En hızlı çıkış metodu, optimum noktaya doğru sırasal bir yol izler. Eğer minimizasyon isteniyorsa tabiki metot “en hızlı iniş metodu” adını alır.

Hızlı çıkış metodunun yönü, denklem (6.1)’de hızlı artan şekilde y yönündedir. Bu yön uygun cevap yüzey konturu için normaldir. Genellikle hızlı çıkış yolu ilgili bölgenin ortasından geçen bir çizgi olarak alırsınız. Deney yapan kişinin adım büyüklüğü hakkındaki kararı, proses verilerine yada diğer pratik gözlemlerine bağlıdır.

Deneylere hızlı çıkış yolu boyunca, cevaplarda artış gözlenmeyene kadar devam edilir. Yani bir hızlı artış yoluna karar verilir ve deneyi yapan kişi deney sonuçlarının optimum değere geldiğini hissedene kadar devam eder.

Yukarıda anlatılan dik çıkış metoduna göre yeni deney şartlarını aşağıdaki gibi belirleyebiliriz:

$$t = \frac{\Delta X_i}{b_i} \quad (7.1)$$

t= Adım büyüklüğü

$$t = \frac{\Delta X_2}{b_2} = \frac{\Delta X_3}{b_3} = \frac{\Delta X_4}{b_4} = \frac{\Delta X_5}{b_5} = \frac{\Delta X_8}{b_8} \quad (7.2)$$

$$\Delta X_i = t * b_i \quad (7.3)$$

İlk önce 0,025'lik adım belirlenmiştir. Daha sonra maksimum verime ulaşmak için sırasıyla 0,05, 0,075, 0,1 ve 0,125'lik adımlara göre belirlenen şartlarda deneyler yapılmıştır. Adımlar ve adımlara göre hesaplanan ΔX_i ve X_i değerleri Tablo 6.10'da, deney şartları ve verimler ise Tablo 6.11'de verilmiştir. Dik çıkış metodu deneylerinde X_1 (pulp yoğunluğu) 100 g/L olarak sabit tutulmuştur. X_6 (gaz debisi) daha düşük debilerde sağlıklı kontrol edilemediği için 25 ml/dk olarak sabit tutulmuştur. X_7 (tane fonksiyonu) ise tane boyutu değerlerinin en küçüğü olan 55 μm sabit tutulmuştur.

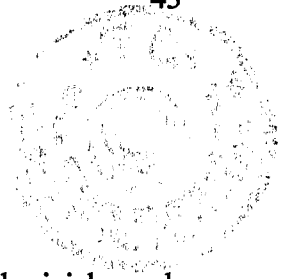
Tablo 7.9. Dik çıkış metoduna göre hesaplanan adım değerleri.

Adım no	Adım	ΔX_i					X_i				
		ΔX_2	ΔX_3	ΔX_4	ΔX_5	ΔX_8	X_2	X_3	X_4	X_5	X_8
1	0,025	0,18	0,14	0,081	-0,041	0,22	1,18	1,14	1,081	-1,041	1,22
2	0,05	0,36	0,28	0,162	-0,082	0,44	1,36	1,28	1,162	-1,082	1,44
3	0,075	0,54	0,42	0,243	-0,123	0,66	1,54	1,42	1,243	-1,123	1,66
4	0,1	0,72	0,56	0,324	-0,164	0,88	1,72	1,56	1,324	-1,164	1,88
5	0,125	0,90	0,70	0,405	-0,205	1,10	1,90	1,70	1,405	-1,205	2,10

Tablo 7.10. Dik çıkış metoduna göre hesaplanan deney şartları ve sonuçları.

Adım No	Adım	Sıcaklık (°C)	Zaman (dk)	Tiyoüre (g/L)	Ultrases (%)	H ₂ SO ₄ (g/L)	Verim (%)
1	0,025	64	28,75	6,3	42	21,75	71
2	0,05	68	27,5	6,6	43	23,5	73,4
3	0,075	71,5	26,25	6,9	44	25,25	77,5
4	0,1	75	25	7,2	45	27	80
5	0,125	78,5	23,75	7,5	46	28,75	98,6

Tablo 7.10'da da görülebileceği gibi optimum verim 5 nolu adımda elde edilmiştir. Dik çıkış metoduna göre çalışmanın uzatılmasına gerek kalmamıştır.



8. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, yılda 1 milyon ton, 178 g/ton Ag içerikli cevheri işleyerek %99,9 saflıkta 122,4 ton/yıl gümüş üretecek şekilde projelendirilmiş olan 100. Yıl Gümüş İşletmesi'nin atık barajındaki Ag %98,6 verimle geri kazanılması başarılmıştır. Kullanılan numuneler atık barajının 9 farklı noktasından alınmıştır. Laboratuvar ortamına geçilmeden önce bu numuneler birbirileri ile karıştırılarak atık barajının bütününi temsil edebilen kompozit numune haline getirilmiştir.

Kütahya Gümüşköy çevresinde yaklaşık 23.milyon.ton görünür Ag rezervi bulunmaktadır. Kütahya Gümüşköy gümüş işletmesi 1987 yılında faaliyete geçmiş olup faydalı ömrü 20 yıl olarak planlanmıştır. Türkiye'nin tek Ag üretim işletmesidir. Şu an özelleştirme idaresi kontrolünde faaliyetine devam eden tesis yaklaşık 7-8 sene sonra bölgedeki rezervleri tüketecektir. İşletme sonunda 25 milyon m³ yaklaşık 70 ppm Ag içeren bir atık oluşacaktır. Kaba bir hesaplama ile 1750 ton Ag metale karşılık gelecektir. Türkiye gibi sınırlı yer altı zenginliğine sahip bir ülke için bu önemli bir kaynak olabileceği düşünülmektedir. Bu çalışmada önerilen yöntem ve prosesin uygulanabilirliği ve fizibilite çalışmaları yapılmalı ve alternatif olarak göz önünde bulundurulmalıdır.

Tiyoüre liçi ile geri kazanma işlemindeki parametrelerinden olan pulpta katı oranı, Ag kazanma verimini ve tiyoüre tüketimini etkilemektedir. Mevcut etkili parametrelerle karşılıklı etkileşim içerisinde pulp yoğunluğu mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır. Böylece Ag geri kazanım sistemi daha ekonomik olmaktadır.

Tiyoüre ile çözündürme işlemi sırasında sıcaklık artışı ile çözelti aktivasyonunda artış meydana gelmekte ve böylece gümüşün çözünme verimi artmaktadır. Fakat liç çözeltisinin sıcaklığı kaynama noktasına kadar atırlmamalıdır. Çünkü yüksek sıcaklıklarda çözeltinin kaynama noktasına yaklaşırken aynı zamanda çok sayıda kavitasyon kabarcıkları oluşmaktadır. Bunlar ses iletimine bir engel teşkil etmektedir. Sıvı ortamına giren ultrases kaynağın efektif enerjisini nemlendirerek geri kazanım veriminin düşmesine sebep olmaktadır.

Tiyoürenin en büyük dezavantajı yüksek değerlerdeki reaktif tüketimidir. Yüksek tiyoüre konsantrasyonlarında gümüş çözünme oranı artmakla birlikte, belirli değerlerin üzerindeki reaktif hızla bozunmaktadır. Böylelikle aşırı tüketim gibi sorunlar ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle tiyoüre konsantrasyonu, liç çözeltilisindeki pulp yoğunluğu ile orantılı şekilde kullanılarak bozunmasına engel olunmalıdır. Tiyoüre ancak kontrollü kullanım ile siyanürle rekabet edebilir.

Liç, sıvı ve katı fazlar arasında bileşenlerin değişimine bağlı olan bir işlemdir. Difüzyon oranı, liç edilecek bileşenin difüzyon tabakasındaki konsantrasyonu ve hacim konsantrasyonu arasındaki farka bağlıdır. Liç işlemi esnasında kuvvetli hareketlilik, difüzyon tabaka kalınlığını azaltır ve liç hızını artırır. Ultrases titreşimler, difüzyon tabakası kalınlığının azalmasına ve difüzyon oranının artmasına sebep olmaktadır. Ultrasese eşlik eden kavitasyon, ışın basıncı ve kuvvetli türbülant akımlar; sıvı içinde bulunan katının difüzyon tabakasının karakterini değiştirir. Ultrases ışınlarına bağlı olarak katı-sıvı süspansiyonu, arayüzeyinde meydana gelen mikro akımlar süspansiyonu kuvvetlice hareket ettirildiğinde oluşan durumla kıyaslandığı zaman düşüşüne sebep olmaktadır. Kavitasyon, ultrasese bağlı olarak katı yüzeyinde bir çok mikro çatlakların oluşmasına sebep olur ve liç işlemini hızlandırır. Böylece Ag'nin tiyoüre ile temas edip geri kazanılması daha kolay ve daha çabuk olmaktadır. Ultrases hem geri kazanma verimini arttırmakta, hem de liç süresini oldukça düşürmektedir.

Tiyoüre etki değerinin taze çözeltilerde daha yüksek olduğu ve süreye bağlı olarak azaldığını gösteren durumlara rastlanmaktadır. Ultrases liç işleminin süresini kısaltarak tiyoürenin bozunmasını da engellemektedir.

Başlangıçta oksitleyici gaz olarak O_2 kullanılmıştır. Daha sonra ekonomik olması açısından oksitleyici O_2 miktarını karşılamak için ortama hava verilmiştir. Çalışmada hava ve saf oksijenle yapılan deneylerin verimleri hemen hemen aynı bulunmuştur. Verilen hava ile birlikte geri kazanma verimi de artmaktadır. Liç çözeltilisi O_2 'e doymun olduktan sonra ortama verilen hava miktarının bir etkisi olmamakta, sadece maliyeti arttırmaktadır.

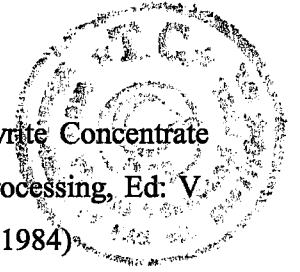
Tane boyutu çözünürlük deneylerinde oldukça önemlidir. Tane boyutu küçüldükçe temas yüzeyi arttığından çözünürlükte artmaktadır. Fakat tane boyutunun küçültülmeside maliyeti arttırdığından dolayı söz konusu diğer etkili parametreler ile değerlendirilerek uygun bir boyutta tutulmalıdır.

Liç çözeltisinin pH 'ını ayarlamak ve yüksek pH 'larda tiyotürenin bozunmasını önlemek için H_2SO_4 kullanılmıştır. H_2SO_4 konsantrasyonu ile geri kazanma verimi arasında doğru orantı olduğu görülmüştür.

Endüstriyel anlamda yapılacak çalışmalar için önerilebilecek bir yöntem ortaya konmuştur. Çevresel bir tehdit olan atık barajının üretim kaynağı olabileceği ve atıl durumdaki Ag'nin ekonomiye kazandırılabilceği gösterilmektedir. Sonuç olarak gümüş madeni işletmelerinde önemli bir çevresel tartışma konusu olan siyanürlü üretime alternatif olacak gümüş liç yöntemi geliştirilmiştir.

KAYNAKLAR

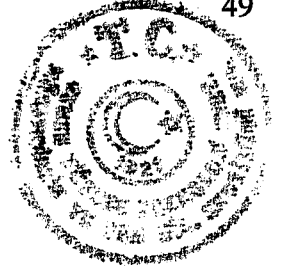
1. Açma E., Bor F.Y., Wuth W., Doğa, Turkish Journal Of Engn. And Environmental Science, Tübitak, 16, 95-99, (1992)
2. Arslan F., Kızıldere B., Perek T., Hançer M., Kütahya Gümüşköy Silifiye Tüf Cevherlerinden Tiyoüre Liçi İle Altın ve Gümüş Kazanımı, Metalurji Dergisi, (1995)
3. Barbosa, O., Manhemius, A.J., Precious Metals 89, Ed: M.C. M.C. Jha, S.D.Hill, TMS, Warrendale, PA
4. Berezowsky, R.M.G.S., Seftan, V.B., Gormely, L.S., Recovery Of Gold And Silver From Oksidation Leach Residues By Ammoniacal Thiosulfate Leaching, 108 th Ann. Meeting-AIME, 1979
5. Bilston D.W., La Brooy, S.R. Woodcack J.T., Symp.Ser-Australas Inst. Min. Metal, 36, 51-60, (1984)
6. Bodson, F.J.J., Metal Recovery From Sulfur Containing Material, French Patent, FR 2, 476, 137., August 1981
7. Bruckard, W.J., Sparrow, G.J., Woodcock, J.T., Zhu, T., World Gold, 99-108, (1991)
8. Bruckard, W.J., Sparrow, G.J., Woodcock, J.T., Zhu, T., World Gold No:91, pp: 99-108, 1991
9. Canovalov E.G. and Germanovich I.N., The Ultrasessic Capillary Effect. Dokl. Akad. Nauk. USSR, 6, 8, 492-498, (1962)
10. Chen C.K., Lung, T.N., Wan.C.C., Hydrometallurgy, No: 5, pp: 207-12, 1980
11. Chen C.K., Lung T.N., Wan C.C., Hydrometallurgy, 5, 207-212, (1980)
12. Deschenes G., Ghali E., Hydrometallurgy, 20, 179-202, (1988)
13. Dora Ö., IV. Temizocak Forumu, Gümüş Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (25/26 Mart 1988)
14. Flett D.S., Derry R., Wilson J.C., Transaction Inst. Mining and Metallurgy. 92, 216-223, (1983)
15. Gabra, G., A Kinetic Study Of The Leaching Of Gold From Pyrite Concentrate Using Acidified Thiourea, Precious Metals: Mining, Extraction And Processing, TMS-AIME, pp:145-73, 1984



16. Garba G., A Kinetic Study of The leaching of Gold From Pyrite Concentrate Using Acidified Thiourea, Precious Metals., Mining Extraction and Processing, Ed: V. Kudryk, D.A. Corrigan, W.W. Lians, TMS-AIME, 145-173. Newyork, (1984)
17. Groenewald T., Hydrometallurgy. 1, 277-290, (1976)
18. Groenewald T., Journal Of The S. African Ins. Of Mining And Metallurgy. 217-223, (1977)
19. Groenewald, T., Hydrometallurgy, No:1, pp:277-90, 1976
20. Hayhua, J.C., Gundiler, I.H., Hydrometallurgical Reactor Design and Kinetics., SME-AIME pp:247-64, March 1986
21. Hiskey J.B., Atluri M.P., Mineral Processing and Extractive Metal. Review. 4, 95-134, (1988)
22. Hiskey J.B., Minerals and Metallurgical Processing . 1-3, 173-178, (1984)
23. Hiskey, J.B., Atluri, M.P., Mineral Processing And Extractive Metall., Review No: 4, pp: 95-134, 1988
24. Kenna C., Moritz P., April, World Gold 91, 133-137, (1991)
25. Khavskii N.N., Chizhikov M.N., Novitskii B.G., Fridman V.M. and Yu R., Sb. Mosk. Inst. Stalii Spavov, 77,94, (1977)
26. Knight and Piesold Ltd., Etibank Gümüşköy Artık Depolama Tesisi Avan Ana Projelendirme Raporu, Kanada, (ŞUBAT 1984)
27. Lodeishchikov, V., Palchenkov, A., Bryantseva, H., Nach. Tr. Irk. Gas. N.I.I.R.M., No:19, pp:72-84, 1968
28. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Yayın No: DPT: 2623-ÖİK: 634, DPT, Ankara, 2001
29. Mc Grew, K.J., Murphy, J.W., Leach For The Dissolution Of Gold U.S. Patent # 4, 557, 759, 1985
30. Mc Innes C.M., Sparrow G.J., Woodcock J.T., World Gold, 305-314, (1989)
31. Michaelis, H.V., E and MJ, V: 188-6, PP:50-55, 1987
32. Nizamoğlu S., Gümüş ve Ülkemizdeki Üretimi, 4. Temizocak Forumu Gümüş Sempozyumu, Dokuz Eylül Üniversitesi, İzmir, (1988)
33. Orlov A.I., Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvern. Metal., 1, 85, (1975)
34. Önal G., Ateşok G., Cevher Hazırlama El Kitabı, YMGV Yayını, , sf. 478, (1994)
35. Özpeker I., Altın Madenciliği Semineri, YMGV, Ankara, (Ağustos 1994)



36. Plaksin, I.N., Kozhukhova, M., Dissolution Of Gold And Silver in Solution Of Thiourea, Compt.Rend., Acad.Sci.USSR, V:31, pp:671-74, 1941
37. Preisler, P.W., Berger, L., Journal Of Am.Chem.Soc., No:69, pp:322-25, 1947.
38. Pyper R.A., Hendrix J.L., Gold and Silver Leaching, Recovery And Economics, Eds:W.J. Schlitt, W.C. Larson, J.B. Hiskey, SME AIME, 75-80. Newyork, (1984)
39. Sandberg R.G., Hitat J.L., Journal Of Mines. 38,18-22, (1986)
40. Savitskii E.M., Prince A., Handbook Of Precious Metals, Hemisphere Publishing Crop., Newyork, (1981)
41. Schulze R.G., June, Journal Of Mining. 62-65, (1984)
42. Sergent R.H., Randol Gold Forum. 167-169, (1988)
43. Slaczka A.St., Ultrasesic, 53-55, (1986)
44. Swamy K.M., Sukla L.B., Narayana K.L., Kar R.N.and Panchanadikar V.V., Ultrasesics Sonochemistry, 2, 5-9, (1995)
45. Taner T., Tekin D., Bayramoğlu M., Ultrasesics Sonochemistry, 8, 373-377, (2001)
46. Tekin, D., Fosfat Cevherinin HNO₃ Çözeltilerindeki Çözünme Kinetiği Üzerine Ultrases Enerjisinin Etkisi, Y .Lisans Tezi, Atatürk Ün., Fen Bil. Ens.,Erzurum, 2000
47. Tükel Ç., Çelik H., İpekoğlu Ü., Tanrıverdi M., Mordoğan H., Chancing Scope In Mineral Processing, Balkema, Rotterdam. 567-572., (1996)
48. Wen C.D., XIV. Int. Mineral Processing Congress., 17-23.Toronto-Canada, (1982)
49. Yüce E., Önal G.,Hendrix J.I., Progres İn Mineral Tecnology, Eds:Demirel, Ersayın, 417-424 Rotterdam, (1994)
50. Yüce, E., Altın Gümüş İçeren Sülfürlü Bakırlı Pirit Cevherinden Tiyotüre Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımı, Doktora Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 1995
51. Zegarra C.R., Huyhua J.C., Gundiler I.H., SME Annual Meeting, 88-174. Phoenix-Arizona, (1988)
52. Zhu T., Hydrometallurgy. 28, 381-397, (1992)



ÖZGEÇMİŞ

15.05.1978 'de dünyaya gelen Mahir İNCE ilk ve orta öğrenimini Malatya 'da tamamladı. 1995 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Bölümünde başlayarak 1999 yılında lisans diploması derecesi ile mezun oldu. 2000 yılında G.Y.T.E. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği Anabilim dalında yüksek lisans programına başladı. 2000 yılında G.Y.T.E. Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği 'de araştırma görevlisi olarak göreve başladı. Halen aynı bölümde Enstrümental Analiz Laboratuvarında ağır metal kirliliği üzerine çalışmalarını sürdürmektedir.

