

TIYOSÜLFAT LIÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN ALTIN VE GÜMÜŞÜN TRİMERCAPTO-S-TRİAZİNE (TMT) İLE ÇÖKTÜRÜLEREK KAZANIMI

10 Buluş, yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerinden altın ve gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve aynı zamanda tiyosülfatın geri kazanımı ile ilgilidir ve yüklü liç çözeltilerinden altın ve gümüşün bir organik reaktif ile çöktürülerek kazanılması esasına dayanmaktadır.

İSTEMLER

1. Buluş, yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki, altın-tiyosülfat ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) ve/veya gümüş tiyosülfatkompleksi($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$)'nin organik reaktif olan Trimercapto-s-Triazine ($\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$,TMT) ile reaksiyonu sonrasında altın ve/veya gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve aynı anda temiz tiyosülfat çözeltisinin de geri kazanımı ile karakterize edilmesidir.
2. Oksitleyici bir ortamda bakırın katalizör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilen tiyosülfat liçi ile cevherdeki altın ve gümüş çözündürülmesi ile karakterize edilen İstem 1'deki gibi yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki altın ve/veya gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve temiz tiyosülfat çözeltisinin eldesi.
3. Katı sıvı ayrımı ile elde edilen temiz tiyosülfat çözeltisi, liç işleminde kullanılmak üzere liç devresine geri döndürülmesi ile karakterize edilen istem 1'deki gibi yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki altın ve/veya gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve temiz tiyosülfat çözeltisinin eldesi.
4. Boş tiyosülfat çözeltisinin ayrılmasıyla $[\text{Au}]$ -TMT veya $[\text{Ag}]$ -TMT çökeleklerinin katı formdu ile karakterize edilen İstem 1'deki gibi yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki altın ve/veya gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve temiz tiyosülfat çözeltisinin eldesi.
5. Katı formdaki çökeleklerden $[\text{Au}]/[\text{Ag}]$ 'nin ısıtma işlemi ile kazanılması veya yaş kimyasal yöntemler $[\text{Au}]/[\text{Ag}]$ ile birlikte TMT'nin geri kazanılması ile karakterize edilen istem 1'deki gibi yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki altın ve/veya gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve temiz tiyosülfat çözeltisinin eldesi.

TIYOSÜLFAT LIÇİ ÇÖZELTİLERİNDEN ALTIN VE GÜMÜŞÜN TRİMERCAPTO-S-TRİAZİNE (TMT) İLE ÇÖKTÜRÜLEREK KAZANIMI**İlgili Teknik Alan**

- 10 Buluş, yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerinden altın ve gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve aynı zamanda tiyosülfatın geri kazanımı ile ilgilidir ve yüklü liç çözeltilerinden altın ve gümüşün bir organik reaktif ile çöktürülerek kazanılması esasına dayanmaktadır.

Tekniğin Bilinen Durumu

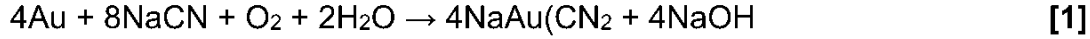
- 15 Altın, soy metal grubundan olup, genellikle saf halde nabit altın, elektrik gibi gümüşle alaşım halinde veya Au-tellürid, Au-stibnit gibi mineraller halinde bulunmaktadır. Altın cevherlerde iri taneli (serbest altın cevheri) veya çok ince taneli pirit/arsenopirit gibi taşıyıcı mineraller ile birlikte kapanım halinde bulunabilir. Ayrıca Cu - Pb - Zn yataklarında bulunabilir ve bu metallerin (özellikle Cu) üretiminde yan
20 ürün olarak elde edilmektedir.

- İri boyutlu altın içeren ve fiziksel yöntemler (kıрма, sallantılı masa, santrifüjlü gravite ayırma vb.) ile kolayca zenginleştirilebilecek altın rezervleri neredeyse tükenmiş durumdadır. İnce boyutlu kıрма-öğütme ve ardından graviteyle ayırma gibi basit fiziksel süreçlerde kolayca zenginleştirilemeyen ve özellikle düşük tenörlü
25 cevherlerden altın/gümüş eldesi için hidrometalurjik (kimyasal) yöntemlerin kullanılması gerekir.

Dünyada altın üretiminde kullanılan en yaygın olarak (>%90) kullanılan yöntem siyanür liçi yöntemidir. Yüzyıldan uzun bir süredir endüstriyel olarak cevherlerden altın kazanımında uygulanmaktadır.

- 30 Siyanür liçi ile altın/gümüş kazanımında, genellikle %0,01-%0,05 aralığında siyanür içeren çok seyreltik sodyum siyanür (NaCN) çözeltileri kullanılmaktadır. Sodyum siyanür suda çözünür ve oksitleyici bir ortamda (hava/oksijen varlığında) cevherde bulunan altını çözer. Böylece oluşan altın içerikli çözeltiye yüklü liç çözeltisi denir. Yüklü liç çözeltilerinden altın kazanımından sonra açığa çıkan siyanürün
35 uzaklaştırılması için çeşitli bozundurma veya siyanür geri kazanım yöntemleri kullanılmaktadır.

5 Altının siyanür çözeltisi ile çözünmesi sırasında meydana gelen reaksiyon denklem 1 ile gösterilmiştir.



Sodyum siyanür ve onun bazı türevlerinin zehirli ve siyanür bileşiklerinin genel olarak tehlikeli olarak sınıflandırıldığı bilinmektedir. Siyanürün yüksek toksik özelliğine bağlı olarak çevresel kaygıların artması ile birlikte siyanür kullanımına dair kısıtlamalar ve yasaklamalar getirilmiştir. Avrupa Birliği 2010 yılında siyanürün tüm AB üyesi ülkelerde yasaklanmasını gündeme taşımıştır; ancak, altın/gümüş kazanımında teknik ve ekonomik açıdan siyanüre alternatif bir reaktifin bulunmamasından dolayı bu kararını askıya almak durumunda kalmıştır. Altın cevherlerinden altının kazanımı için yaygın olarak kullanılan siyanür liçinde ortaya çıkan çeşitli sorunlar ve toksik nedenlerden dolayı siyanür liçi ile altın kazanımına ilgi giderek azalmakta ve siyanüre alternatif reaktifler ilgi ise giderek artmaktadır.

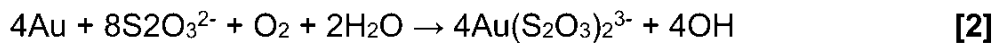
Siyanürün çevresel, teknik ve ekonomik dezavantajları göz önüne alınarak, alternatif reaktif sistemleri üzerinde uzun yıllardır çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmaların büyük çoğunluğu tiyosülfat, tiyoüre, halitler (Cl_2/Cl^- , Br_2/Br^- , I_2/I^-) ve son yıllarda da aminoasitlere yöneliktir. Yapılan bu çalışmalara karşın siyanüre alternatif reaktifler arasında tiyosülfat, çevresel ve teknik üstünlüklerinden dolayı ön plana çıkmıştır.

Tiyosülfat liçi özellikle siyanür liçinin etkin olmadığı bazı refrakter (bakırlı, karbonlu ve/veya sülfürlü) altın cevherlerinde de yüksek altın/gümüş kazanımlarına olanak sağlamaktadır.

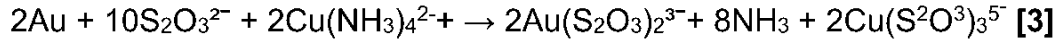
Cevherlerden altın kazanımında tiyosülfat liçi, çevresel, teknik ve ekonomik açıdan siyanür liçine en önemli alternatif bir yöntem konumundadır.

Tiyosülfatın özellikle karbonlu ve bakır içerikli refrakter cevherler için siyanüre göre teknik ve ekonomik açıdan daha uygun olduğu ortaya çıkmıştır. Ancak günümüzde halen tipik (refrakter olmayan) altın cevherlerinden tiyosülfatla altının kazanımı için kurulmuş bir pilot tesis, ya da yatırım bulunmamaktadır.

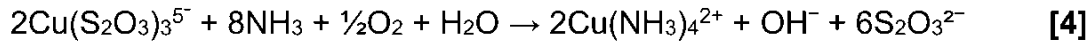
Liç tepkimesini kısaca özetlemek gerekirse genel bir tiyosülfat liç tepkimesi denklem 2 ile gösterilmiştir.



- 5 Altın kazanımında tiyosülfat liçi kullanımında; amonyaklı tiyosülfat çözeltisinde metalik altının, Au^+ iyonuna oksitlenmesi ve tiyosülfat kompleksi şeklinde çözünmesi denklem 3 ile gösterilmektedir.



- 10 Amonyaklı tiyosülfat liğinde bakır (II) katalizör görevini üstlenmektedir, denklem 4 ile gösterilmiştir.

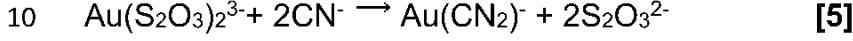


- 15 Tiyosülfat liçinin en önemli dezavantajı yüklü liç çözeltilerinin saflaştırılması ve altın/gümüş kazanımı için teknik ve ekonomik açıdan etkin bir yöntemin geliştirilememesidir. Çözelti saflaştırma ve metal kazanımına yönelik olarak; metal tozları ile sementasyon, iyon değişimi, solvent ekstraksiyon, elektro-kazanım ve aktif karbon adsorbsiyonu yöntemleri kullanılmıştır. Bu yöntemlerden yalnızca iyon
- 20 değişimi yöntemi, endüstriyel olarak ilk ve tek tiyosülfat liçi ile altın kazanımı gerçekleştiren tesiste uygulanmaktadır. Diğer yöntemler pilot ve laboratuvar ölçekli olarak uygulanmıştır. Ancak bu yöntemlerin eksiklik ve dezavantajlarından dolayı tiyosülfat çözeltisinden altın kazanımı için uygun bir prosesin geliştirilmesine ihtiyaç duyulmaktadır.

- 25 Tiyosülfat çözeltilerinden altın/gümüş kazanımı için uygulanabilecek olan metal tozları ile sementasyon yönteminde bakır, çinko, demir ve alüminyum tozları kullanılabilmektedir. Ancak çinkonun "indirgenme potansiyeli", altının yanı sıra bakırdan da düşük olduğu için altın ve bakırın beraber çökmesine neden olmaktadır. Bununla beraber çinko, tiyosülfat çözeltisinde kısmen çözünmektedir. Benzer şekilde
- 30 demir ve alüminyum tozlarının kullanımında da tiyosülfat tüketimi ve tesise tekrar beslenecek boş çözeltinin demir ve alüminyum bakımından kirlenmesine neden olmaktadır. Sementasyon yönteminde en çok tercih edilen metal, liç sisteminde katalizör olarak da kullanılan bakırdır. Ancak 1 mol altının çözeltilerden çöktürülmesi için 3 mol bakır gerekiyor olması, yüksek miktarda bakır tüketimine neden olmakta ve
- 35 maliyetleri de önemli ölçüde etkilemektedir.

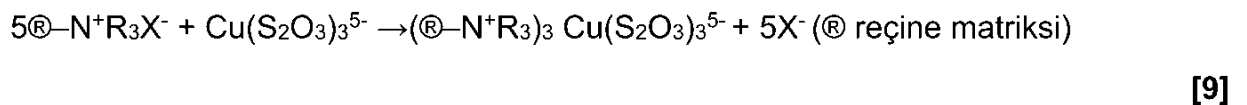
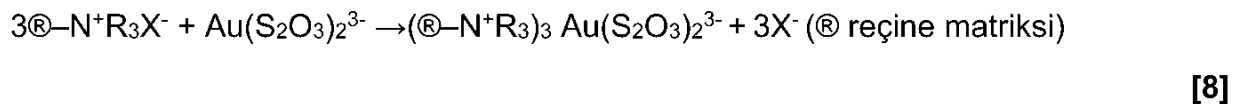
Aktif karbon adsorbsiyonu ile altının tiyosülfat çözeltisinden kazanımı altın-tiyosülfat komplekslerinin karbonlara adsorbsiyonunun çok düşük olmasından dolayı ortama siyanür ilavesi ile mümkün olmaktadır. Ortama siyanür ilavesi ile altının siyanür

5 kompleksine dönüştürülmesi Denklem 5 ile gösterilmiştir. Siyanür ilavesi ile altın daha kararlı olan altın-siyanür kompleksleri oluşturmakta ve aktif karbonlara adsorbsiyon gerçekleşmektedir. Ancak bu yöntemde siyanürün kullanılıyor olması yukarıda bahsedilen siyanürün çevresel ve diğer olumsuz etkilerinin siyanür liçinde olduğu gibi tekrar ortaya çıkmasına neden olacaktır.



Solvent ekstraksiyon yöntemi yüksek seçiciliğe sahip olmasına rağmen, ancak yüksek altın/gümüş konsantrasyonuna sahip çözeltiler için uygulanabilir. Elektro-kazanım yöntemi doğru akım uygulanarak altın-tiyosülfat kompleksinden altının katotta indirgenmesi prensibine dayanmaktadır. Tiyosülfat, anot ve katot tepkimeleri sonucunda bozunmakta ve akım verimini de olumsuz etkilemektedir. Ayrıca, çözeltide bulunan bakır da katotta indirgenerek katot safsızlığını olumsuz etkilemektedir. Yöntem, bakır içeriği düşük ve altın konsantrasyonu yüksek çözeltilerde daha etkindir.

20 Günümüzde tiyosülfat liçi ile altın/gümüş üretimi sadece tek bir tesiste gerçekleştirilmekte ve yüklü liç çözeltisinden metal kazanımı, iyon değişimi yöntemi ile yapılmaktadır (Denklem 8-9). Ancak liç işleminde, tiyosülfatın oksitlenmesi ile politiyonatlar ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ve $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ gibi) oluşmakta (Denklem 6-7) ve altın-tiyosülfat anyonik kompleksi ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{3-}$) ile yarışarak altının reçineye adsorpsiyonunu zorlaştırmaktadır. Bunun dışında, katalizör olarak rol oynayan bakır-tiyosülfat kompleksleri ($\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$) dahil olmak üzere çözeltideki diğer metal-tiyosülfat kompleksleri de altın-tiyosülfat kompleksinin adsorpsiyonunu (Denklem 8) olumsuz etkilemektedir.



- 5 Cevherde bulunan bazı oksitli/sülfürlü bakır mineralleri tiyosülfat liçinde kısmen de olsa çözünmektedirler. Buna göre, çözünen bakırın, altının reçineye adsorpsiyonunu daha da olumsuz etkileyeceği öngörülebilir. Bu durum iyon değişimi yönteminin etkinliğini önemli ölçüde azaltarak prosesin bakır veya diğer baz metal içeren altın cevherlerinde uygulanma potansiyelini azaltmaktadır.

10

Buluşun Amacı

Buluşun amacı, organik Trimercapto-S-Triazine (TMT) reaktifi kullanılarak yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerinden altın ve gümüşün kazanımının sağlanmasıdır.

- 15 Buluşun diğer amacı, yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerinden altın ve gümüşün kazanımı sağlanırken aynı zamanda tesiste yeniden kullanılmak üzere veya tarımcılıkta gübre olarak kullanılmak üzere temiz tiyosülfatın geri kazanımını da mümkün kılmaktır.

Buluşun diğer bir amacı, organik TMT reaktifi kullanılarak tek kademede yüksek miktarda altın ve gümüş kazanımı sağlamaktır.

Buluşun bir diğer amacı, kısa sürede etkin bir çöktürme sağlanmasıdır.

- 20 Buluşun diğer bir amacı, organik TMT reaktifi ile çevresel açıdan uygun bir işlem sağlamaktır.

Sekillerin Açıklaması

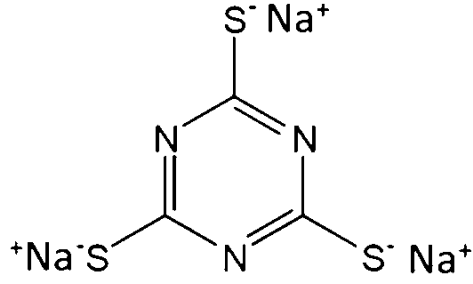
Şekil 1. Sentetik tiyosülfat çözeltilerinden altın ve gümüşün TMT ile çöktürülerek kazanımı (15 dk; 20 mg/L Au, 40 mg/L Ag, 1 M $S_2O_3^{2-}$, 1 M NH_3)

25

Buluşun Detaylı Açıklaması

- 30 Buluş, yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerinden, altın ve gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve aynı anda tiyosülfatın geri kazanımı ile ilgilidir ve yüklü liç çözeltilerinden altın ve gümüşün organik reaktif olan Trimercapto-s-Triazine ($C_3N_3S_3$, TMT) ile çöktürülerek kazanılması esasına dayanmaktadır.

Buluşu konu olan tiyosülfat liçi çözeltilerinden, altın ve gümüşün geri kazanımı prosesinde, Formül 1 ile gösterilen ve organik bir reaktif olan Trimercapto-s-Triazine (TMT) kullanılmaktadır.



Formül 1

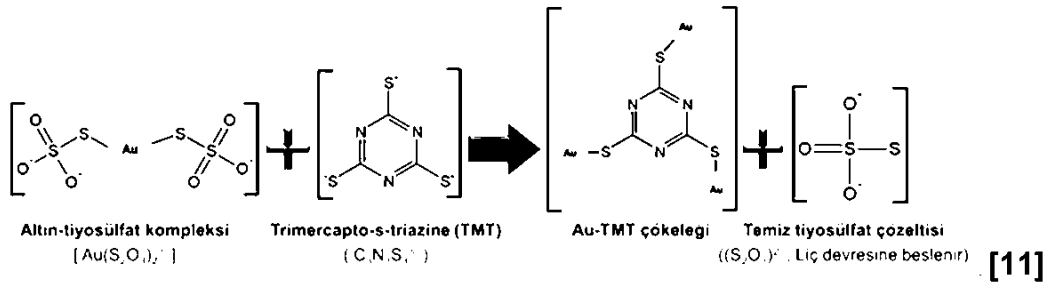
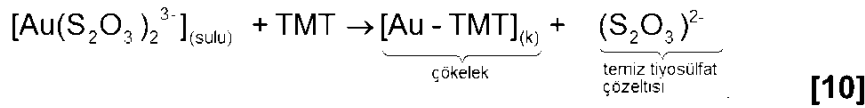
5

Bu sayede ek kademedede geri kazanım sağlanmakla birlikte, çöktürme işlemi sonrası temiz liç çözeltisi elde edilerek sonraki işlemlerde kullanılması veya tarımda doğrudan gübre olarak kullanılması mümkün kılınmaktadır.

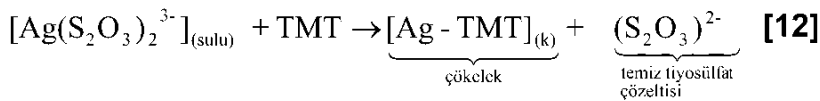
10

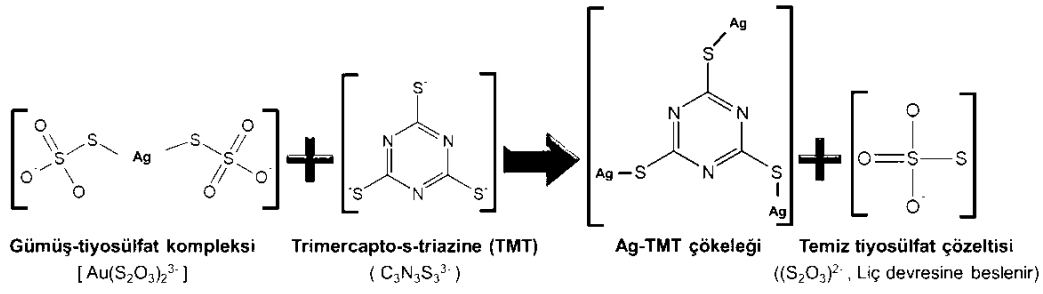
Yukarıdaki Formül 1'de açık gösterimi verilen TMT reaktifi ilavesi ile yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki altın-tiyosülfat kompleksinden $(\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})$ altının, altın-TMT bileşikleri halinde çöktürülmesi denklem 10-11 ile ve gümüş-tiyosülfat kompleksinden $(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-})$ altının, gümüş-TMT bileşikleri halinde çöktürülmesine ilişkin denklem aşağıda denklem 12-13 ile gösterilmiştir.

15



20





[13]

Yukarıdaki denklemlerde verildiği şekli ile, tiyosülfat liçi prosesinde TMT kullanımı ile, altın-tiyosülfat ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) ve gümüş tiyosülfat kompleksi ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$), TMT ile tepkimeye sokularak neticesinde Au-TMT ve Ag-TMT içeren çökelek elde edilebilmekte ve yine buluşa konu proseste TMT kullanımı ile tepkime sonrası Au-TMT ve Ag-TMT çökeleği ile birlikte ortaya temiz tiyosülfat çözeltisi de, tekrar liç işleminde kullanılmak üzere üretilmektedir.

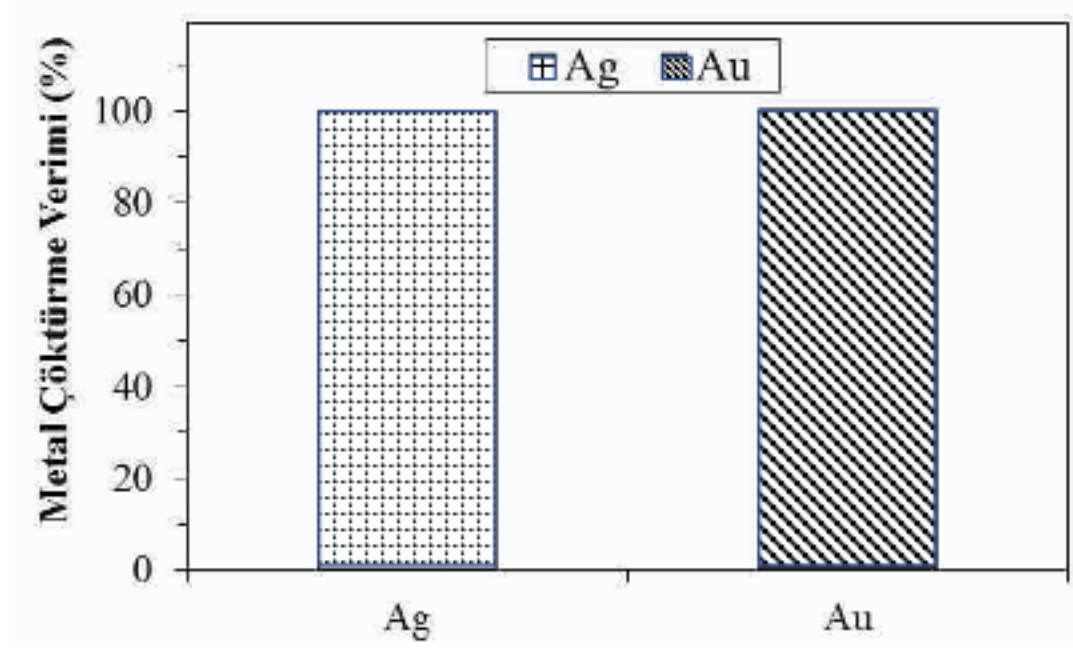
Yüklü tiyosülfat liçi çözeltilerindeki, altın-tiyosülfat ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$) ve/veya gümüş tiyosülfat kompleksi ($\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$)'nin organik reaktif olan Trimercapto-s-Triazine ($\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3$, TMT) ile reaksiyonu sonrasında altın ve/veya gümüşün çöktürülmesi/kazanımı ve aynı anda temiz tiyosülfat çözeltisinin de geri kazanımı prosesinde, pH 8-11 aralığında oksitleyici bir ortamda bakırın katalizör olarak kullanılmasıyla gerçekleştirilen tiyosülfat liçi ile cevherdeki altın ve gümüş çözündürülür. Katı/sıvı ayrımı (tikiner ve filtreler) ile [Au] ve/veya [Ag] içeren yüklü liç çözeltisi katı atık kısımdan ayrılarak elde edilir. Yüklü liç çözeltilerinden pH 8-11 aralığında altın ve/veya gümüş çöktürülmesi yapılır. Çöktürme işlemi sonucunda [Au]-TMT ve/veya [Ag]-TMT çökeleği (katı) ve temiz tiyosülfat çözeltisi (sıvı) elde edilir. Katı sıvı ayrımı ile elde edilen temiz tiyosülfat çözeltisi, liç işleminde kullanılmak üzere liç devresine geri döndürülür. Boş tiyosülfat çözeltisinin ayrılmasıyla [Au]-TMT veya [Ag]-TMT çökelekleri katı formda elde edilir. Elde edilen katı formdaki çökeleklerden [Au]/[Ag] ısıtma işlemi ile kazanabilir veya yaş kimyasal yöntemler [Au]/[Ag] ile birlikte TMT'nin geri kazanımı sağlanabilir. Kazanılan TMT, prosesin ikinci işlem basamağındaki yüklü liç çözeltisinden [Au] veya [Ag] çöktürülmesinde kullanılmak üzere sisteme beslenir. Kazanılan [Au] veya [Ag] metalürjik süreçlerden geçirilerek kullanıma hazır hale gelir.

5 Elde edilen sonuçlar, TMT ile altının çöktürülmesinin hızlı bir süreç olduğunu, bu nedenle altının % 99.9'unun ≥ 15 dakikalık ilk periyotta çökeltilebileceğini göstermiştir. Sentetik tiyosülfat çözeltilerinden altın ve gümüşün TMT ile çöktürülerek kazanımına dair sonuçlar şekil 1'de gösterilmiştir.

10 Sentetik tiyosülfat çözeltilerinden altın ve gümüşün TMT ile kazanım yüzdesi şekil 1'deki grafikte verilmiştir. Burada 15 dk'da 20 mg/L Au ve 40 mg/L Ag 1M $S_2O_3^{2-}$, 1M NH_3 kullanılmıştır.

15

20



ŞEKİL 1