

## ALTIN KAZANIMINDA TİYOSÜLFAT LIÇİ UYGULAMASI

### Application of Thiosulphate Leaching in Gold Recovery

Ata AKÇIL(\*)  
Hasan ÇİFTÇİ(\*\*)  
Tuba ÖZTÜRK(\*\*\*)

#### ÖZET

Altın kazanımında tiyosülfat liçi; daha ucuz ve zararsız olması, siyanüre göre liç işleminin hızlı gerçekleşmesi, altın kazanımında daha etkili ve altınla bakır katalizörünün etkisiyle kolayca tepkimeye girebilmesi gibi çeşitli avantajları ile alternatif bir kimyasal yöntemdir. Özellikle karbonatlı ve bakır içerikli cevherler için daha ekonomik ve avantajlıdır. Ancak diğer cevherlerde uygulanabilmesi ve yatırımının mümkün olması için geçmişte bu konuda yapılan araştırmalar ile araştırmacıların karşılaştığı sorunlar ve engellerin iyi anlaşılması gerekmektedir. Bu nedenle bu çalışmada tiyosülfat kimyası, tiyosülfat liçi yönteminin uygulanabileceği cevher türleri, çevresel etkileri ve ekonomikliği dikkate alınmış, yöntemin avantaj ve dezavantajları ile uygulanması sırasında günümüze değin karşılaşılan sorunlar ve sınırlamalar değerlendirilmiştir.

**Anahtar Sözcükler:** Tiyosülfat, Altın, Liç.

#### ABSTRACT

Thiosulphate leaching in gold recovery is an alternative chemical process with several advantages such as, lower cost and relatively harmless nature, faster leaching kinetics compared to cyanide effectiveness in gold recovery, and easy reaction with gold due to the presence of copper catalyst. It is economical and advantageous especially for ores with carbonate and copper content. However, the literature information, previous experiences and the problems encountered in existing applications should be well understood in order to employ this leaching process for other types of ores and full-scale applications. Therefore, in this study, thiosulphate chemistry, the ore types for which the thiosulphate leaching can be employed, economical aspects, environment impacts, advantages and disadvantages, the practical experiences are considered and critically evaluated.

**Keywords:** Thiosulphate, Gold, Leaching.

---

\* Doç. Dr., Süleyman Demirel Üniv., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA, ata@mmf.sdu.edu.tr

\*\* Arş. Gör., Süleyman Demirel Üniv., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA,

\*\*\* Süleyman Demirel Üniv., Müh. Mim. Fakültesi, Maden Müh. Bölümü, ISPARTA,

## 1. GİRİŞ

Dünyadaki altın üretiminin %90'dan fazlası siyanür liçi kullanılarak yapılmaktadır (Akcil, 2001, 2002; Mudder vd., 2001; Mudder ve Botz, 2004; Botz vd., 2005). Ekonomik açıdan siyanürün etkin kullanımına rağmen, 100 yılı aşkın zamandan bu yana bazı cevher tipleri için bazı kimyasallar, ticari olmasa da alternatif olarak bilinmektedir. Altın cevherlerinden altının kazanımı için yaygın olarak kullanılan siyanürleme/aktif karbon (CIP) yöntemine verilen önem, karbonatlı ve karmaşık yapıları cevherlerin siyanür liçinde ortaya çıkan çeşitli sorunlar ve toksik nedenlerden dolayı giderek azalmakta ve siyanüre alternatif yöntemlere duyulan ilgide bir artış gözlenmektedir. Tiyosülfat, altın cevherlerinin liç yöntemiyle kazanılmasında alternatif bir yaklaşım olup, tiyosülfat altın endüstrisi tarafından kimyasal kriterlere uygunluk, çevresellik ve kirlenme bakımından en güvenli ve en temiz seçenek olarak düşünülmektedir (Aylmore ve Muir, 2001).

Yaklaşık 20 yıl boyunca süren araştırmalar ve gelişmeler; siyanür liçinde altın kazanımının düşük ve siyanür tüketiminin yüksek olduğu bilinen bakır-altın cevherlerine ve karbonatlı cevherlere bakır katalizörlü amonyaklı tiyosülfat sisteminin uygulanmasına ve amonyaklı tiyosülfat liçinin etkilerinin anlaşılmasına ışık tutmuştur. Wan vd. (1995), Wan ve Brierley (1997), Guerra ve Dreisinger (1999), Arslan ve Sayiner (2000), Schmitz vd. (2001), Molleman ve Dreisinger (2002), Muir ve Aylmore (2002), Fleming vd. (2003), Wan ve Le Vier (2003), Meng (2005), Senanayake (2005a) ve Tanrıverdi vd. (2005) tarafından çeşitli cevherler üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, tiyosülfatın özellikle karbonatlı ve bakır içerikli cevherler için siyanüre göre daha ekonomik olarak uygulanabileceği ortaya çıkmıştır. Ancak günümüzde halen tipik oksitli altın cevherlerinden tiyosülfatla altının kazanımı için kurulmuş bir pilot tesis, ya da yatırım bulunmamaktadır. Çünkü bu tip cevherlerde tiyosülfat ile altın kazanımı oldukça düşük ve reaktif tüketimi siyanüre oranla daha fazla olmaktadır.

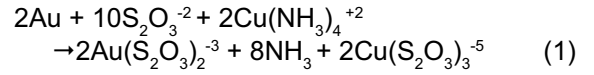
Bu makale, altın kazanımında siyanüre alternatif olarak bilinen tiyosülfat liçinin kimyasının ve mekanizmasının anlaşılması için günümüze değin yapılmış çalışmalardan elde edilen bilgileri içermektedir. Ayrıca tiyosülfat kimyası,

uygulanabileceği cevher türleri, çevresel etkileri ve ekonomikliği göz önünde bulundurularak avantaj ve dezavantajları ile bu güne kadar karşılaşılan sorunlar ve sınırlamalar üzerinde durulmuştur.

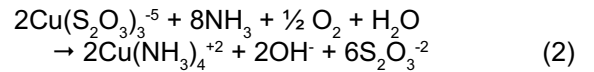
## 2. LIÇ MEKANİZMASI VE KİNETİĞİ

### 2.1. Mekanizma

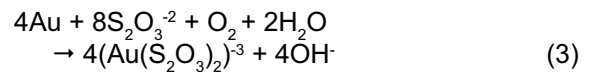
Yaklaşık 0 V potansiyelde bakır (II) içeren 0,1 M'lık amonyaklı tiyosülfat çözeltisinde metalik altının, Au<sup>+</sup> iyonuna oksitlenmesi gerçekleşmektedir. Bu tepkime aşağıda gösterilmiştir (Muir ve Aylmore, 2002):



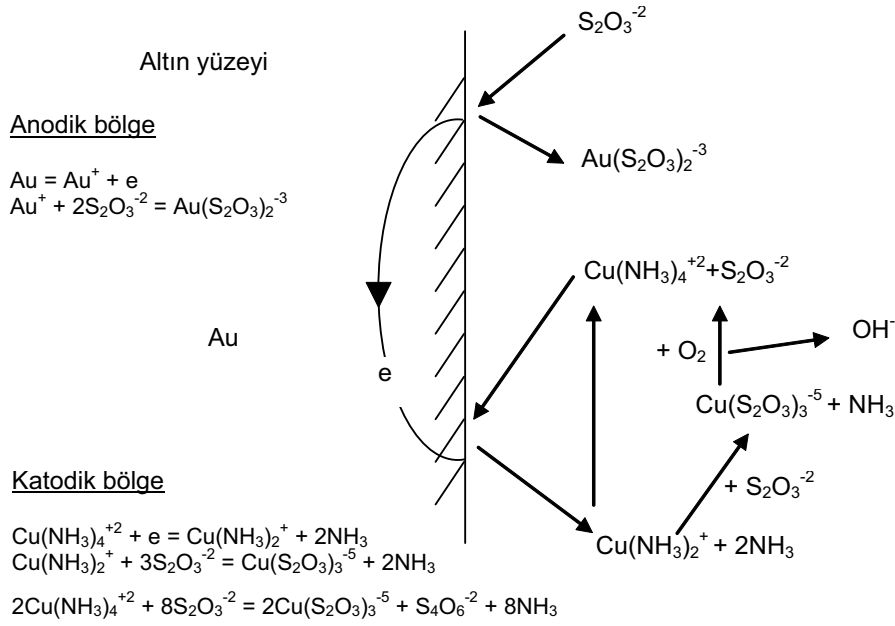
Senanayake (2004) tarafından yapılan araştırmaya göre; mekanizmanın, altın ve tiyosülfatın eşzamanlı oksidasyonu ile altın yüzeyi üzerinde karmaşık bir bakır(II)-amonyak-tiyosülfat bileşiği oluşumunu ve adsorbsiyonunu içermekte olduğu ortaya çıkmıştır. Bakır (II), bakır (I)'in tekrar bakır(II)'ye oksitlenmesinde rol oynayan oksijen ile 10<sup>-3</sup>-10<sup>-4</sup> M (6-60 mg/l)'a yakın derişimlerde, bu tepkime için (Tepkime 2) katalizör görevini üstlenmektedir (Muir ve Aylmore, 2002). Altının amonyaklı tiyosülfat liçinin elektrokimyasal-katalitik mekanizması Şekil 1'de gösterilmiştir.



Liç tepkimesini kısaca özetlemek gerekirse genel bir tiyosülfat liç tepkimesi, Tepkime 3'de gösterildiği gibidir.



Yıllar boyunca birçok araştırmacı altının başlangıç olarak altın yüzeyi üzerinde altın-amonyak bileşiğini oluşturduğu ve daha sonra bu türlerin tiyosülfat ile bağ değişimine uğradıkları görüşünü kabul etmekteydi. Bu görüş, literatürde yer alan amin ve tiyosülfat bileşikleri için benzer kararlılık sabitlerine dayandırılmaktaydı. Ancak Senanayake vd. (2003) tarafından yapılan bir çalışmada, amin bileşiğinin tiyosülfat bileşiğinden daha az kararlı (9-11 büyüklük kuralına göre)



Şekil 1. Altının amonyaklı tiyosülfat için elektrokimyasal-katalitik mekanizması (Aylmore ve Muir, 2001)

olduğu belirtilmiştir. Böylece amonyağın, bakır(II) için bileşik oluşturma dışında, liç mekanizmasında doğrudan yer almadığı anlaşılmıştır.

Breuer ve Jeffrey (2002) tarafından yapılan çalışmada, altının oksitlendiği potansiyel bölgede bakır(II) aminin bakır(I) tiyosülfata indirgenmesinin gerçekleştiği belirtilmiştir. Ancak diğer taraftan, hem oksijen hem de bakır(II) tiyosülfatı oksitleyerek yüksek miktarda reaktif tüketimine ve liç tepkimesini yavaşlatan diğer türlerin artmasına neden olan tritiyonat ve tetratiyonatı oluşturmaktadır. Breuer ve Jeffrey (2003b) tarafından yapılan diğer bir çalışmada ise, tiyosülfatın bakır(II)'nin ve oksijenin varlığındaki bakır(II)'nin indirgeme ve tiyosülfatın oksidasyon oranlarını artıran oksijen ile oksidasyonunun şaşırtıcı bir şekilde karmaşık olduğu vurgulanmıştır. Tiyosülfatın hem bakır(II)-ara bileşik hem de bakır(I)-oksijen radikal türleri tarafından oksitlendiği bilinmektedir. Tetratiyonat gibi politiyonatlar indirgenme oranını artırırken, klorit ve fosfat gibi anyonlar bakır(II)'nin tiyosülfat tarafından indirgenmesini önemli ölçüde azaltmaktadır (Breuer ve Jeffrey, 2003c).

Amonyaklı çözeltilerdeki bakırın ve tiyosülfatın hesaplanan standart indirgenme potansiyelinin, reaktif bileşimine ve baskın türlerin varlığına bağlı olarak 0,14 ile 0,36 V (SHE-standard hidrojen elektrodu) arasında değiştiği Çizelge

1'de gösterilmiştir. Bu çizelgede ayrıca bu redoks çiftinin tiyosülfatı tetratiyanata oksitleme potansiyelinin önemli ölçüde yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü bakır(II) hızlı bir şekilde bakır(I)'e indirgenmektedir. Böylece Cu(II)/Cu(I) eşitlik oranı sağlanmaktadır ve bu oran amonyak, tiyosülfat ve çözünmüş oksijen derişimlerinin sabit olmasına bağlıdır (Muir ve Aylmore, 2002).

Çizelge 1. Bakır(II) amonyak/bakır(I) tiyosülfat ve tiyosülfat/tetratiyonat kompleksleri için standart indirgeme potansiyeli (Muir ve Aylmore, 2002)

Kompleks	Standart indirgeme potansiyeli (V)
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$	0,22
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{+2}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$	0,14
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{+2}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{-5}$	0,36
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^{+2}/\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}$	0,27
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0,12

Düşük pH'larda tiyosülfatın ayrışmasını engellemek için alkalın çözeltiler kullanılmalıdır. Böylece bazı demir bileşenlerinde oluşan empüritelerin çözünmesi de en aza indirilmiş

olur. Altın tiyosülfatla,  $Au(S_2O_3)^-$  ve  $Au(S_2O_3)_2^{2-}$  olarak bilinen iki tip tiyosülfat bileşiği oluşturulabilmektedir ve bu iki bileşik en kararlı özelliğe sahip tiyosülfat bileşenleridir (Johnson ve Davis, 1973).

## 2.2. Kinetik

Jeffrey (2001), Jeffrey vd. (2001), Breuer vd. (2001), Breuer ve Jeffrey (2002) tarafından yapılan çalışmalarda, altın ve gümüşün amonyaklı tiyosülfat ile liçinin elektrokimyasal ve kinetik yönleri temel olarak incelenmiş olup, siyanür ve klorit/hipoklorit gibi bileşikler içeren alternatif liç çözeltileri ile karşılaştırılmıştır. Genellikle, 10 mM Cu(II) ve 0,4 M  $NH_3$  içeren 0,1 M tiyosülfat çözeltisi ile liç işleminde başlangıçta tepkime hızının, 5 mM siyanür (250 mg/l NaCN) çözeltisi ile yapılan liçteki tepkime hızı ile benzerlik gösterdiği, ancak; 5 mM hipoklorit çözeltisi ile yapılan liçten önemli ölçüde yavaş gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu araştırmalarda tepkime hızı, bakır(II) tiyosülfat ve amonyak miktarlarına bağlı olarak değişmiş olup reaktiflerin yüksek derişimlerinde artış göstermiştir. Ancak bunun yanında reaktif tüketimi de oldukça hızlı bir şekilde gerçekleşmiştir. Bu durum, bazı belirlenemeyen tepkime ürünleri tarafından altın yüzeyinin pasifleşmesi sebebiyle liç hızında bir düşüşe neden olmuştur (Breuer ve Jeffrey, 2002). Aylmore ve Rae (2001) tarafından yapılan bir araştırmada, başlangıçtaki indirgenme ürünleri olan tetrasyonat ve tritasyonatın liç hızı üzerinde hiçbir etkisi bulunmadığı öne sürülmüştür.

Amonyaklı tiyosülfat çözeltisi içerisindeki altının kolloid kinetiği üzerine yapılan son araştırmalarda oksijen siyanür sisteminin, bakır(II)-katalize olmuş tiyosülfat sisteminden önemli ölçüde daha hızlı olduğunu göstermektedir (Zhang vd., 2004). Bakır(II)'nin olmadığı bir ortamda amonyak ya da oksijen derişimindeki artış, altın çözünürlüğünün başlangıç hızında bir azalmaya neden olmakla birlikte, amonyak derişimindeki artışlar altının kazanımında bir artış sağlamaktadır.

Chu vd. (2003) tarafından yapılan bir araştırmada, artan oksijen derişimlerinin bakır(II)'nin yenilenmesindeki rolüne karşın altın liçinin verimini önemli bir şekilde azalttığı belirtilmiştir. Bu durum bakır(I)'in oksijen ( $O_2$ ) tarafından (serbest-radikal) oksitlenme tepkimesinde ara ürün olarak üretilen disülfidin ( $S_2O_3^{2-}$ ) varlığı ile

ilişkilidir. Disülfidin liç çözeltilisine ilave edilmesi altın liçinin çok düşük bir hızda ilerlemesine neden olmaktadır.

Altının elektrokimyasal oksidasyonunun hızı üzerinde çeşitli bileşiklerin etkisi ile ilgili en temel ve en geniş çaplı araştırma Chandra ve Jeffrey (2004) tarafından yürütülmüştür. Bu araştırmada ksantat, piridin, ditiyokarbamat ve imidazol gibi bazı farklı organik sülfür ve azot içerikli türlerin tiyosülfatlı çözeltilerde altın oksidasyonunu tamamen pasifleştirdikleri, tiyoüre ve tiyoasetamitin ise altın oksidasyonunu artırdıkları ortaya çıkmıştır. Benzer olarak amonyum ve alkali amonyum katyonları da sodyum ve diğer alkali katyonlar ile karşılaştırıldığında altının oksitlenme hızını arttırmaktadırlar.

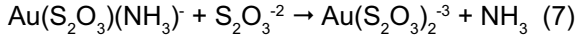
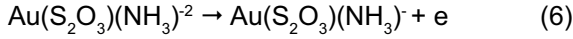
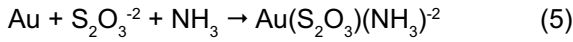
Oksijenli bakır-amonyak-tiyosülfat çözeltilerinde altın liçinin kinetiği, elektrokinetiği ve kimyası ile ilgili Breuer ve Jeffrey (2003a) tarafından yayımlanmış bir çalışmada, sistemin karmaşıklığı ve sınırlamaları ile diğer bileşiklerin ya da oksitleyici sistemlerin göz önünde bulundurulması gerektiği vurgulanmıştır. Oksitlenmiş tiyosülfat türlerinin yüzey absorpsiyonu, tiyosülfat çözeltilerindeki kontrolü ve belirlenmesi zor olan altın pasifleşmesi ve kinetiğinde kritik bir rol oynamaktadır. Yeterli derişimdeki tiyoüre gibi daha seçici olan türlerin varlığı söz konusu olmadıkça, tiyosülfatın oksidasyonu ve tiyosülfatların ayrışması ile ortaya çıkan çeşitli sülfür içerikli türler, kuvvetli bir şekilde absorbe olabilmektedir. Tam olarak rolü belirli olmasa da, amonyak bu türlerin altın yüzeyi üzerinde oluşmasını ya da altın yüzeyine absorbe olmasını engelleyici bir özelliğe sahiptir (Muir ve Aylmore, 2002).

## 2.3. Amonyak Etkisi

Amonyakın olmadığı koşullarda tiyosülfatın altın yüzeyinden ayrışması sonucunda oluşan sülfür tabakalarıyla altının pasifleşmesi meydana gelmektedir (Pedraza vd., 1988; Jiang vd., 1993a). Amonyakın, tiyosülfat üzerinden altın yüzeyine seçimli adsorpsiyonu sonucu altını amin bileşikler halinde çözeltiye alabilmesi nedeni ile altın pasivasyonunu engellediği belirlenmiştir (Jiang vd., 1993b; Chen vd., 1996). Amonyak daha sonra tiyosülfat iyonları tarafından yenilenen altın-amonyak bileşiğini oluşturabilmek için altın iyonları ile tepkimeye girmektedir. Amin bileşiği aşağıdaki tepkimede görüldüğü gibi tiyosülfat kompleksine dönüşmektedir:



Altının amonyaklı çözeltilerdeki çözünürlüğü termodinamik olarak uygun olsa da kinetik deneyler altının oda sıcaklığındaki amonyaklı çözeltilerde liçinin uygun olmadığını göstermektedir (Meng ve Han, 1993). Amonyaklı çözeltilerde altının çözünürlüğü 80 °C üzerindeki sıcaklıklarda mümkündür. Amonyanın tiyosülfat sistemindeki en önemli rolü, bakır(II)'yi dengede tutması ve kararsızlığını önlemesidir. Bakır(II)'nin bakır(II)-amin kompleksi oluşturacak şekilde dengelenmesini sağlamak için amonyak ilavesi gerekmektedir. Amonyanın varlığı, anodik oksidasyon süresince altın yüzeyinde çözünmeyen ürünlerin (sülfür) oluşmasını engellemektedir. Amonyak,  $Au(NH_3)(S_2O_3)$  karmaşık bileşiğinin oluşumunu sağlarken  $Au(S_2O_3)$ , kararsız bileşiğinin oksidasyonunu önlemektedir. Amonyak anodik oksidasyon süresince katalitik bir role sahiptir. Amonyanın varlığı altın içerikli cevherlerde en çok bulunan gang minerallerinin, demir oksitlerin, silikatların, silikanın ve karbonatların çözünürlüğünü engellemektedir. Amonyaklı tiyosülfat bileşiğinin anodik oksidasyonu Tepkime 5-7'de görülmektedir (Senanayake, 2005b).

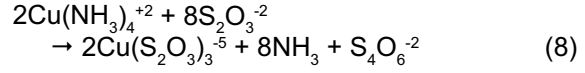


#### 2.4. Bakırın Etkisi

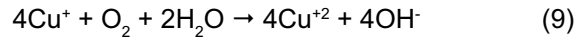
Tiyosülfat liç çözeltisinde bakır(II)'nin tek başına bir oksitleyici olarak görev yapmadığı, ancak altının oksitlenme tepkimelerini önemli ölçüde hızlandırdığı belirlenmiştir (Breuer ve Jeffrey, 2002). Bu nedenle bakır(II), liç işleminde diğer oksitleyicilere göre daha etkilidir. Tiyosülfatın kontrolsüz ayrışımını engelleyebilmek için liç işleminin alkalın koşullar altında yapılması ve bakır(II)'nin bakır(II)-amin kompleksi oluşturacak şekilde dengelenmesini sağlamak için amonyak ilavesi gerekmektedir (Rath vd., 2003; Chandra ve Jeffrey, 2005).

Tiyosülfat liçinin çözelti kimyasının karmaşıklığı, bakır(II) ve tiyosülfat arasında gerçekleşen istenmeyen tepkimelerden kaynaklanmaktadır. Oksijenin olmadığı ortamda bakır(I) ve tetratiyanat oluşumlarına neden olacak şekilde tiyosülfatın oksitlenmesi meydana gelmektedir (Tepkime 8). Oksijensiz koşullar altında

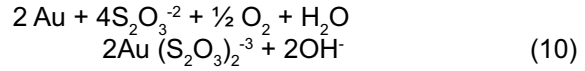
tiyosülfatın oksitlenmesinin yanı sıra, bakır(II)'nin tetratiyanata, sülfite ve tritiyanata yükseltgenme tepkimeleri de gerçekleşmektedir (Zhang vd., 2004). Bu tepkimelerin sonucunda toplam tiyosülfat tüketimi arttığı gibi, istenmeyen ürünler de meydana gelmektedir.



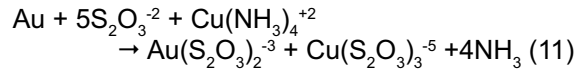
Oksijenin varlığında ise, bakır(I) hızlı bir tepkime ile bakır(II)'ye oksitlenir (Tepkime 9). Bakır(II) oluşumu böylece artarken oksijen tüketimi de artacaktır.



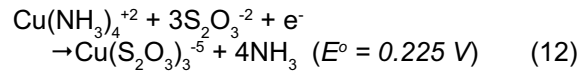
Amonyaklı tiyosülfat çözeltisinde katalitik bir bakır tepkimesi, altın liçini önemli ölçüde hızlandırmaktadır (Berezowsky ve Sefton, 1979; Tozawa vd., 1981; Zipperian vd., 1988). Tiyosülfat çözeltilerinde oksijenin bulunduğu ortamda gerçekleşen altının çözünme tepkimesi (Tepkime 10) ile ilgili bir fikir birliği sağlanmıştır.



Yukarıdaki tepkime altının çözünmesi süresince bakır iyonunun katalitik etkisinin ilavesi ile şu şekilde değiştirilebilmektedir.



Bazı cevherlerdeki bakır mineralleri, bakır iyonu kaynağı ya da çözeltiye ilave edilmiş bakır sülfat olarak görev yapabilmektedir. Yarı hücre tepkimesi şu şekilde gerçekleşmektedir (Molleman ve Dreisinger, 2002) :



Düşük bakır seviyelerinde bakır derişimindeki artış altının çözünürlük hızında az bir artışa neden olmaktadır. Ancak çok yüksek bakır derişimleri altın liçini önemli ölçüde engellemektedir. Li vd. (1996), bu durumu bakırın çözeltideki tiyosülfat ve amonyağın büyük bir çoğunluğu ile bileşik oluşturmasına bağlamaktadırlar. Ayrıca tiyosülfatın azalması yüksek bakır derişimleri ile dengelenmektedir. Her iki durumda da reaktif kayıpları liç kinetiğinin yavaşlamasına neden olmaktadır.

Yarı hücre tepkimesinden anlaşıldığı gibi bakır iyonlarının yenilenmesini mümkün kılmak için amonyak/tiyosülfat derişim oranının belirli bir aralıkta sabitlenmesi gerekmektedir. Herhangi bir bileşimin derişimindeki bir artışın altın liçi sürecine sınırlı derecede pozitif bir etkisi olacaktır. Ancak çok yüksek amonyak derişimi bakırı bakır(II)-amonyak bileşimi şeklinde kararsız bir hale getirerek negatif bir etkinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Çok yüksek amonyak derişimi bakırın bakır(I)-tiyosülfat bileşimi şeklinde kararsız bir hale dönüşmesine neden olur. Bu durumda altın kazanımında katalitik etki sınırlandırılmış olur (Molleman ve Dreisinger, 2002).

Jiang vd. (1993a), amonyaklı tiyosülfat çözeltilerinde altın çözünürlüğü için bir model geliştirmiştir. Bu modele göre, amonyak altınla seçimli olarak bileşik oluşturmakta ve anodik yüzeyde oluşan  $Au(NH_3)^+$  daha sonra  $S_2O_3^{2-}$  ile tepkime oluşturarak daha kararlı olan  $Au(S_2O_3)_2^{-3}$  bileşimine dönüşmektedir.  $Cu(NH_3)_4^{+2}$  katodik yüzeyde bir elektron kazanmakta ve çözeltiliye girdikten sonra oksijen ile oksitlenerek  $Cu(NH_3)_4^{+2}$ 'ye dönüşecek olan  $Cu(NH_3)_2^{+1}$ e indirgenmektedir. Bu modelde en önemli rol oksijene bağlanmıştır ve amonyağın tiyosülfata oranının bakır iyonlarının yenilenmesinde belirli bir rol oynamadığı görülmektedir. Bu durum, Li vd. (1996)'nin araştırmalarına göre çelişki arz etmektedir. İki model de amonyak-tiyosülfat liç sisteminin karmaşıklığını ve daha temel araştırmalara olan gereksinimi vurgulamaktadır.

## 2.5. Oksijenin Etkisi

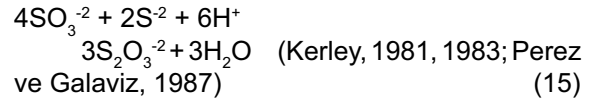
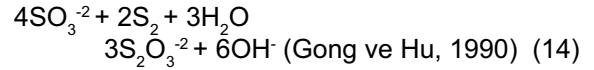
Bakır(I)'ın altın liçi için gerekli olan bakır(II)'ye dönüşümü için oksijen veya başka bir oksitleyici gerekmektedir. Sulu çözeltilerde, uygun basınç ve sıcaklık koşullarında moleküler oksijen tarafından tiyosülfatın oksidasyonunun oldukça yavaş gerçekleştiği bilinmektedir ve bu oksidasyon yalnızca amonyak ve bakır(II) iyonlarının varlığında gerçekleşmektedir (Naito vd., 1970).

Altın liçinde aşırı havalandırma/oksijen vermenin çökmeye neden olmasının başlıca nedeni, disülfid iyonlarının oluşumu ve bu iyonların bakır(II)-amonyak karmaşık iyonları ile birlikte bulunmasıyla bağlantılı olabilmektedir. Ancak denetimli havalandırma/oksijen vermenin bakır(II) indirgenmesini azaltmakta ve yüksek oranda altın oksitlenmesini

sürdürebilmektedir. Ayrıca tetratiyonat ve onun alkalın hidrolizlerinin oluşumlarını destekleyerek tiyosülfat oksidasyonunu da düşürebilmektedir. Kontrollü havalandırma, oksijenin direkt ve dolaylı gereksinimlerine bağlı olarak altın oksitlenmesinde büyük bir öneme sahiptir. Kontrollü havalandırma/oksijen verme,  $Cu(NH_3)(S_2O_3)$  derişimini arttırmaktadır ve bu durum altın oksidasyonunu olumlu etkilemektedir (Senanayake, 2005a; Jeffrey ve Brunt, 2007).

## 2.6. Sülfidin Etkisi

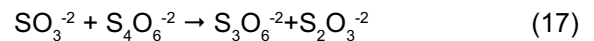
Bazı araştırmacılara göre amonyaklı tiyosülfat çözeltilerine sülfid iyonlarının ( $SO_3^{2-}$ ) ilavesi tiyosülfatın kararlılığı üzerinde olumlu bir etki yaratmaktadır (Kerley, 1981, 1983; Perez ve Galaviz, 1987; Zipperian vd., 1988; Gong ve Hu, 1990). Sülfid iyonları tiyosülfatın tekrar oluşumunu sağlamak için sülfid ile tepkimeye girmekte ve böylece değerli metal türlerinin sülfid iyonları ile çökmesini engellemiş olmaktadır. Bu etkinin açıklanması için farklı tepkimeler geliştirilmiştir:



Sülfid ilavesinin avantajlarından biri de sülfidin sülfata oksitlenmesi olarak düşünülmektedir (Tepkime 16).



Bu tepkime kinetik olarak tiyosülfatın sülfata oksitlenmesi şeklinde desteklendiğinde, sülfid çözelti içerisinde tiyosülfatın kararlılığını arttıracaktır. Ancak oksijenin azalması da artacaktır (Molleman ve Dreisinger, 2002). Sülfid ilavesinin başka bir olumlu etkisi de Wasserlauf ve Dutrizac (1982) tarafından açıklanmıştır. Sülfid iyonları, alkalinden asidik çözeltilere kadar olan çözeltilerde  $S_xO_6^{2-}$ 'nin ayrışmasını hızlandırmaktadır ( $x \geq 4$ ). Ürünler tritiyonat, tiyosülfat ve protonlardır. Tetratiyonatlı tepkime aşağıdaki gibidir.



Elementel sülfür de tiyosülfatı oluşturabilmek için alkalın koşullar altında sülfid ile tepkimeye girebilmektedir (Wasserlauf ve Dutrizac, 1982).



### 3. TIYOSÜLFAT LIÇİNİN UYGULANABİLDİĞİ CEVHER TÜRLERİ

Tiyosülfat liçi ile yapılan çalışmalarda kullanılan liç koşulları Çizelge 2’de gösterilmiştir. Bakır içerikli karmaşık cevherler, karbonatlı cevherler ya da yüksek derişimlerinde kurşun, çinko veya manganer içeren cevherler üzerinde tiyosülfat ile yapılan araştırmalar halen sürdürölmektedir. Altının çözünlölük derecesi ve kazanımı, altının cevher içeriindeki davranışına bağlı olarak değişmektedir. Birçok tiyosülfat liç işlemleri pH 9–10 civarında yapılmaktadır ve pH koşulları tamamen alkalindir. Genellikle liç işlemleri birkaç saatlik kısa bir zaman süresinde tamamlanmaktadır. Tiyosülfat liçi ile ilgili geçmişten günümüze alınan patentler Çizelge 3’de listelenmiştir.

#### 3.1. Bakır İçerikli Cevherler

Altın cevherleri içeriinde bakırın bulunmasının, siyanür liçi yönteminde yüksek miktarda siyanür tüketimine yol açtığı iyi bilinmektedir. Bakır içerikli amonyum tiyosülfatın bu tipteki cevherlerden altının kazanımında kullanılmasının avantajları araştırılmaktadır.

#### 3.2. Karbonatlı (Preg-Robbing Davranışı Gösteren) Cevherler

Siyanür liçi ile altın kazanımı uygulamalarında, karbonun aktif biçimdeki varlığının çözünmekte olan altının yüzeyini kapladığı gözlenmiştir. Bu davranış, preg-robbing davranışı olarak adlandırılmaktadır. Tiyosülfatın karbonun bu davranışını engellediği bilindiğinden, karbonatlı cevherde tiyosülfat liçi uygulanması potansiyel olarak ekonomiktir ve bu yüzden önemli endüstriyel araştırmaları etkilemektedir.

#### 3.3. Manganer İçerikli Cevherler

Kerley (1981, 1983), %2 manganer içerikli bir cevherden altın ve gümüşü liç yöntemi ile kazanabilmek için amonyaklı tiyosülfat kullanmıştır. Kıymetli metal içerikli manganer tipi cevherler yüksek sülfid tüketim oranına sahip olmaktadır.

### 3.4. Kurşun – Çinko Sülfür İçerikli Cevherler

Düşük tenörlü kurşun ve çinko sülfür içeren flotasyon artıklarından altın ve gümüş kazanımı, Murthy (1991) tarafından araştırılmış olup, 50°C’de yapılan tiyosülfat liçinden %95 altın kazanımı elde edilmiştir. Block-Bolten vd. (1985) ve Block-Bolten ve Torma (1986) iki aşamalı ters akımlı liç işlemleri kullanarak kurşun-çinko sülfür flotasyon artıklarından yüksek altın kazanımları (%90) elde etmişlerdir. Yığın liçi uygulamasında siyanür ile altının %50’sini kazanabilmek için 24 saate gereksinim duyarken, tiyosülfat işleminde altının %90’ını kazanabilmek için 0,5 M tiyosülfat kullanımı ile 1 saat yeterli olmaktadır. Sonuçlar tiyosülfat liçi için elverişli görünse de, deneylerin laboratuvar ölçeğinde gerçekleştirildiği ve yüksek altın kazanımı için 50°C’lik bir sıcaklık gerektiği unutulmamalıdır.

## 4. ÇEVRESEL VE EKONOMİK YAKLAŞIMLAR

### 4.1. Tiyosülfat

Her ne kadar zehirleyici olmadığı göz önünde bulundurulsa da, tiyosülfatın kararsız kimyasal yapısı nedeniyle oksijenin tüketilmesine neden olan politiyonatlara, sülfata veya anaerobik ya da indirgeyici koşullar altında zehirli sülfid iyonlarına dönüşebilmektedir. Bu nedenle, tiyosülfatın çevreye denetim dışı sızıntı yapması durumunda akarsu yataklarında oksijenin azalması ya da zehirli türlerin potansiyel oluşumu gibi sorunlar da ortaya çıkmaktadır. Bu durum, tiyosülfatın sülfat türlerine oksitlenmesi ile engellenebilmekte, ancak tiyosülfatın oksidasyonu çok daha fazla oksijen gereksinimi nedeniyle siyanürün oksitlenmesinden daha fazla maliyet gerektirmektedir (Gos ve Rubo, 2000). Bu nedenle, tiyosülfat kullanımının ekonomik olabilmesi için mümkün olduğunca proseste geri dönüşümü sağlanmalıdır. Ancak geri dönüşüm sırasında çözelti içeriinde politiyonatların oluşumu söz konusu olduğundan dolayı liç işleminin en az tiyosülfat ile yapılması önem kazanmıştır (Muir ve Aylmore, 2005).

### 4.2 Amonyak

Amonyak hem havada gaz halde, hem de çözünebilir bir çözelti olarak çevresellik ve zehirleyicilik açısından çeşitli sorunlara neden olmaktadır. Hava içeriinde amonyak gazı için

kritik değer, HCN gazına benzer bir şekilde sınıflandırılarak 14 mg/m<sup>3</sup> olarak belirlenmiştir (Gos ve Rubo, 2000). Su içerisinde serbest amonyak, amonyak iyonunun sahip olduğu düşük zehirleyicilik özelliği nedeniyle klorine benzer olarak sınıflandırılmıştır. Ancak amonyağın bozunması oldukça zordur ve sonuçta alginler

gelişimini artıran ve yeraltısularının kirlenmesine neden olan nitrata metabolize olmaktadır. Bu nedenle amonyağın tanklardan ya da yığınlardan emisyonunu denetim altına almak ve çevreye yayılmasını engellemek için daha sıkı önlemler alınmalıdır (Muir ve Aylmore, 2002).

Çizelge 2. Literatürde verilen liç koşulları (Aylmore and Muir, 2001)

Cevher tipi	Altın (g/ton)	Sıcaklık	pO <sub>2</sub> (kPa)	Liç süresi (saat)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (M)	NH <sub>3</sub> (M)	Cu <sup>+2</sup> (M)	SO <sub>3</sub> <sup>-2</sup> (M)	pH	Au kazanımı (%)	Tiyosülfat tüketimi	Kaynak
Altın levha	%99,99	65	100	3	0,5	1	0,04	-	-	-	-	Tozawa vd., 1981
Sülfür, %2 Mn	-	-	-	-	%18	%2	4 g/l	%2	7-9	95	4 kg/t	Kerley, 1981, 1983
Zn-Pb sülfür flotasyon kons., 22,5 g/t Ag, %0,7 Zn, %0,5 Pb	1,75	21-50	2 L/dk hava	1	0,125-0,5	0,75	-	-	7-9	90	45 lb/t	Block-Bolten ve Torma, 1986
Riyolit cevheri, 7 g/kg MnO <sub>2</sub>	3	50	1 atm	2	2	4	0,1	-	10	90	%50	Zipperian vd., 1988
Karbonatlı cevher, %2,5 organik C	14,74	35	103	4	0,71	3	0,15	0,22	10,5	73	%15-19	Hemmati vd., 1989
Oksitli cevher, %0,05 Cu	4,78	30-65	1 atm	2	%1-22	%1,36-8,86	%0,05-2	%1	-	93,9	40 kg/t	Caixia ve Qiang, 1991
%0,048 MnO <sub>2</sub> , %3,19 Cu	50,4	40	1 L/dk	1-2	1	2	0,016	0	-	95,6	-	Hu ve Gong, 1989
Pb-Zn Sülfür, 22,5 g/t Ag, %0,44 Cu, %0,68 Zn, %0,54 Pb	1,75	21-70	1 atm	3	0,125-0,5	1	-	-	6,9-8,5	95	-	Murthy, 1991
Sülfür konsantresi, %3 Cu	62	60	1 atm	1-2	0,2-0,3	2-4	0,047	-	10-10,5	95	4,8 kg/t	Cao vd., 1992
Oksitli cevher, %0,02 Cu	1,65	Oda sıcaklığı	1 atm	48	0,2	0,09	0,001	-	11	90	2 kg/t	Langhans vd., 1992
Karbonatlı cevher, %1,4 C, %1 S	2,4	Oda sıcaklığı	1 atm	12-25 gün	0,1-0,2	0,1	60 ppm	-	9,2-10	-	-	Wan vd., 1994
Altın cevheri	51,6	25	1 atm	3	2	4	0,1	-	8,5-10,5	80	-	Abbruzzese vd., 1995
Biyoksidasyon uygulanmış cevher, 15,2 g/t Ag, %0,14 Cu, %0,91 S	3,2	Oda sıcaklığı	1 atm	-	15 g/l	-	0,5 g/l	0,5 g/l	9,5-10	80	-	Groudev vd., 1996
Karbonatlı sülfür cevheri	3-7	55	1 atm	4	0,02-0,1	2000 ppm	500 ppm	0,01-0,05	7-8,7	70-85	-	Marchbank vd., 1996
Altın-bakır cevheri, 1,4 g/t Ag, %0,3 Cu	7,26	Oda sıcaklığı	1 atm	24	0,4	0,2	0,03	-	11	90	-	Yen vd., 1996
Karbonatlı sülfür cevheri	1-3	Oda sıcaklığı	1 atm	-	-	-	-	-	-	-	-	Wan, 1997
Karbonatlı sülfür cevheri	1-3	Oda sıcaklığı	1 atm	91-116 gün	0,1	0,1	0,005	-	9	50,7-65,7	5,2-8,4	Wan ve Brierley, 1997
Altın-bakır cevherleri, ~%0,36 Cu	7,2-7,9	Oda sıcaklığı	1 atm	24	0,5	6	0,1	-	10	95-97	30 kg/t	Yen vd., 1998
Basınçlı oksidasyon uyg. cevher	2,5	45-55	1 atm	12	0,03-0,05	~500-1000 ppm	10-100 ppm	0,01-0,05	7,5-7,7	80-85	-	Thomas vd., 1998



Çizelge 3. Tiyosülfat liçi ile ilgili alınan patentler (Aylmore and Muir, 2001)

Yazar(lar)	Araştırma	Patent
Kerley, 1981	Zor cevherden değerli metallerin kazanımı	US 4,269,622
Kerley, 1983	Zor cevherden değerli metallerin kazanımı	US 4,369,061
Perez and Galaviz, 1987	Bakır-amonyum tiyosülfat ile zor cevherlerden değerli metallerin kazanımı için yöntem	US 4,654,078
Genik-Sas-Berezowsky vd., 1978	Metal sülfidlerden değerli metallerin kazanımı	US 4,070,182
Wan vd., 1994	Değerli metal içerikli cevherlerde tiyosülfat ile değerli metallerin tenörünün artırılması için hidrometalurjik işlem	US 5,354,359
Marchbank vd., 1996	Tiyosülfat liçi ve basınçlı oksidasyon ile karbonatlı refrakter cevherlerden altın kazanımı	US 5,536,297
Pappas, 1997	Oksitli refrakter cevherlerden altın kazanım işlemi	UK GB 2,310,424A
Thomas vd., 1998	Tiyosülfat liçi, basınçlı oksidasyon ve RIP (resin-in-pulp) yöntemleri ile karbonatlı refrakter cevherlerden altın kazanımı	US 5,785,736

#### 4.3. Reaktif Tüketimi ve Ekonomiklik

Altın kazanımlarının istenilen seviyelere ulaşmamasının başlıca nedenleri; altının öğütücü ortamdan gelen demir üzerine çökmesi (Ji vd., 2003), altınla birlikte bulunan karbon, sülfid ve kil minerallerinin preg-robbing davranışı göstermesi olarak sıralanabilir (Feng ve van Deventer, 2001; Aylmore ve Rae, 2003). Altın cevherlerinde bulunan arsenopirit ( $FeAsS$ ), pirotin ( $Fe_{(1-x)}S$ ) ve pirit ( $FeS_2$ ) gibi sülfürlü mineraller, tiyosülfat liçinde kimyasal tepkimeye girerek oksijen/bakır(II)'nin tüketilmesine ve Eh değerinin düşmesine neden olmaktadır (Feng ve van Deventer, 2002). Bazı liç deneylerinde altının, gümüşün ve bakırın çökmeye maruz kalarak altın kazanımı ve liç hızını düşürdükleri ortaya çıkmıştır. Tiyosülfatın bozunması ve altının pasifleşmesi, liç işleminin uzamasına ve altın kazanımının düşmesine neden olmaktadır.

Yukarıda belirtilen nedenlerden dolayı ve her cevherin altın kazanımını arttırabilmek için farklı miktarlarda amonyak, bakır, çözünmüş oksijen ve tiyosülfata gereksinim duyulmasından dolayı tiyosülfat ile altın kazanımı için optimum koşulların belirlenebilmesi henüz mümkün olmamıştır. Bu durum, her cevherin farklı yüzey alanına ve mineralojiye sahip olması, bakır ve

reaktif tiplerinin gang mineralleri üzerinde farklı kimyasal (reaktiflik ve emilim) etkilere neden olması ile ilişkilidir. Yüksek reaktif derişimleri bu sorunları gidermekle birlikte, ekonomik ve çevresel sorunları da beraberinde getirmektedir (Muir ve Aylmore, 2002).

#### 5. AVANTAJLAR VE DEZAVANTAJLAR

##### 5.1. Avantajlar

Tiyosülfatın başlıca avantajları ana hatlarıyla aşağıda belirtilmiştir.

1. Karbonatlı cevherlerden altının siyanürle çözüldürülmesi etkili olmamaktadır ve bu cevherlerden altının çözüldürülmesi yavaş gerçekleşen bir tepkimedir. Ayrıca siyanür tüketimi çok fazladır. Yen (1999) tarafından tiyosülfat ile yapılan araştırmalar sonucu 48,6 kg/t cevher gibi yüksek reaktif tüketim değerleri belirlenmiş olsa da, Wan (1997) tarafından yürütülen çalışmalar sonucunda karbonatlı cevherlerde 5 kg/t gibi tüketim değerleri elde edilmiştir.
2. Canlılara olan zehirliliği oldukça düşüktür. Canlılar için tiyosülfatın kendisi zehirli

olmamasına karşın, yan ürün veya son ürün olarak zehirli bileşiklere dönüşebilmektedir. LD50 ve LC50 literatürlerindeki eksikliği tartışılan bir konu olsa da, sodyum tiyosülfatın en önemli özelliklerinden birisi, canlılara olan zehirliliğinin düşük olmasıdır. Bu durumda son bir yargıda bulunulmadan önce en azından geniş bir literatür bilgisi ile desteklenmesi gerekmektedir. (Gos ve Rubo, 2000)

3. Siyanüre göre daha ucuz bir kimyasaldır. Sodyum siyanürün kilogram başına maliyeti 2\$ iken tiyosülfatın maliyeti 0,10\$ değerindedir (Aylmore ve Muir, 2001).
4. Liç süresi, siyanür liçine oranla çok daha kısadır. Siyanür liçi 24-48 saat arasında sürmesine karşın, tiyosülfat liçinde liç süresi 3-4 saattir. Bazı durumlarda süre 1 saate düşebilmektedir (Aylmore ve Muir, 2001).
5. Liç ortamında yabancı katyonların etkisini azaltmaktadır. Tiyosülfat ile liç işleminin yapılması kurşun, çinko ve bakır gibi katyonların zararlı girişimlerini en aza indirmektedir (Aylmore ve Muir, 2001).

## 5.2. Dezavantajlar

Tiyosülfatın başlıca dezavantajları ana hatlarıyla aşağıda belirtilmiştir.

1. Maliyetin siyanürleme yöntemi ile aynı olduğu düşünülebilir. Fiyatı düşük ve elde edilmiş şekli kolay olsa da, yüksek reaktif tüketim değerleri tiyosülfat ile altın kazanımının giderlerini arttırmaktadır. Sodyum tiyosülfat, amonyum tiyosülfata göre 2 kat daha pahalıdır. Bu nedenle amonyum tiyosülfat kullanımı daha ekonomiktir. Ancak bu durum maliyeti azaltmaya yetmemektedir (Gos ve Rubo, 2000). Bakır(II) ve çözünmüş oksijen gereksinimi de maliyet açısından önemlidir.
2. Amonyaklı tiyosülfat liçinde tiyosülfat derişiminin artırılması tiyosülfat tüketimini hızlandırmaktadır. Tüketimi azaltmak için derişimi azaltmak ise, uzun liç sürelerine (örneğin 24 saat) neden olmaktadır. Sülfite ilavesi bu durumu ortadan kaldırmakta, ancak maliyet bu durumdan etkilenmektedir (Aylmore ve Muir, 2001).
3. Liç tepkimesi pH'a ve redoks potansiyeline çok duyarlıdır (Aylmore ve Muir, 2001).

4. Amonyak-tiyosülfat ve bakır sisteminin kimyası amonyak tiyosülfat ve Cu(II)-Cu(I) redoks çiftinin eşzamanlı birlikteliğine bağlı olarak oldukça karmaşıktır (Aylmore ve Muir, 2001). Tiyosülfat kolaylıkla sülfata (başta tetratyonat olmak üzere) ve sülfite dönüşebilmektedir. Bu nedenle geri dönüşümü mümkün olmamaktadır (Gos ve Rubo, 2000).

5. Oksijen ile bozundurma düşünüldüğünde kimyasal oksijenin gerekliliği oldukça fazla olacaktır ve üretim giderlerini önemli ölçüde arttıracaktır. Bunun nedeni de sülfat elde edebilmek için, tiyosülfatın bir molü için 4 mol oksijene gereksinim duyulmasıdır (Gos ve Rubo, 2000).

6. Sodyum tiyosülfat Almanya'da içme suyu için oldukça iyi bilinen bir indirgeyici madde olmasına karşılık, derişimin 2,8 mg/l tiyosülfatı geçmesine izin verilmemektedir. Ayrıca tiyosülfatın bozunma ürünleri olan sülfür ve bisülfür, yüksek zehirleyici özelliğe sahip olan maddelerdir. Sodyum tiyosülfat herhangi bir doğal su kaynağındaki oksijen derişimini indirgeme potansiyeli nedeniyle, indirgeyici madde olarak da bilinmektedir. Ayrıca, tiyosülfatın doğal bir su kaynağına karışması durumunda sülfite ve bisülfite ayrışması gerçekleşmektedir ve bunun sonucunda sucul ortamlarda yaşam için zehirlilik sınırları aşılmış olacaktır (Gos ve Rubo, 2000).

7. Ayrıca amonyum tiyosülfat literatürde en ucuz olması açısından önemli bir tiyosülfat kaynağı olarak yer almaktadır ve bu yöntemin ekonomik olarak uygulanabilirliğinde önemli bir etkiye sahiptir. Ancak amonyak ve amonyaklı bileşenlerin zehirleyicilik profili amonyum tiyosülfat için de düşünülmektedir. Sonuç olarak tiyosülfatın ekonomik olarak gerekli veya çevresel olarak kabul edilebilir özellikte olduğu düşünülse de amonyum ya da sodyumun tiyosülfat liçinde katyon olarak bulunması bu iki avantajı da ortadan kaldırmaktadır (Gos ve Rubo, 2000).

8. Her cevherin farklı yüzey alanına ve mineralojiye sahip olması, bakır ve reaktif türlerinin gang mineralleri üzerinde farklı kimyasal (reaktiflik ve emilim) etkilere neden olması ile bağlantılı olarak altının pasifleşmesi, tiyosülfatın bozunması ve demirli sülfite

bileşiklerinin oluşumu ile reaktif tüketimleri meydana gelmektedir. Hem bu nedenlerden dolayı hem de her cevherin altın kazanımını artırabilmek için farklı miktarlarda amonyak, bakır, çözülmüş oksijen ve tiyosülfata gereksinin duymasından dolayı tiyosülfat ile altın kazanımı için optimum koşulların belirlenebilmesi henüz mümkün olmamıştır. Halen tiyosülfat ile altın kazanımı için uygun bir kazanım yöntemi bulunamamıştır (Aylmore ve Muir, 2001; Muir ve Aylmore, 2002, 2005).

## 6. GÜNCEL UYGULAMALAR

Dünya'da şuanda altın kazanımında 25'in üzerinde siyanüre alternatif proses olmasına rağmen, üzerinde laboratuvar ve pilot çapta araştırmalar yapılan ve endüstriyel uygulaması henüz başlayan tek proses tiyosülfat liçidir. Dünya'da ki güncel gelişmeleri kısaca özetlersek;

Bu konudaki ilk çalışmalardan biri Newmont Madencilik şirketi tarafından 1996 yılında Carlin, Nevada'da pilot çapta tiyosülfatla yapılan yığın liçi çalışmalarıdır. Bu çalışmalarda, refrakter tipteki düşük tenörlü altın cevherlerinden biyooksidasyon ile elde edilen ön konsantre, amonyum tiyosülfat ile liç işlemine tabi tutulmuştur (Wan ve Le Vier, 2003). Bu çalışmanın dışında yine aynı tip cevher üzerinde Placer Dome ve Barrick şirketleride Nevada'da aktif olarak tiyosülfat liçi pilot çapta testler yapmakta ve siyanürle zor kazanılan bu tip altın cevherleri için proses geliştirmektedirler. Doğal olarak araştırma-geliştirme ve proses dizaynı konusunda son 10 yılda önemli yol kateden bu şirketlerin bugünlerde ticari uygulamalarda önemli rol oynayacağı beklenmektedir (Schmitz vd., 2001; Fleming vd., 2003; Muir, 2007).

Türkiye'de ise Ovacık (İzmir) altın madeninde bulunan cevher üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda da tiyosülfat liçi ile oldukça iyi sonuçlar elde edilmiştir. 21 g/t Au, 69 g/t Ag ve 25 g/t Cu içeren ovacık altın cevheri ile yapılan tiyosülfat liçi ile 48 saat sonunda optimum liç koşullarında %82 Au ve %83 Ag kazanımı gerçekleştirilmiştir (Tanrıverdi vd., 2000). Başka bir çalışmada ise; 43,7 g/t Cu ve 6,4 g/t Au içeren cevher ile yapılan deneyler sırasında, sodyum sülfat ilavesi ile yaklaşık %100 Au kazanımları

elde edilmiştir (Arslan ve Sayiner, 2000). 25,47 g/t Cu, 14,09 g/t Au ve 60,75 g/t Ag içeren cevher ile yapılan deneyler sonucunda %90'ın üzerinde Au kazanımı elde edilmiş olup maksimum altın ve gümüş kazanımı; 0,250 M  $S_2O_3^{2-}$ , 0,15 M  $NH_3$ , 0,02 M  $SO_3^{2-}$  derişimlerini ve %15 katı/sıvı oranında gerçekleşmiştir (Tanrıverdi vd., 2005).

## 7. SONUÇLAR

Bazı araştırmacılar tarafından çeşitli cevherler üzerinde yapılan çalışmalar sonucunda, tiyosülfatın özellikle karbonatlı ve bakır içerikli cevherler için siyanüre göre daha ekonomik olarak uygulanabileceği ortaya çıkmıştır. Ancak basit yapılı oksitli cevherlerde, altının pasifleşmesini engelleyerek altın kazanımını arttırabilmek ve reaktif giderlerinin siyanürdeki gibi düşük miktarlarda olmasını sağlayabilmek için alternatif oksitleyiciler ve katkı maddeleri üzerinde daha geniş çaplı araştırmalara gereksinim duyulmaktadır.

Tiyosülfatın denetimsiz bozunması; liç işleminin alkalın koşullar altında yapılması ve tiyosülfatın sülfattürlerine oksitlenmesi ile engellenebilmektedir. Fakat tiyosülfatın oksitlenmesi, siyanüre oranla daha yüksek derişimlerde tiyosülfat kullanılması ve çok daha fazla mol oksijen gereksinimi nedenlerine bağlı olarak siyanürün oksitlenmesinden daha fazla maliyet gerektirmektedir (Gos ve Rubo, 2000). Bu nedenle ekonomik olabilmek için tiyosülfatın mümkün olduğunca geri dönüşümü sağlanmalıdır. Ancak geri dönüşüm sırasında çözelti içerisinde poliyonların oluşumu söz konusu olduğundan dolayı liç işleminin en az miktarda tiyosülfat ile yapılması önem taşımaktadır (Muir ve Aylmore, 2005).

Tiyosülfatın her tip cevherde ekonomik olarak uygulanabilirliğine; reaktif maliyeti, henüz uygun bir kazanım yönteminin bulunamamış olması, geri dönüşümünün zor olması, amonyak ve sodyumun çevre için sorun oluşturması, liç kimyasının karmaşıklığı gibi dezavantajları engel olsa da siyanüre göre ton başına maliyetleri daha ucuz olması, direkt zehirleyici etkisinin olmaması olmaması, sürecin daha kısa bir sürede gerçekleşmesi, yabancı katyonların etkisini azaltması ve tepkimede bakırın katalizör görevini üstlenmesi gibi avantajları karbonatlı cevherler ve bakır içerikli cevherlerde ekonomik olarak uygulanabilirliğini desteklemektedir.

Siyanüre göre düşük maliyeti yanında tiyosülfatın tüketimi liç şartları ve cevherin yapısında bağlı olarak değişmektedir. Ticari bir liç sisteminde altın kazanımı genel toplamda yüksek ise reaktif/kimyasal tüketiminin fazla olması doğal olarak gözardı edilebilmektedir. Örneğin bir oksit cevheri için, tiyosülfat tüketimi düşük olmakta ancak cevherde sülfat ve bakır varsa bu tüketim artmaktadır. Bu nedenle tiyosülfat ve siyanür için genel ve direkt bir kıyaslama yapmak oldukça zordur. Ancak bu kıyaslama spesifik bir cevher örneği üzerinde yapılabilmektedir. (Muir, 2007).

## KAYNAKLAR

- Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Veglio, F., Ubaldini, S., 1995; "Thiosulfate Leaching for Gold Hydrometallurgy", *Hydrometallurgy*, **39**, 265.
- Akçıl, A., 2001; "Cyanide Versus Environment: Turkey's Final Decision", *Mining Environmental Management*, **9**, 22-23.
- Akçıl, A., 2002; "First Application of Cyanidation Process in Turkish Gold Mining and Its Environmental Impacts", *Minerals Engineering*, **15**, 695-699.
- Arslan, F. ve Sayiner, B., 2000; "Ammoniacal Thiosulphate Leaching of Ovacık Gold Ore", *Mineral Processing on the verge of the 21st Century*, G. Özbayoğlu (eds.), Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5809 172 4.
- Aylmore, M.G. ve Muir, D.M., 2001; "Thiosulfate Leaching of Gold - A Review", *Minerals Engineering*, **14**, (2), 135-171.
- Aylmore, M.G. ve Rae, C., 2001; "Factors Affecting the Rate of Leaching of Gold in Ammoniacal Thiosulfate and the Stability of the Leach Solution", *CSIRO Report DMR-1493*, 36 s.
- Aylmore, M.G. ve Rae, C., 2003; "Unpublished Report to AMIRA".
- Berezowsky, R.M.G.S. ve Sefton, V.B., 1979; "Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulfate Leaching", *AIME Annual Meeting*, New Orleans, LA., 102-105.
- Block-Bolten, A., Daita, M.S., Torma, A.E., Steensma, R., 1985; "New Possibilities in the Extraction of Gold and Silver from Zinc and Lead Sulfide Flotation Wastes", *The 1985 Extractive and Process Metallurgy Fall Meeting AIME-CIM*, 10-13 Nov., San Diego, CA.
- Block-Bolten, A. ve Torma, A.E., 1986; "Thiosulfate Leaching of Gold from Sulfide Wastes", *Metallwissenschaft+technik*, **40**, 687-689.
- Botz, M., Mudder, T., Akcil, A., 2005; "Cyanide Treatment: Physical, Chemical and Biological Processes", *Advances in Gold Ore Processing*, Adams M. (ed.), Amsterdam, Elsevier Ltd.
- Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., Choo, W.L., 2001; "Fundamental Aspects of the Gold Thiosulfate Leaching Process", *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, C.A. Young, L.G. Twidwell, C.A. Anderson (eds.), TMS, Warrendale, 455-468.
- Breuer, P.L. ve Jeffrey, M.I., 2002; "An Electrochemical Study of Gold Leaching in Thiosulfate Solutions Containing Copper and Ammonia", *Hydrometallurgy*, **65**, 145-157.
- Breuer, P.L. ve Jeffrey, M.I., 2003a; "A Review of Chemistry, Electrochemistry and Kinetics of the Gold Thiosulfate Leaching Process", *Hydrometallurgy 2003*, C.A. Young, A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Haris, A. James (eds.), Vol. 1, Leaching and Solution Purification. TMS, Warrendale, 139-154.
- Breuer, P.L. ve Jeffrey, M.I., 2003b; "Copper Catalysed Oxidation of Thiosulfate by Oxygen in Gold Leach Solutions", *Minerals Engineering*, **16**, (1), 21-30.
- Breuer, P.L. ve Jeffrey, M.I., 2003c; "The Reduction of Copper(II) and the Oxidation of Thiosulfate and Oxyulfur Anions in Gold Leaching Solutions", *Hydrometallurgy*, **70**, 163-173.
- Caixia, J. ve Qiang, Y., 1991; "Research and Optimisation of Thiosulfate Leaching Technology of Gold", *Rare Metals*, **10**, (4), 275-280.
- Cao, C., Hu, J., Gong, Q., 1992; "Leaching of Gold by Low Concentration Thiosulfate Solution",

- Randol Gold Forum, Vancouver '92, Randol International, Colorado, USA, 293-298.
- Chandra, I. ve Jeffrey, M.I., 2004; "An Electrichemical Study on the Affect of Additives and Electrolyte on the Dissolution of Gold in Thiosulfate Solutions", *Hydrometallurgy*, **73**, 305-312.
- Chandra, I. ve Jeffrey, M.I., 2005; "A fundamental study of ferric oxalate for dissolving gold in thiosulfate solutions", *Hydrometallurgy*, **77**, 191-201.
- Chen, J., Deng, T., Zhu, G., Zhao, J., 1996; "Leaching and Recovery of Gold in Thiosulfate Based System- A Research Summary at ICM", *Transactions of Indian Institute of Metallurgy*, **49**, (6), 841-849.
- Chu, C.K., Breuer, P.L., Jeffrey, M.I., 2003; "The Impact of Thiosulfate Oxidation Products on the Oxidation of Gold in Ammonia Thiosulfate Solutions", *Minerals Engineering*, **16**, 265-271.
- Feng, D. ve van Deventer, J.S.J., 2001; "Preg-robbing Phenomena in the Thiosulfate Leaching of Gold Ores", *Minerals Engineering*, **14**, (11), 1387-1402.
- Feng, D. ve van Deventer, J.S.J., 2002; "Leaching Behaviour of Sulfides in Ammoniacal Thiosulfate Systems", *Hydrometallurgy*, **63**, 189-200.
- Fleming, C.A., McMullen, J., Thomas, K.G., Wells, J.A., 2003; "Recent Advances in the Development of an Alternative to the Cyanidation Process: Thiosulfate Leaching and Resin In Pulp", *Minerals & Metallurgical Processing*, **20**, (1), 1-9.
- Genik-Sas-Berezowsky, R.M., Sefton, V.B., Gormely, L.S., 1978; "Recovery of Precious Metals from Metal Sulfides", U.S. Patent, 4,070,182.
- Gong, Q. ve Hu, J., 1990; "Treatment of Copper-containing Gold Sulfide Concentrate Using Thiosulfate Solution", *Journal of Engineering Chemistry and Metallurgy*, **2**, (11), 145-151.
- Gos, S. ve Rubo, A., 2000; "Alternative Lixiviants for Gold Leaching", A comparison', *Proc. Randol Gold&Silver Forum*, 271-281.
- Groudev, S.N., Spasova, I.I., Ivanov, I.M., 1996; "Two-stage Microbial Leaching of a Refractory Gold Bearing Pyrite Ore", *Minerals Engineering*, **9**, (7), 707-713.
- Guerra, E. ve Dreisinger, D.B., 1999; "A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution", *Hydrometallurgy*, **51**, 155-172.
- Hemmati, M., Hendrix, J.L., Nelson, J.H., Milosavljevic, E.B., 1989; "Study of the Thiosulfate Leaching of Gold from Carbonaceous Ore and the Quantitative Determination of Thiosulfate in the Leached Solution", *Extraction Metallurgy '89 Symposium. Inst. Min. Metall., London, UK*, 665-678.
- Hu, J. ve Gong, Q., 1989; "Recovery of Gold from Thiosulfate Solution", *Huagong Yejin (Eng. Chem. Metal.)*, **10**, 45-50.
- Jeffrey, M.I., 2001; "Kinetic Aspect of Gold and Silver Leaching in Ammonia-thiosulfate Solutions", *Hydrometallurgy*, **60**, 7-16.
- Jeffrey, M.I., Breuer, P.L., Choo, W.L., 2001; "How Rapidly do Alternative Lixiviants Leach Gold?", *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, C.A. Young, L.G. Twidwell, C.A. Anderson (eds.), TMS, Warrendale, 441-454.
- Jeffrey, M.I. ve Brunt, S.D., 2007; "The quantification of thiosulfate and polythionates in gold leach solutions and on anion exchange resins", *Hydrometallurgy*, **89**, (1-2), 52-60.
- Ji, J., Fleming, C., West-Sells, P.G., Hackl, R.P., 2003; "A Novel Thiosulfate System for Leaching Gold without the Use of Copper and Ammonia", *Hydrometallurgy 2003*, C.A. Young, A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Haris, A. James (eds.), TMS, 227-244.
- Jiang, T., Chen, J., Xu, S., 1993a; "A Kinetic Study of Gold Leaching with Thiosulfate", *Hydrometallurgy, Fundamentals, Technology and Innovations*, J.B. Hiskey and G.W. Warren (eds.), AIME, Chapter 7, 119-126.
- Jiang, T., Chen, J., Xu, S., 1993b; "Electrochemistry and Mechanism of Leaching Gold with Ammoniacal Thiosulfate", *XVII International Mineral Processing Congress*, Sydney, The

Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Parkvill Vic., 23-28 May, 1141-1146.

Johnson, B.F.G. ve Davis, R., 1973; "Gold in Comprehensive Inorganic Chemistry", J.C. Bailar, H.J. Emeleus, R. Nyholm, A.F. Trotman-Dickenson, (eds.), Pergamon Press, **5**, 153.

Kerley, B.J., 1981; "Recovery of Precious Metals from Difficult Ores", May 26, US Patent 4,269,622.

Kerley, B.J., 1983; "Recovery of Precious Metals from Difficult Ores", Jan. 18, US Patent 4,369,061.

Langhans, J.W., Lei, K.P.V., Carnahan, T.G., 1992; "Copper-catalyzed Thiosulfate Leaching of Low Grade Gold Ores", Hydrometallurgy, **29**, 191-203.

Li, J., Miller, J.D., Wan, R.Y., 1996; "Important Solution Chemistry Factors that Influence the Copper-catalyzed Ammonium Thiosulfate Leaching of Gold", Presented at the 125th SME Annual Meeting Phoenix, Arizona, March 11-14, SME, Littleton, CO.

Marchbank, A.R., Thomas, K.G., Dreisinger, D., Fleming, C., 1996; "Gold Recovery from Refractory Carbonaceous Ore by Pressure Oxidation and Thiosulfate Leaching", U.S. Patent, 5,536,297.

Meng, X. ve Han, K.N., 1993; "The Dissolution Behaviour of Gold in Ammoniacal Solutions", Hydrometallurgy Fundamentals, Technology and Innovations SME, J.B. Hiskey and G.W. Warren, Littleton, Colorado, 206-221.

Meng, Y.Q., 2005. "A new extraction process of carbonaceous refractory gold concentrate", Transactions of Nonferrous Metals Society of China, **15**, (5), 1178-1184.

Molleman, E. ve Dreisinger, D., 2002; "The Treatment of Copper-gold Ores by Ammonium Thiosulfate Leaching", Hydrometallurgy, **66**, (1-3), 1-21.

Mudder, T., Botz, M., Smith, A., 2001; "The Cyanide Compendium", London, England, United Kingdom: Mining Journal Boks, 1000 pages on CD.

Mudder, T. ve Botz, M., 2004; "Cyanide and Society: A Critical Review", European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, **4**, (1), 62-74.

Muir, D.M. ve Aylmore, M.G., 2002; "Thiosulfate as an Alternative to Cyanide for Gold Processing; Issues and Impediments", Green Processing 2002: International Conference on the Sustainable Processing of Minerals, Cairns, Qld. Carlton, Vic.: AusIMM, 125-133.

Muir D.M. ve Aylmore, M.G., 2005; Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. Developments in Mineral Processing, Volume 15, 2005, Pages 541-560.

Muir, D.M., 2007; "Kişisel görüşme".

Murthy, D.S.R., 1991; "Some Studies on the Extraction of Gold and Silver from Lead-zinc Sulfide Flotation Tailings through Non-cyanide Leachants", Transactions of the Indian Institute of Metals, **44**, (5), 349-354.

Naito, K., Sheh, C., Okabe, T., 1970; "The Chemical Behaviour of Low Valence Sulfur Compounds", V. Decomposition and oxidation of tetrathionate in aqueous ammonia solution. Bulletin of the Chemical Society of Japan, **43**, 1372-1376.

Pappas, V., 1997; "Process for Recovering Gold from Oxide-based Refractory Ores", U.K. Patent 2,310,424A.

Pedraza, A.M., Villegas, I., Freund, P.L., Chornik, B., 1988; "Electro-oxidation of Thiosulfate Ion on Gold Study by Means of Cyclic Voltammetry and Auger Electron Spectroscopy", J. Electroanalytical. Chemical. Interfacial Electrochemistry, **250**, (2), 443-449.

Perez, A.E. ve Galaviz, H.D., 1987; "Method for Recovery of Precious Metals from Difficult Ores with Copper-ammonium Thiosulfate", March 31, US Patent 4,654,078.

Rath, R.K., Hiroyoshi, N., Tsunekawa, M., Hirajima, T., 2003; "Ammoniacal thiosulphate leaching of gold ore", The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, **3**, (3), 344-352.

- Schmitz, P.A., Duyvesteyn, S., Johnson, W.P., Enloe, L., McMullen, J., 2001; "Ammoniacal thiosulfate and sodium cyanide leaching of preg-robbing Goldstrike ore carbonaceous matter", *Hydrometallurgy*, **60**, 25-40.
- Senanayake, G., Perera, W.N., Nicol, M.J., 2003; "Thermodynamic Studies of the Gold(III)/Gold(I) Redox System in Ammonia-thiosulfate Solutions at 25°C", *Hydrometallurgy* 2003, C.A. Young,
- A.M. Alfantazi, C.G. Anderson, D.B. Dreisinger, B. Haris, A. James (eds.), Vol. 1, *Leaching and Solution Purification*. TMS, Warrendale, 155-168.
- Senanayake, G., 2004; "Analysis of Reaction Kinetics, Speciation and Mechanism of Gold Leaching and Thiosulphate Oxidation by Ammoniacal Copper(II) Solutions", *Hydrometallurgy*, **75**, 55-75.
- Senanayake, G., 2005a; "The Role of Ligands and Oxidants in Thiosulfate Leaching of Gold", *Gold Bulletin*, 170-179.
- Senanayake, G., 2005b; "Gold Leaching by Thiosulphate Solutions: A Critical Review on Copper(II)-thiosulphate-oxygen Interactions", *Minerals Engineering*, **18**, 995-1009.
- Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü., Şen, S., 2000; "Thiosulphate: An alternative lixiviant for gold ore", *Mineral Processing on the Verge of the 21st Century*, G. Özbayoğlu (eds.), Balkema, Rotterdam, ISBN 90 5809 172 4.
- Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü., 2005; "Leaching of Ovacık Gold Ore with Cyanide, Thiourea and Thiosulfate", *Minerals Engineering*, **18**, 363-365.
- Thomas, K.G., Fleming, C., Marchank, A.R., Dreisinger, D., 1998; "Gold Recovery from Refractory Carbonaceous Ores by Pressure Oxidation, Thiosulfate Leaching and Resin-In-Pulp Adsorption", U.S. Patent 5,785,736.
- Tozawa, K., Inui, Y., Umetsu, Y., 1981; "Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulfate Solution", *TMS Paper Selection*, A8, 1-25.
- Wan, R.Y., Le Vier, K.M., Clayton, R.B., 1994; "Hydrometallurgical Process for the Recovery of Precious Metal Values from Precious Metal Ores with Thiosulfate Lixiviant", U.S. Patent 5,354,359.
- Wan, R.Y., Le Vier, K.M., Clayton, R.B., 1995; "Hydrometallurgical Process for the Recovery of Precious Metal Values from Precious Metal Ores with Thiosulfate Lixiviant", International Patent WO 95/04164.
- Wan, R.Y., 1997; "Importance of Solution Chemistry for Thiosulfate Leaching of Gold", *Proceedings of the World Gold '97*, Singapore, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, 159-162.
- Wan, R.Y. ve Brierley, J.A., 1997; "Thiosulfate Leaching Following Biooxidation Pretreatment for Gold Recovery from Refractory Carbonaceous-Sulfidic Ore", *Mining Engineering*, **76**, 76-80.
- Wan, R.Y. ve Le Vier, K.M., 2003; "Solution Chemistry Factors for Gold Thiosulfate Heap Leaching", *Int. J. Miner. Proc.*, **72**, 311-322.
- Wasserlauf, M. ve Dutrizac, J.E., 1982; "The Chemistry, Generation and Treatment of Thiosalts in Milling Effluents", *A Non-critical Summary of Canmet Investigations, 1976-1982*. CANMET Report 82-4E (March).
- Yen, W.T., Stogran, K., Fujita, T., 1996; "Gold Extraction from a Copper Bearing Ore by Thiosulfate Leaching", *Resources Treatment Technology*, **43**, (2), 83-87.
- Yen, W.T., Aghamirian, M., Deschenes, G., Theben, S., 1998; "Gold Extraction from Mild Refractory Ore Using Ammonium Thiosulfate", *Proceedings of the International Symposium on the Gold Recovery*, Montreal, 3-6 May.
- Yen, W.T., 1999; "EPDC Cong", 441-455.
- Zhang, X.M., Senanayake, G., Nicol, M.J., 2004; "A Study of the Gold Colloid Dissolution Kinetics in Oxygenated Ammoniacal Thiosulfate Solutions", *Hydrometallurgy*, **74**, 243-257.
- Zipperian, D., Raghavan, S., Wilson, J.P., 1988; *Gold and Silver Extraction by Ammoniacal Thiosulfate Leaching from a Rhyolite Ore*", *Hydrometallurgy*, **19**, 361-375.