



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



GÜMÜŞ LİÇİNDE SİYANÜRLEMeye
ALTERNATİF OLARAK HİDROJEN
PEROKSİTLİ ORTAMDA ASETİK ASİT
KULLANIMI

Asaf NAMAZOV

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Kasım-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Asaf NAMAZOV tarafından hazırlanan “Gümüş Liçinde Siyanürlemeye Alternatif Olarak Hidrojen Peroksitli Ortamda Asetik Asit Kullanımı” adlı tez çalışması 13/11/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT

.....

Danışman

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

.....

Üye

Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Asaf NAMAZOV
Tarih: 13/11/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜMÜŞ LİÇİNDE SİYANÜRLEMeye ALTERNATİF OLARAK HİDROJEN PEROKSİTLİ ORTAMDA ASETİK ASİT KULLANIMI

Asaf NAMAZOV

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

Yıl, 2023 Sayfa 44

Jüri
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN
Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS
Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT

Bu tez çalışmasında piyasada %99,99 saflığında satılan küresel-granül gümüş tanelerinin çeşitli şartlarda asetik asit ve hidrojen peroksit karışımında çözünabilirliği araştırılmıştır.

Deneyler çeşitli sıcaklıklara ayarlanabilen sıcak su banyosunda 1 L hacimli beherlerde 0,5 L çözelti içerisinde gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarda granül gümüşün çözünmesinde karıştırma hızının, sıcaklığın, hidrojen peroksit ve asetik asit konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir.

Elde edilen sonuçlara göre karıştırma hızının negatif etkili olduğu, hidrojen peroksit (0,5-2 M) ve asetik asit (0,25-1,0 M) derişimi arttıkça belirli aralıktaki derişimler için gümüş çözünme hızlarının göreceli olarak arttığı belirlenmiştir. Sıcaklık artışı ile (40-61,5 °C) çözünme hızı artmış ancak 61,5 °C gibi kritik bir sıcaklıktan sonra hidrojen peroksit bozunması arttığı için çözünme hızı negatif olarak etkilenmiştir.

Kinetik değerlendirme kullanılarak gümüşün hidrojen peroksit etkisinde asetik asit ortamında çözünmesinin “küçülen çekirdek modeli” ile uyumlu olduğu ve $1-(1-X)^{1/3}=k_c t$ ile ifade edildiği belirlenmiştir. 40-61,5 °C aralığındaki sıcaklık için 28,80 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Gümüş, Hidrojen peroksit, Asetik asit, Siyanürleme, Gümüş asetat

ABSTRACT

MS THESIS

THE USE OF ACETIC ACID IN THE PRESENCE OF HYDROGEN PEROXIDE AS AN ALTERNATIVE AGENT TO CYANIDATION IN SILVER LEACHING

Asaf NAMAZOV

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mining Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

Year, 2023 Page 44

**Jury
Prof. Dr. Salih AYDOĞAN
Assis. Prof. Dr. Ali ARAS
Prof. Dr. Özcan KOÇYİĞİT**

In this thesis, the solubility of spherical-granular silver grains sold in the market with a purity of 99.99% in a mixture of acetic acid and hydrogen peroxide under various conditions was investigated.

Experiments were carried out in 0.5 L solution in 1 L volume beakers in a hot water bath that can be adjusted to various temperatures. In the studies, the effects of stirring speed, temperature, hydrogen peroxide and acetic acid concentration on the dissolution of granular silver were investigated.

According to the results obtained, it was determined that the stirring speed had a negative effect, and as the hydrogen peroxide (0.5-2 M) and acetic acid (0.25-1.0 M) concentrations increased, the silver dissolution rates for certain concentrations increased relatively. With the increase in temperature (40-61.5 °C), the dissolution rate increased, but after a critical temperature of 61.5 °C, the dissolution rate was negatively affected because the hydrogen peroxide decomposition increased.

Using the kinetic evaluation, it was determined that silver was compatible with the “shrinking core model” in the acetic acid medium under the effect of hydrogen peroxide and was expressed as $1-(1-X)^{1/3}=k_c t$. The activation energy of 28.80 kJ/mol was calculated for the temperature range of 40-61.5 °C.

Keywords: Silver, Hydrogen peroxide, Acetic acid, Cyanidation, Silver acetate.

ÖNSÖZ

Hayallerim, hedeflerim için çıktığım bu yolda, bana ışığıyla öncülük eden, düşüncelerimi ifade etmemde bana yardımcı olan, büyük bir özveri ve sabırla, yolun sonuna kadar bana yolculuk eden kıymetli hocam, danışmanım Prof. Dr. Salih AYDOĞAN' a ne kadar teşekkür etsem azdır. Onun engin bilgi ve tecrübesi yoluma her zaman ışık olacaktır.

Bana bu süreçte desteklerini hiçbir zaman eksik etmeyen Konya Teknik Üniversitesi Maden Müh. bölüm hocalarıma, ayrıca bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan sevgili hocam Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS' a ve laboratuvar çalışmalarımda bana her zaman yardımcı olan tekniker İbrahim KÜÇÜK' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ve kıymetli ailem desteğinizi ve bana olan inancınızı, güveninizi eksik etmediğiniz için sizlere çok minnettarım.

Sevgilerle

Asaf NAMAZOV
KONYA- 2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ.....	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Gümüşün Kullanım Alanları.....	3
1.2 Gümüş Yataklarının Oluşumu.....	5
2. DÜNYADA ve ÜLKEMİZDE GÜMÜŞ REZERVLERİ.....	7
2.1 Dünyada Bilinen Gümüş Rezervleri ve Üretim Miktarları.....	7
2.2 Ülkemizde Gümüş Rezervleri.....	10
3. CEVHERLERDEN GÜMÜŞ ÜRETİMİ.....	13
3.1 Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemler.....	13
3.2 Hidrometalurjik Yöntemler.....	13
3.2.1 Siyanürleme.....	14
4. MATERYAL VE METOD.....	21
4.1 Materyal.....	21
4.2 Metod.....	22
5. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	23
5.1 Bulgular.....	23
5.1.1 Karıştırma hızının Ag çözünmesine etkisi çalışmaları.....	23
5.1.2 Hidrojen peroksit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi çalışmaları...	24
5.1.3 Asetik asit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi çalışmaları.....	25
5.1.4 Sıcaklığın Ag çözünmesine etkisi çalışmaları.....	26
5.2 Kinetik Analiz.....	28
5.2.1 Karıştırma hızı.....	28
5.2.2 Hidrojen peroksit konsantrasyonu.....	30
5.2.3 Asetik asit konsantrasyonu.....	32
5.2.4 Sıcaklığın etkisi.....	34
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	37
6.1 Sonuçlar.....	37
6.2 Öneriler.....	38
KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	44

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

g: Gram
μm: Mikrometre
t: Süre
mL: Mililitre
kcal: Kilokalori
kJ: KiloJul
mol: Maddenin molekül miktarı
M: Molar
dev/dak: dakikada devir sayısı
K: Kelvin
dk: Dakika
T: Sıcaklık
k: Hız sabiti

1. GİRİŞ

Latince “argentum” parlak ve ak anlamında kullanılan bir kelimedir ve gümüşün simgesi bu kelimeye ithafen “Ag” simgesiyle anılmaktadır. Atom numarası 47 ve atom ağırlığı ise 107,87 g/mol olup ergime sıcaklığı ise yaklaşık olarak 962 °C’dir.

Gümüş yerkabuğunda yaklaşık 0,08 ppm olarak bulunan oldukça nadir sayılabilecek önemli bir elementtir. Az bulunuşu ve bunun yanında metalik parlaklığı nedeniyle tarih boyunca insanlık için bir ziynet ve takas aracı/para olarak kullanıla gelmiştir. Bu nedenle bir nesneye değer biçmek için gümüş, altın ile beraber anılmıştır. Gümüş gerçekte altına göre çevresel şartlardan daha çok etkilenmektedir. Uygun şartlar oluşması durumunda hızla oksitlenebilmekte ve ayrıca kükürte olan ilgisi oldukça fazla olduğundan kolayca sülfür bileşikleri oluşturabilmektedir. Bu yüzden altına göre metalik halde bulunurluğu kısıtlıdır. Bu kısıtlılıktan dolayı yani metalik halde bulunurluğunun az olması nedeniyle bazı eski uygarlıklarda değer anlamında altından daha çok aranır olmuştur.

Dünyanın çeşitli bölgelerindeki tarihsel cüruflar incelendiğinde; M.Ö. 4 bin yıl öncesinde kurşun üretimi esnasında gümüşün de yan ürün olarak üretildiği anlaşılmaktadır. Bu cüruflara daha çok Ege Denizi adalarında, Küçük Asya’da ve Sardunya adasında rastlanmaktadır. Çin, Japonya ve Hindistan gibi ülkelerde ise gümüş üretiminin diğer bölgeler ile aynı dönemde başladığı sanılmaktadır. Ayrıca M.Ö. 2500’lü yıllardan önceki dönemlerdeki yazılı kaynaklarda Çin ve İranlıların gümüşü kullandıkları bilinmektedir (Atasoy, 1981).

Gümüş paralar (sikkeler) antik Yunan ve Roma İmparatorluğu’nda altın gibi ekonominin temellerini oluşturmuş ve ticaretin nerdeyse bel kemiği haline gelmesine neden olmuştur. Yunanlılar M.Ö. 7. yüzyılda kurşun üretiminde kullanılan bir mineral olan galenden (PbS) kurşun üretimi sonrası gümüşü yan ürün olarak 300 yıl boyunca yılda yaklaşık 30 ton üreterek Atina’nın ekonomik olarak yükselişinde önemli rol oynamıştır. Romalılar da işgal ettikleri bölgelerde özellikle orta ve kuzey Avrupa’da gümüş üretimini yaptıkları ve bu üretimin Roma İmparatorluğunun çöküşünü yavaşlattığı bilinmektedir (Atasoy, 1981).

Orta Çağ döneminde eski kurşun/gümüş yataklarının tükenmesi ile birlikte orta Avrupa ülkelerinde özellikle şimdiki Almanya, Avusturya, Çekya, Polonya ve Macaristan gibi ülkelerin topraklarında birçok gümüş kaynaklarından kolayca gümüş üretimi

gerçekleştirilmiştir. Ancak gümüş üretimi sanayi devrimine kadar sürdürülememiş ve rezervler tükenmiştir (The Silver Institute, 2021b).

Osmanlılar tarafından İstanbul'un fethi sonrası Hindistan üzerinden gelen baharat yollarının Osmanlılar'ın eline geçmesi sonucu Avrupa alternatif baharat yolları aramaları Amerika kıtasının keşfi ile sonuçlanmıştır. Bu kıtada İnka öncesi uygarlıklar tarafından gümüş üretildiği bilinmektedir. Önemli rezervlere sahip gümüş yatakları İspanyollar'ın eline geçmiştir. 1500-1800 yılları arasında İspanyollar tarafından üretilen gümüş dünya gümüş üretiminin %85'ine ulaşmıştır. 1800'lü yıllardan sonra Amerika kıtasındaki yeni gümüş yataklarının keşfi ve aynı zamanda yeni sömürge bölgelerindeki gümüş yataklarının işletilmesi ile 1876 yılında gümüş üretimi yıllık 1,240 milyon tondan 2,45 Milyon tona ulaşmıştır. 1876-1900 yılları arasında yıllık gümüş üretimi bu değerin 4 katına ulaşmış ve 1920'lerden sonra ise üretime ek %50 daha artış yaşanmıştır. 1500'lü yıllara kadar Au/Ag rasyosu (piyasa değer oranı) 1/7 iken gümüş arzının artması ile birlikte bu değer günümüzde 1/80'lere kadar düşmüştür (The Silver Institute, 2021a).

Anadolu'da tarih boyunca gümüş madenciliği konusunda çok bilgi bulunmamaktadır. Milattan sonra (M.S.) 1 yüzyılda yaşamış olan Strabon gibi gezgin tarihçilerin yazdığı ve günümüze kadar gelen bazı bilgiler ışığında Anadolu madenciliği konusunda kısıtlı bilgilere ulaşılabilmektedir. Strabon'a göre Trabzon, Giresun, Tokat, Sinop ve Kıbrıs adasında altın, demir ve bakır madenciliğinin yapıldığı bildirilmiştir. Bunun yanı sıra Theodosius da 370 yılları için Batı Anadolu'da altın madenciliğinin yapıldığına dair bir takım bilgiler vermektedir.

Doğu Anadolu'da Bizans dönemindeki madencilik faaliyetleri konusunda El İstahri ve Mukaddes gibi Müslüman gezginler bazı bilgiler vermektedir. Bu gezginlere göre şimdiki Muş yöresinde altın, gümüş, bakır ve demir gibi madencilik faaliyetlerinden söz etmektedirler. Anadolu Selçuklu dönemi için El-Fida Amasya'da gümüş madenlerinin işletildiği ve yine Selçuklu döneminde Marko Polo XIII yüzyılda Çin'e yolculuğu sırasında uğradığı Gümüşhane'de zengin gümüş yataklarının olduğundan bahsetmektedir. Arap seyyahlardan olan El Umeri gümüş yatakları konusunda Ulukışla, Gümüşhane, Bayburt ve Kütahya'dan bahsetmektedir (Atasoy, 1981).

Osmanlılar Anadolu'da henüz kuruluş dönemlerinde gümüş madenlerinin bir kısmını ele geçirmişlerdir. Fatih Sultan Mehmet döneminde ise Trabzon'un fetih edilmesi ve aynı zamanda Akkoyunlu devletine son verilmesi sonrası Anadolu'da bilinen gümüş madenlerine hakim olmuşlardır. Osmanlı döneminde özellikle Gümüşhane, Sidrekapısı ve Novobrdo gibi zengin gümüş yataklarının olduğu bölgelere "Darp Hane" kurarak

buralarda gümüş paralar bastırmıştır. Osmanlılarda ilk gümüş paranın Osman Gazi döneminde “akçe” adıyla kestirildiği bilinmektedir (Kargıoğlu, 2013).

1.1. Gümüşün Kullanım Alanları

2000’li yılların başında meydana gelen teknolojik değişimler fotoğrafçılık ve sinema filmi çekimi konusunda dijital enstrümanlara yönelimi arttırdığı için fotoğraf filmlerinin ve baskı kâğıtlarının üretiminin durmasına neden olmuştur. Keza bu materyallerin üzerinde önemli oranda gümüş tuzları bulunmaktaydı ve gümüşün en önemli kullanım alanlarından sayılmaktaydı. Teknolojik gelişmeler nano gümüş tüplerin gelişiminde önemli rol oynadı ve ayrıca gümüş nitrat, gümüş florür, gümüş bromür vb. gümüş bileşikler bir çok teknolojik ürün içerisinde kullanılmaya başladı. Endüstriyel anlamda bakıldığında 15 binden fazla ürün grubunda gümüş ve bileşiklerinin kullanıldığı Dave (2015) tarafından bildirilmiştir. Yüksek ısı ve elektrik iletkenliği gümüşü sanayi ve teknolojinin önemli elementlerinden biri haline getirmiştir. Bu nedenlerle sanayi dallarının altına göre gümüşü sarf malzemesi olarak görmesi olağandır. 2021 yılı sonu bilgilerine göre üretilen gümüşün %56’sı elektronik eşyalar, bataryalar ve güneş panellerinde, %33’ü süs eşyası olarak ve %11’i ise yatırım aracı olarak kullanılmaktadır.

Güneş enerjisi panellerinde silisyum üzerine katman katman yerleştirilen gümüş partikülleri güneş ışınlarının silisyum yüzeyine çarpması sonucu serbest kalan elektronu iyi iletkenliğinden dolayı ileterek fotovoltaiik enerjiyi taşırlar. İletilen enerji bir pil üzerinde toplanır. Yeşil enerji talebinin artması nedeniyle 2020 yılı sonu itibariyle güneş panellerinden üretilen elektrik enerjisi 130 GW seviyesine ulaşmıştır. Bu dönemde paneller için tüketilen gümüş miktarı ise 3142 tonu bulmuştur (Laugharne, 2020).

Elektronik cihazların hemen hemen hepsinde gümüş kullanılmaktadır. Hafif bir dokunuşla açılan/kapanan bütün elektronik sistemlerde gümüş membran anahtarlar kullanılmaktadır. Bu cihazlar, bilgisayarlar, cep telefonları, televizyonlar, klavyeler, çocuk oyuncakları, mikro dalga fırınlar gibi sayılamayacak çok cihazda bu anahtarlar kullanılmaktadır. Ayrıca elektronik kartların devrelerinde kullanımı cihazların bir biriyle haberleşmesi arttıkça artmıştır (The Silver Institute, 2021a).

Etilen oksit ve formaldehit gibi önemli kimyasalların üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır. Etilen oksit plastik endüstrisinin önemli bir hammaddesidir. Bu ürün için yıllık bazda tüketilen gümüş miktarı yaklaşık 330 tondur. Hem etilen oksit hem de

1.2. Gümüş Yataklarının Oluşumu

Periyodik tabloda altın ve bakır ile birlikte 1B grubunda yer alan gümüşün kükürde ilgisi yüksek (kalkofil metal) ($K_{\text{çç}} = 8 \times 10^{-51}$) olması nedeniyle kükürt içeren mineralleri yaygındır. Bunun yanı sıra gümüş nabit olarak veya klor tuzları ($K_{\text{çç}} = 1,6 \times 10^{-10}$) ve sülfö tuzları şeklinde bulunabilmektedir. Çizelge 1.1’de doğada bulunan gümüş mineralleri verilmiştir.

Çizelge 1.1. Gümüş mineralleri

Mineral Adı (İngilizce)	Formül
Acanthite	Ag_2S
Aguilarite	Ag_4SeS
Allargentum	$\text{Ag}_{1-x}\text{Sb}_x$
Andorite	$\text{PbAgSb}_3\text{S}_6$
Arcubisite	$\text{Ag}_6\text{CuBiS}_4$
Argentite	Ag_2S (177°C üzerinde)
Argyrodite	Ag_8GeS_6
Arquerite	(Ag,Hg)
Berryite	$\text{Pb}_3(\text{Ag,Cu})_5\text{Bi}_7\text{Si}_6$
Boleite	$\text{KPb}_{26}\text{Ag}_9\text{Cu}_{24}(\text{OH})_{48}\text{C}_{162}$
Bromargyrite	AgBr
Canfieldite	Ag_8SnS_6
Chlorargyrite	AgCl
Chrisstanleyite	$\text{Ag}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$
Crookesite	$\text{Cu}_7(\text{Ti,Ag})\text{Se}_4$
Dyscrasite	Ag_3Sb
Empressite	AgTe
Fettelite	$\text{Ag}_{16}\text{HgAs}_4\text{S}_{15}$
Freibergite	$(\text{Ag,Cu,Fe})_{12}(\text{Sb,As})_4\text{S}_{13}$
Freieslebenite	AgPbSbS_3
Gabrielite	$\text{T}_{16}\text{Ag}_3\text{Cu}_6(\text{As,Sb})_9\text{S}_{21}$
Hessite	Ag_2Te
Iodargyrite	AgI
Jalpaite	Ag_3CuS_2
Krennerite	$(\text{Au}_{0.8},\text{Ag}_{0.2})\text{Te}_2$
Marrite	PbAgAsS_3
Miargyrite	AgSbS_2
Moschellandsbergite	Ag_2Hg_3
Pearceite	$\text{Cu}(\text{Ag,Cu})_6\text{Ag}_9\text{As}_2\text{S}_{11}$
Petzite	Ag_3AuTe_2
Polybasite	$[(\text{Ag,Cu})_6(\text{Sb,As})_2\text{S}_7][\text{Ag}_9\text{CuS}_4]$
Proustite	Ag_3AsS_3
Pyrargyrite	Ag_3SbS_3
Stephanite	Ag_5SbS_4
Stromeyerite	AgCuS
Sylvanite	$(\text{Ag,Au})\text{Te}_2$
Uytenbogaardite	Ag_3AuS_2

Gümüş magmaya yakın bölgelerde hidrotermal çözeltiler vasıtasıyla gümüş klorür ve gümüş sülfat şeklinde çözünerek taşınmaktadır. Çünkü gümüş magmanın ayrımlaşması sırasında sıvı ve gaz fazı içerisinde konsantre olmakta bu nedenle erken magmatik, pegmatitik ve pinömatolitik evrelerde yatak oluşturacak miktarda zenginleşmemektedir. Mezotermal evrede ve özellikle epitermal evrede kayaçlar içerisinde diğer metaller ile birlikte saçınımlı olarak yatak oluşturmaktadır. Gümüş yataklarından hidrotermal olanları çoğunlukla dasitik ve andezitik karakterli volkanik kayaçlarla, nadiren de granitoyitik karakterli derinlik kayaçları ile ilişkili olarak ortaya çıkabilmektedir. Derinlik kayaçlarına bağlı yataklar damar, ağsal damar veya kontakt metazomatik cevherleşmeler şeklinde iken, volkanik kayaçların içindeki gümüş yatakları genellikle graben sistemleriyle veya volkan konilerinin çevresindeki konik, dairesel veya ışınsal konumlu kırık hatları ile ilişkili damar tipi yataklar şeklinde oluşmuşlardır. Bu nedenle genel olarak gümüş; kurşun, altın, cıva, kalay, bakır, çinko, antimuan ve uranyum yataklarının işletilmesi sonucu yan ürün olarak kazanılmaktadır. Bazı durumlarda bu yataklaşma içerisinde gümüş tenörü fazla olabilir, bu durumda bu yataklar gümüş yatakları şeklinde anılır ve sadece gümüş için işletilebilmektedir.

Yüzey şartlarında gümüş sülfür mineralleri basitçe çözünerek sülfat bileşikleri halinde yüzeysel çözeltilere katılabilmektedir. Çökelme bölgesinde metalik gümüş veya gümüş klorür bileşikleri halinde semente olarak sementasyon zonu yataklarını oluşturabilir. Bu yataklarda gümüş düzensiz birikimler, çok ince tabakalar veya dendritik kümeler halinde yoğunlaşabilmektedir. Bazı durumlarda nadiren de plaserler içerisinde konsantre olabilmektedir.

Plaser yataklarında bulunan gümüş, altının gümüşle alaşım şeklinde meydana gelmiş yataklarını içerir. Bu alaşım içinde en az %20 gümüş bulunur ise bu alaşıma "elektum" adı verilmektedir. Bunun yanı sıra gümüş cıva ile doğal bir alaşım oluşturmaktadır. Bu gümüş alaşımı kimi zaman gümüş yataklarının oksidasyon bölgelerinde bulunmakta ve bir cıva minerali olan zinober ile irtibatlandırılmaktadır (King, 2021).

Bugün üretilen gümüşün %31,7'si kurşun-çinko, %25'i bakır ve %15,7'si altın madenciliğinin bir yan ürünü olarak üretilmektedir. Gümüş atom çapı $\pm\%15$ olan metallerden bir veya bir kaçının kristal yapı içerisinde yerini alarak veya doğal gümüş cevher minerali içine bir gümüş mineralinin dahil olmasıyla bu metallerin cevherleşmesinde yer alabilmektedir. Cevher minerali içindeki bu minör gümüşün değeri, cevher içindeki birincil metalin değerini zaman zaman geçebilmektedir (King, 2021).

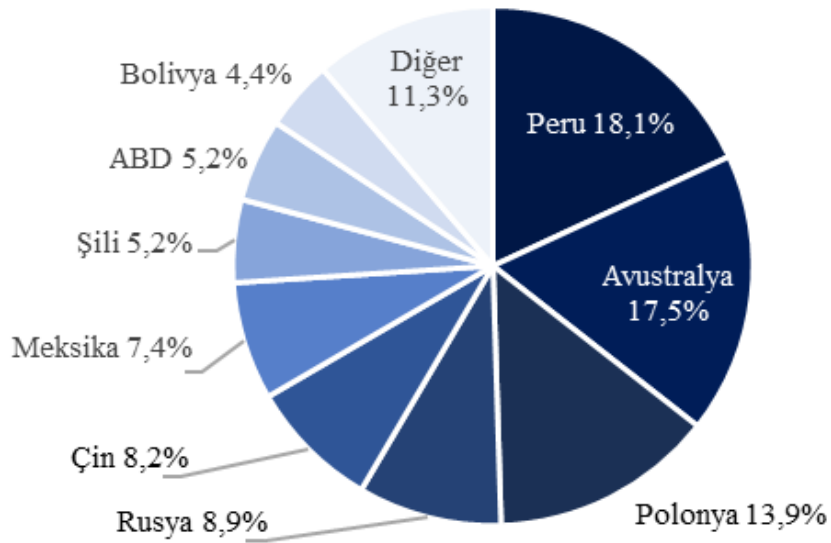
2. DÜNYADA ve ÜLKEMİZDE GÜMÜŞ REZERVLERİ

2.1. Dünyada Bilinen Gümüş Rezervleri ve Üretim Miktarları

Amerika ve Avusturalya kıtalarının keşfi ile Avrupa devletleri keşfettikleri bölgelerde değerli maden arayışı içerisine girdiler. Dönemin en büyük gümüş yatakları yine bu kıtalarda keşfedilmiş ve etkisi günümüze kadar devam eden gümüş üretimi devam etmektedir. Bu doğrultuda Amerika kıtasında bilinen en büyük gümüş rezervi ile Peru 91 bin ton ile başı çekmektedir. Avusturalya ise gümüş üretiminin az olmasına rağmen 88 bin ton rezerv ile ikinci sırada yer almaktadır. Avrupa kıtasında ise Polonya yaklaşık 70 bin ton rezerv ile dünyada üçüncü sırada yer almaktadır. Bu önemli üç ülke dışında bilinen önemli rezervlere sahip Rusya, Çin, Meksika, ABD, Şili ve Bolivya önemli gümüş rezervlerine sahip ülkelerdir. Çizelge 2.1’de bilinen dünya gümüş rezervi verilmiştir. Dünyada gümüş üretimi olarak ilk 10 arasında bulunan Arjantin ile ilgili gümüş rezervleri açısından hiçbir bilgi bulunmamaktadır (Garside, 2021; Pistilli, 2021a).

Çizelge 2.1. Ülkeler Bazında Gümüş Rezervleri (2019)

Ülkeler	Miktar (ton)
Peru	91 000
Avustralya	88 000
Polonya	70 000
Rusya	45 000
Çin	41 000
Meksika	37 000
Şili	36 000
ABD	26 000
Bolivya	22 000
Diğer	57 000
Toplam	513 000



Şekil 2.1. Gümüş rezervlerinin ülkelere göre dağılımı.

Gümüş rezervi olarak dünya sıralamasında Meksika %7,4 payı olmasına rağmen üretim konusunda dünyada yıllara göre değişiklik göstermesine bakmayarak ortalama 6300 ton Ag/yıl olarak başı çekmektedir (Şekil 2.1). Meksika'nın iki önemli gümüş ocağı mevcuttur. Biri Fresnillo'nun Zacatecas, diğeri ise Newmont Corp.'un işlettiği Penasquito Polimetallik gümüş ocaklarıdır. Bu ocaklar Meksika'da açık işletme usulü ile üretim yapan en büyük gümüş üretim ocaklarıdır (Şekil 2.2).

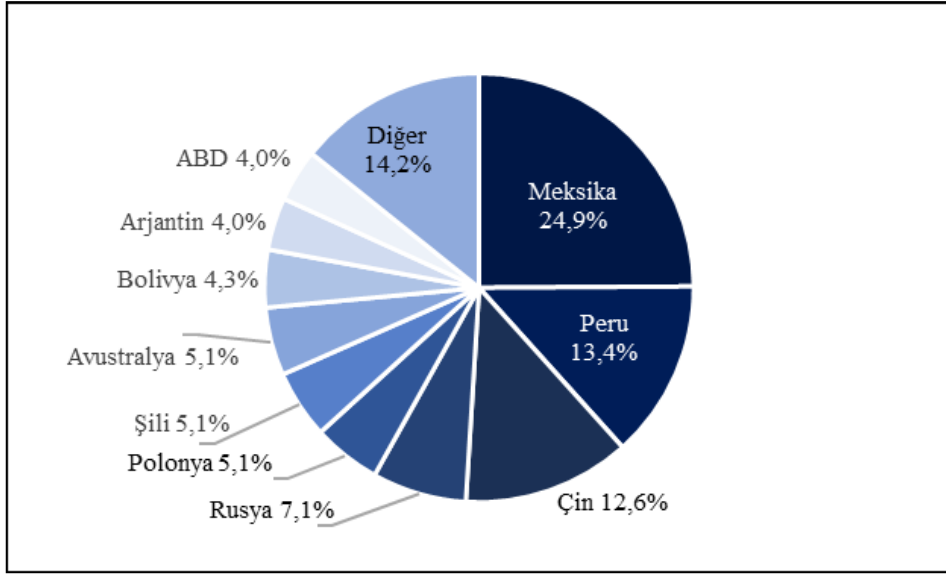


Şekil 2.2. Meksika Zacatecas bölgesi Penasquito açık ocak işletmesi

2020 yılı verilerine göre gümüş üretiminde yıllık bazda Meksika'dan sonra en çok üretim yapan ülke Peru'dur. Peru'da önemli miktarda gümüş rezervi bulunmasına rağmen yıllık üretim 3400 ton Ag ile sınırlıdır. Çin üçüncü sırada yer almaktadır. Çin'de gümüş üretimi daha çok diğer metallerin yan ürünü olarak yapılmaktadır. Bu ülkenin yıllık üretimi 3200 ton Ag olduğu bildirilmiştir. Yine 2020 yılı verilerine göre Rusya yıllık bazda 1800 ton Ag üreterek Polonya ve Şili gibi ülkeleri geride bırakarak dördüncü sıraya yerleşmiştir. Diğer ülkeler ise; Polonya, Şili, Avustralya, Bolivya, Arjantin ve ABD önemli gümüş üretici ülkeler olarak sıralanmaktadır. Bu ülkeler dışında kalan diğer dünya ülkelerinin toplam yıllık üretimleri ise 3600 ton Ag olarak tahmin edilmektedir. 2020 yılı bazında dünya gümüş üretimi Çizelge 2.2 ve Şekil 2.3'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Ülkelerin Gümüş Üretimi (2020)

Ülkeler	Miktar (ton)
Meksika	6300
Peru	3400
Çin	3200
Rusya	1800
Polonya	1300
Şili	1300
Avustralya	1300
Bolivya	1100
Arjantin	1000
ABD	1000
Diğer	3600
Toplam	25300



Şekil 2.3. 2020 yılı için dünya gümüş üretimi dağılımı

Şekil 2.3'ün incelenmesinden anlaşılabileceği üzere dünya gümüş üretiminin neredeyse %56'sı Amerika kıtasında gerçekleştirilmektedir.

2.2. Ülkemizde Gümüş Rezervleri

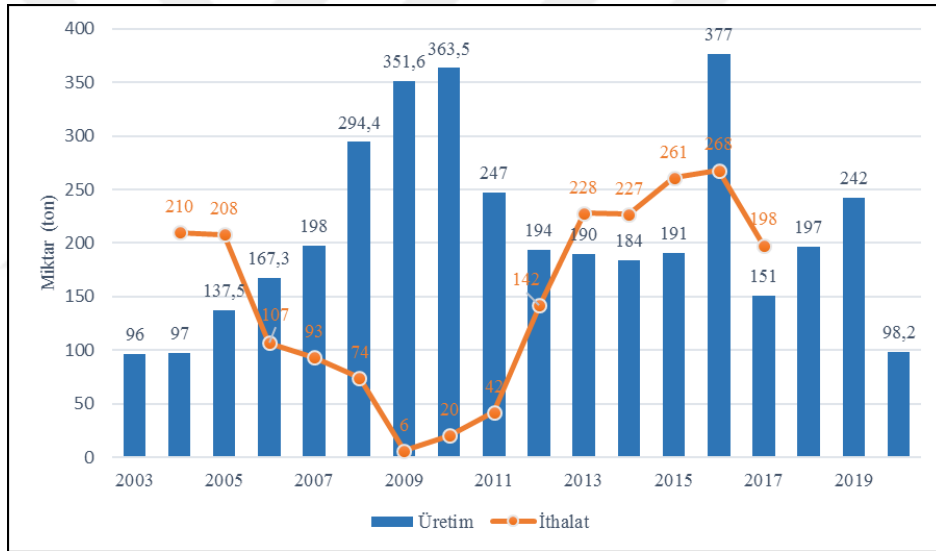
Ülkemizde gümüş yataklanma açısından genellikle polimetal olarak tanımlanan altın ve/veya diğer metaller ile birlikte bulunmaktadır. Ülkemizde gümüş metali olarak doğrudan üretim Kütahya Gümüşköy tesislerinde gerçekleştirilmektedir. Bu tesiste ortalama 178 ppm (g/ton) Ag tenörlü cevherden siyanürleme yöntemiyle gümüş üretilmektedir. Bu tesisin bünyesinde bulunan sahada 2021 yılı verilerine göre 3820 ton gümüş rezervi bulunmaktadır. Polimetal olarak bulunan ve altın üretimi yapılan sahalarda ise gümüş rezervinin 2910 ton olduğu tahmin edilmektedir (Yiğit, 2021). Ülkemiz gümüş rezervi ile ilgili çok az sayıda çalışma vardır. Çolak (2017) tarafından hazırlanan derlemede ülkemiz bilinen ve muhtemel gümüş kaynakları hakkında bilgi vermektedir (Çizelge 2.3).

Çizelge 2.3. Ülkemizdeki gümüş rezervleri

Yatak Yeri (İl, İlçe, Köy, Mevkii)	Yatak Adı	Ag İçeriği (ppm)	Tahmini Ag İçeriği (bin ons)	Açıklama
Ağrı Diyadin Mollakara	Mollakara Altın Yatağı	0,10-0,24	656	Koza
Amasya Gümüşhacıköy	Gümüşhacıköy Simli Kurşun Yatağı	20-30		Eski İşletme, Cüruf rezervi ve tenörü (tahmini 1 Mton)
Gümüş Karlıktepe				
Artvin Murgul Petek	Akarşen Bakır- Çinko-	28		Açık ocak işletilmekte
Akarşen				
Artvin Ardanuç	Salınbaş Altın- Gümüş Yatağı	10,2	3274	Ariana Resources
Gümüşhane Salınbaş				
Artvin Merkez	Cerattepe Bakır- Altın-Gümüş Yatağı	25-114		Yeraltı işletmeciliği planlanmaktadır
Kafkasör Cerattepe				
Artvin Yusufeli	Çorak Altın- Gümüş-Kurşun- Çinko Yatağı	1,4-1,5	350	SRK Consulting
Çemketen Çorak				
Balıkesir Bigadiç	Gediktepe Altın- Gümüş-Bakır- Çinko Yatağı	35-77	8000	Alacer
Hacıömerderesi				
Balıkesir Balya	Hastanetepe Kurşun-Çinko- Gümüş Yatağı	43		Eurasian minerals 2015'ten itibaren işletilmektedir
Balıkesir Sındırgı	Kızıltepe Altın- Gümüş Yatağı	3-39		Dört sahada Ariana Resources
Yusufoğlu				
Balıkesir Gömeç	Kubaşlar Altın- Gümüş Yatağı	14	433	Oremin
Kubaşlar				
Bilecik Söğüt	Söğüt Altın-Gümüş Yatağı	0,4-1,5	283	Koza
Akbaştape				
Çanakkale Çan	Ağı Altın-Gümüş Yatağı	2,85-5,41	13438	Alamos
Söğütalan Ağı Dağı				
Çanakkale Yenice	Arapuçurandere Kurşun-Çinko- Bakır-Gümüş Yatağı		100-140	
Karaköy-Çakır				
Arapuçurandere				
Çanakkale Lapseki	Koru Kurşun- Çinko-Gümüş Yatağı	50		İşletilmekte (yeraltı ve açık)
Koruköy Korudere vadisi				
Çanakkale Merkez Tv tower	Tv tower Altın- Gümüş-Bakır Yatağı	8,5-52,7	17182	
Elazığ Keban	Keban Simli Kurşun Yatağı	100		Yıldızlar Geçmişte üretim yapılmış Koza
Eskişehir Sivrihisar	Kaymaz Altın Yatağı	5-5,5	518	
Kaymaz				
Giresun Yağlıdere	Lahanos Bakır- Çinko-Kurşun (Altın-Gümüş) Yatağı	100		
Şahinyuvaköy				
Gümüşhane Merkez	Hazinemağara Çinko- Kurşun-Altın-Gümüş Yatağı	77,11		Gümüştaş AŞ İşletilmekte
Eskiğümüşhane				
Hazinemağara				
Gümüşhane Merkez	Mastra Altın- Gümüş (Kurşun- Çinko- Bakır) Yatağı	4,7	268,5	Koza İşletilmekte
Mescitli Mastra (Demirkaynak)				
Gümüşhane Merkez	Midi Çinko-Kurşun-Altın-Gümüş Yatağı			Yıldızlar İşletilmekte
Karamustafa Midi				

Ülkemizde bakır ve kompleks kurşun-çinko cevherleşmesinin büyük bir kısmında gümüş tenörü yüksek ve yan ürün olarak kazanılabilir durumda olduğu Çizelge 2.3’de görülmektedir. Yine, İzmir-Arapdağı yöresindeki kuvars damarlarına bağlı altın yataklarında da gümüş işletme tenörünün yüksek olduğu görülmektedir.

Ülkemiz gümüş üretimi yıllara göre farklılık göstermektedir. Süs eşyası, takı gibi sektörlerin yanı sıra yatırım anlamında da ülkemizde gümüşe olan talep fazladır. Bu nedenle gümüş üretiminden bağımsız olarak talebe göre gümüş ithalatı dönem dönem artmakta veya azalmaktadır. 2004 yıllarında yıllık bazda gümüş üretimi yaklaşık 97 ton iken gümüş ithalatı yine aynı yıl için 210 ton olarak gerçekleşmiştir. 2010 yılında 363 tonlara çıkan üretimi ile beraber ithalat da 20 tonlarda kalmıştır. Şekil 2.4’de yıllara göre ülkemiz gümüş üretimi ve ithalatı verileri verilmiştir. Bu Şekilden anlaşılabileceği üzere gümüş üretimi ihtiyacımızı karşılamamaktadır.



Şekil 2.4. Yıllara göre ülkemiz gümüş üretimi ve ithalatı verileri

3. CEVHERLERDEN GÜMÜŞ ÜRETİMİ

3.1. Fiziksel ve Fizikokimyasal Yöntemler

Gümüş az da olsa metalik halde bulunabilirken kükürde olan ilgisinin fazla olması nedeniyle daha çok sülfürlü veya kompleks sülfürlü minerallerin yanında bulunabilmektedir. Bu minerallerin yan kayaçları genellikle silikatlı minerallerden oluşması nedeniyle serbestleşme tane boyutuna bağlı olarak çeşitli gravite yöntemleri ile zenginleştirilebilmektedir. Buradan elde edilebilecek konsantreye ön konsantre denilmektedir. Gravite yöntemlerinde sarsıntılı masalar, spiraller, oluklar, Multi Gravite Seperatörler (MGS) ve Falcon Konsantratörü gibi aygıtlar kullanılabilmektedir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi sülfürlü mineral grupları içerisinde bulunan gümüş flotasyon yöntemiyle diğer sülfürlü mineraller ile beraber konsantre edilebilmektedir. Bunun için ksantatlar ve dithiofosfatlar toplayıcı reaktif olarak kullanılabilmektedir. Tek başına gümüş minerali konsantre edilmesi durumunda gerçek anlamda konsantreden bahsedilebilir. Polimetal cevherleşme için elde edilen konsantre yine bir ön konsantre olarak değerlendirilebilir. Bazı durumlarda ana metalin yanında yan ürün olarak gümüş de konsantre edilebilmektedir; kurşun, bakır, çinko ve altın vs. cevherleşmeleri içinde bulunan gümüş buna örnek olarak verilebilir. Bunun dışında cıva amalgam yöntemiyle de gümüş üretimi yapılabilmektedir.

3.2. Hidrometalurjik Yöntemler

Gümüşün nitrik asit (HNO_3), ve kral suyu ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$) gibi asitler içerisinde çözüldüğü bilinmektedir. Özellikle refrakter özellikli (sülfürlü gümüş mineralleri/sülfürlü polimetalik) cevherleşme içerisinde bulunan konsantre edilmiş mineraller için kullanılabilmektedir. Bu tür uygulamalarda çözelti içerisinde bir çok metal de alındığından oldukça karmaşık bir çözelti yapısı oluşabilmektedir. Çeşitli yöntemler ile bu çözeltilerden gümüş eldesi yapılabilmektedir. Ancak hidrometalurjik yöntemler denince düşük tenörlü Ag cevherleri için akla şu an dünyada geçerli olan siyanürleme yöntemleri gelmektedir.

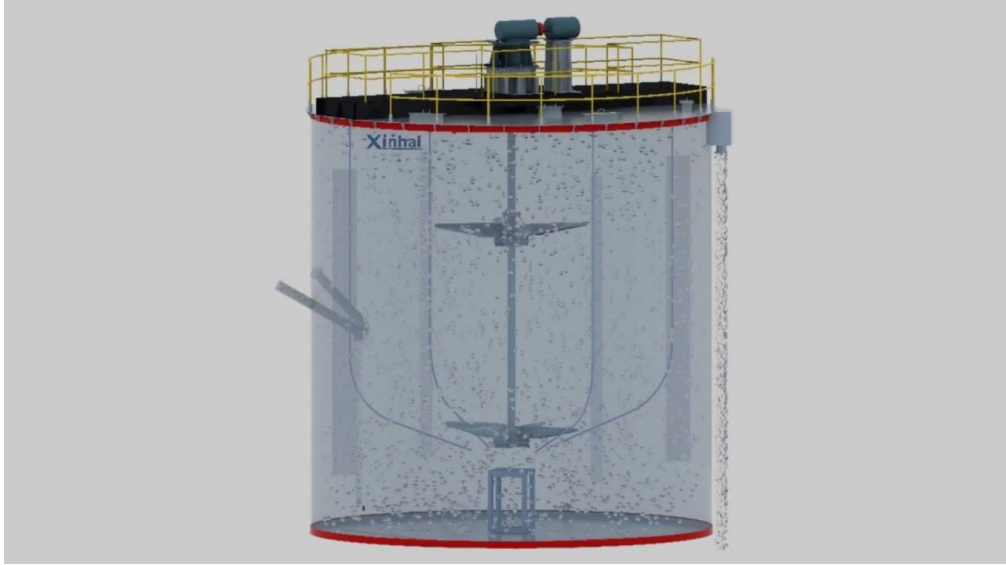
3.2.1. Siyanürleme

Alkali siyanür (CN^-) çözeltisinde düşük tenörlü altın (Au) ve gümüşün (Ag) ekonomik olarak çözündürülmesi işlemleri 100 yıldan fazladır kullanılmaktadır. Siyanür kullanılarak gümüş liçi 1867 yıllarında A.B.D’de gerçekleştirilmiştir. Ancak 1950’li yıllarda süreç içerisine aktif karbonun girişiyle tamamen ekonomik hale gelmiştir. Düşük tenörlü cevherlerden günümüzde üretilen altının yaklaşık %85’i bu yöntemle üretilmekte olup diğer yöntemler civa-amalgam ve gravite yöntemleri olarak sıralanabilir. Liç işlemleri için diğer zenginleştirme yöntemlerinin aksine serbestleşme yerine çözeltiye alınması istenen mineralin/metalin çözelti ile temas edebileceği bir yüzey vermesi yeterlidir.

Çevresel kaygılara rağmen siyanürleme işlemlerinin basitliği, maliyeti, verimliliği ve metastabilitesi nedenleriyle düşük tenörlü cevherler için hala vazgeçilmez bir yöntem olarak tercih edilmektedir. Siyanürleme işlemlerinde sodyum siyanür (NaCN) veya potasyum siyanür (KCN) siyanür iyonu kaynağı olarak kullanılabilir. Ama genellikle daha ucuz olan NaCN tercih edilmektedir (Bhappu, 1990; Fleming, 1992; Marsden ve House, 2006).

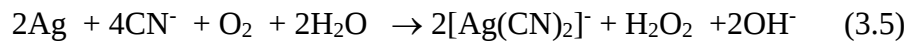
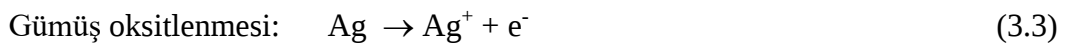
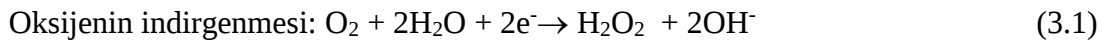
Gümüş, cevher içerisinde cevherleşmeye bağlı olarak çok farklı oranlarda bulunabilmektedir. Bir gümüş cevheri için bu oranlar 5-200 ppm arasında değişebilmektedir. Cevherin ekonomik oranda Ag içermesi dünya gümüş fiyatlarına bağlıdır. Bu nedenle alt sınır piyasa şartlarına göre sürekli değişiklik arz eder. Gümüş cevherlerinde gümüş az oranda bulunabilmesi nedeniyle altın hariç diğer işletilen cevher miktarlarından daha fazla artış oluşturmaktadır.

Siyanürleme işlemleri çeşitli şekillerde yapılabilmektedir. Hidrometalurjik yöntem olarak dünyada genellikle yığın liçi ve tank liçi kullanılmaktadır. Bunun dışında tank liçi, vat liçi, perkolasyon liçi ve nadiren otoklav liçi gibi yöntemler kullanılabilir. Şekil 3.1’de karıştırma liçinin görünümü verilmiştir. Liç işlemleri haftalar hatta aylar alabilmektedir. Liç işlemleri sonunda çözeltideki Ag aktif karbona alınır ve buradan çeşitli yöntemlerle kazanılarak metalik gümüş elde edilir (Jaszczak ve ark., 2017; Akçıl, 2003; Çelik ve ark., 1997).



Şekil 3.1. Karıştırma liçi tank sisteminin şematik görünümü.

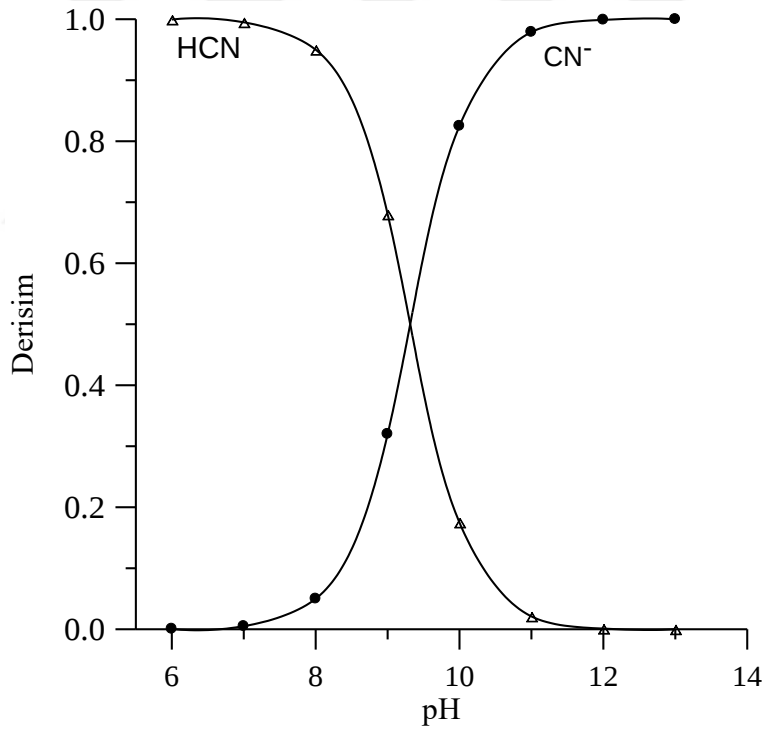
Siyanür dışında çözücü olarak birçok çalışma yapılmış, ama buna rağmen siyanürleme sistemi yüksek ekstraksiyon kapasitesi ve en az masrafla yani ucuz olması nedeniyle halen tercih edilmekte ve kullanılmaktadır. Siyanürün altın ve gümüşle yaptığı kompleks tam olarak bilinse de, oluşan reaksiyonun mekanizması tam olarak anlaşılmamıştır ve daha çok bu reaksiyonların elektro kimyasal doğasına odaklanılmıştır. Bu nedenle çalışmaların çoğu siyanürleme prosesinin reaksiyonu ile ilgilidir. Her hangi bir metalin ekstraksiyonu o metalin oksidasyon durumuna, doğasına ve mineral birleşimine bağlıdır. Siyanürlemede meydana gelen reaksiyonlar oldukça kompleks yapıdadır (Osseo-Asare ve ark., 1984). Altın ve gümüşün oksijen varlığın da meydana gelen reaksiyonu iki şekilde tahmin edilmektedir. Reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Reaksiyonlar basitçe yukarıdaki gibidir. Eşitlik (3.5) ve (3.6) görüleceği üzere çözünme ve kompleks oluşum reaksiyonu iki şekilde ilerlemektedir. Her iki reaksiyonun gerçekleştiği deneysel olarak kanıtlanmıştır. Oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta 1 litre suda 8,2 mg O_2 çözünür. Buradaki O_2 derişimi ise $0,27 \times 10^{-3}$ M olur. Reaksiyona

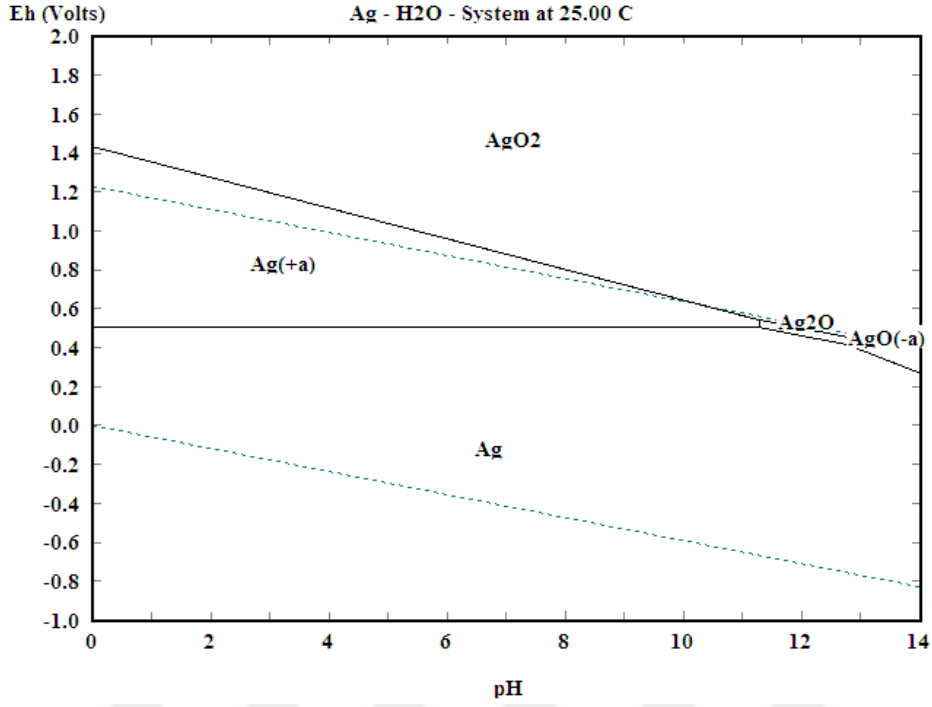
göre siyanür miktarı oksijenin 4 katı bulunmaktadır. Bu nedenle seyreltik siyanür çözeltisi altını çözmek için yeterlidir (Habashi, 1967).

Aşağıdaki grafikten (Şekil 3.2) görüleceği gibi ortam pH'ı düştükçe CN^- iyonları derişimi azalmakta buna karşın ortamdan HCN çıkışı meydana gelmektedir. Her ikisinin derişiminin eşit olduğu ve ortama eklenen CN^- iyonlarının yarısının ortamdaki uzaklaştığı pH değeri yaklaşık 9,3'dür. pH 12-13 aralığında ise ortama verilen CN^- iyonlarının nerdeyse tamamı iyon halindedir. Sistem için gerekli olan CN^- iyonları olduğu için, pH'ın yüksek tutulması gerekliliği vardır. Ama, nötr pH'daki bir suya siyanür eklendiğinde siyanürün hızla hidrolize uğraması nedeniyle pH yükselir. Örneğin, nötr pH'daki suya %0,1 KCN çözeltisi oluşturacak şekilde siyanür eklendiğinde pH değerinin 10,5'e yükseldiği görülür. Bu nedenle siyanür tüketimini ve en önemlisi çok zehirli olan HCN gazının çıkışını engellemek için çözelti hazırlamadan önce kullanılacak suyun pH'ı bir alkali ile yükseltilir.

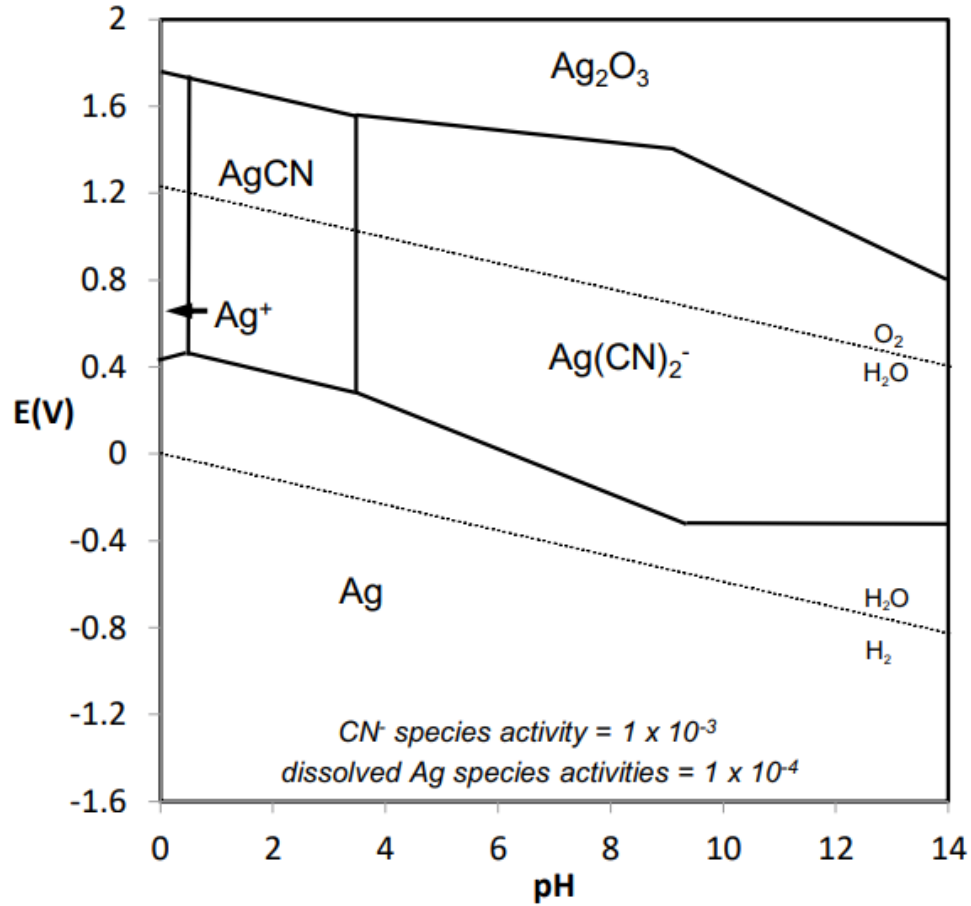


Şekil 3.2. pH'a bağlı CN^- iyonları konsantrasyonunun değişimi (Longsdon ve ark., 1999).

Gümüşün sulu sistemde ($\text{Ag-H}_2\text{O}$ sistemi) ve siyanürlü sistemdeki Pourbaix diagramları (Eh-pH diagramları) Şekil 3.3 ve 3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.3. Ag-H₂O sistemi için Pourbaix diagramı



Şekil 3.4. Siyanür (CN)⁻ iyonları varlığında Ag türlerini gösterir Pourbaix diagramı

Siyanürle ve oksijenin optimum konsantrasyon oranı saf altın üzerinde Habashi tarafından belirlenmiştir (Habashi, 1967). Osseo-Asere ve ark. (1984) termodinamik olarak Habashi tarafından elde edilen sonuçlar Eh - pH diagramları oluşturarak çeşitli siyanür konsantrasyonlarının da gümüş siyanür kompleks bölgelerini belirlemişlerdir. Wadsworth (1989; 1991) saf altın üzerinde siyanürlü ortamda döner disk yöntemi kullanılarak bir kinetik model geliştirmeye çalışmıştır. Araştırmaya göre çözünme olayını kontrol eden mekanizmayı siyanür ve oksijen konsantrasyonuna bağlı difüzyon rejimleri olduğu ve aynı davranışların metalik gümüşde de geçerli olduğunu belirlemişlerdir.

Zhang ve ark. (1997) gümüş sülfür üzerinde gerçekleştirdikleri termodinamik çalışmada bir seri gerçekleşmesi mümkün reaksiyonların meydana gelebileceğini ortaya koymuşlardır. Özellikle gümüş sülfürün siyanürlenmesi Shoemaker ve Dasher (1992) tarafından ortaya konan sonuçlarda reaksiyon sırasında meydana gelen sülfid iyonunu yavaşça tiyosülfat iyonuna dönüştüğü tespit etmişlerdir.

Siyanürleme işlemleri altın ve gümüşün cevherleri ve konsantreleri üzerinde oldukça fazla çalışılmıştır. Bunun yanı sıra bir çok kaynaktan özellikle elektronik atık ve hurdalardan siyanürlemeyle altın ve gümüş kazanımı da çalışılmıştır. Bu çalışmalarda altın daha çok ilgi alanı bulmuş ve yan ürün olarak gelen Ag de çalışılmıştır. (Xue ve Osseo-Asare, 2001). $\text{Ag}(\text{OH})^0$ ve $\text{Ag}(\text{CN})^{0-}$ in gümüş yüzeyinde anodik oksidasyonun gerçekleştirdiğini bildirmişlerdir. Aslında bunlar gümüş kompleksleridir. Aynı çalışmada her iki kompleksin zayıf stabil olduğu bildirilmiştir (Xue ve Osseo – Asare, 1985)

Eh-pH diagramlarında $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ kompleksinin düşük siyanür konsantrasyonlarında baskın olduğu gösterilmiştir. Bu diagrama göre siyanür konsantrasyonu arttıkça $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ kompleksi azalmakta buna karşı $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ konsantrasyonun arttığını görmektedir. Aynı zamanda $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ konsantrasyonunun arttığı tesbit edilmiştir. Yukarıda bahsedilen $\text{Ag}(\text{OH})^0$ komplekslerinin siyanür konsantrasyonu arttıkça neredeyse tamamını ortadan kaybettiği bildirilmiştir.

Xie ve Dreisinger (2009) ferrik siyanürü refrakter özellikli gümüş cevherinin oksidasyonu için kullanılmıştır. Ferrik siyanürün demir iki siyanürü indirgenmesinden açığa çıkan 0,36 V potansiyel değeri ki bu değer alkali ortamdaki oksijenin indirgenmesinden daha küçüktür. Çalışmalarda “ferrik siyanür”, “hava+ferrik siyanür”, “sadece siyanür” ve “hava+siyanür” kullanılarak deneyler yapılmıştır. Deney sonuçları sadece siyanür ve siyanür + hava kullanımına göre ferrik siyanür ve ferrik siyanür + hava çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Gümüş için (buradaki gümüş Ag_2S) çözünmeyi kontrol

eden mekanizmanın difüzyon olduğu ve görünür aktivasyon enerjisinin 7,8 kJ/mol olduğu hesaplanmıştır.

Çilek ve ark. (2020) ultrasonun refrakter gümüş cevherinde ve içinde bulunan nabit gümüşün siyanürlü ortamda çözünmeye olan etkisini incelenmiştir. Çalışmalar sonunda 48 saat sonra toplam gümüşün %67-%90'ını çalışma şartlarına bağlı olarak çözeltiye alınmıştır. Ultrason kullanılmadan aynı şartlarda yapılan çalışmalarda bu oran %63-%80 arasında kalmıştır. Bu çalışmalar göstermiştir ki ultrason gümüş çözülmesinde etkilidir. Hızı kontrol eden mekanizmanın poroz yapıdan çözücülerin difüzyonu olduğu sonucuna varmışlardır. Ancak aktivasyon enerjisini hesaplamamışlardır. Çünkü deneyler sabit sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

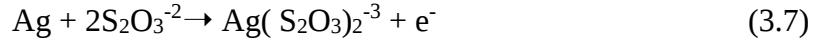
Hiskey ve Sanchez (1990) siyanürlü ortamda gümüş çözünme kinetiğinin matematiksel olarak izah edilmesine çalışmıştır. Çalışmalarda döner disk yöntemi kullanılmış dönüş hızı 300 – 500 dev/dak aralığında gerçekleştirilmiştir. Düşük sodyum siyanür konsantrasyonunda daha iyi çözünme verimi elde edildiği oksijen basıncının artması ile çözünme hızının arttığı tespit edilmiştir. Çözünme hızını kontrol eden mekanizmanın oksijenin gümüş yüzeyinde redüksiyonu olduğu sonucuna varmışlardır.

Liç işlemleri sonunda bir artık kütlesi alınarak atık havuzuna taşınır. Aynı zamanda içerisinde bir miktar siyanür bulunan bir atık su oluşur. Bu su yine bir atık havuzunda toplanır. Aslında sistem çamur halledir. Siyanür yüksek konsantrasyonlarda toprak mikroorganizmalarını öldürür ve rüzgar yoluyla toprağa yayılabilir, sel ve deprem gibi doğal afetlerde atık havuzları zarar görebilir. Bu durumda geniş bir alana yayılım göstererek yeraltı sularını, dere ve gölleri kirletebilir. Bu çamur yüzeyinde atmosferde bulunan karbon dioksit (CO_2) çözündüğü için yüzey asitlenir ve bu alt tabakaya ulaşmadan yüzeyde HCN gazı oluşarak kısmen bozunur. Güneş kaynaklı UV ışınları da etkilidir. Ama hepsi yüzeyde gerçekleşir. Başka bir deyişle çamurun tamamını etkisiz hale getirmek oldukça güçtür. Bunun için bir çok yöntemler denenmiş ancak kısmen siyanür bertarafı sağlanabilmiştir (Eisler ve Wimeyer, 2019).

Çevresel olarak siyanürlemede tek kirletici siyanür değildir. Cevher içerisinde siyanür ile temas eden arsenik, antimon, civa, kurşun, kadmiyum ve krom gibi birçok ağır metal çözünür. Bu çözülmüş metalleri çözelti/çamur içerisinde etkisiz hale getirmek neredeyse imkânsızdır. Bir başka problem ise atık barajlarının yıkılması veya sel baskınlarına uğramasıdır. 1995 yılında Guyana ve Filipinler'de, 1998 yılında Kırgızistan'da, 1999 yılında yine Filipinler'de, 2000 yılında Romanya ve Endonezya'da

bir çok kaza/çevre felaketi meydana gelmiştir (Hiçdönmez, 1997; İpekoğlu ve Mordoğan, 1993).

Siyanürün çevreye karşı olumsuz etkilerinden dolayı bir çok liç yöntemi denenmiştir. Tiyosülfat altının ve gümüşün çözündürülmesinde kullanılabilir. Jeffrey (2001) yaptığı çalışmalarda amonyak - tiyosülfat çözeltilerinde altın ve gümüşün kinetik davranışları incelenmiştir.



Yukarıdaki reaksiyonun standart potansiyeli 0,15 V'dur. Bu yüzden bu reaksiyon çok yavaş ilerler. Reaksiyonu hızlandırmak için çözünmüş oksijen konsantrasyonunu artırmak gerekir (Bard, 1973). Tiyosülfat çalışmalarında elde ettiği sonuçlar göre ilgili karışımlarda gümüş çözülmesi altın çözülmesine göre daha hızlı gerçekleştiği ortaya konmuştur. Reaksiyon hızını kontrol eden mekanizmanın çözünmüş oksijenin metal yüzeyine difüzyonu olduğu belirlenmiştir. Aynı çalışmada çözelti içerisinde bulunan bakır konsantrasyonu artırıldığında reaksiyonun kimyasal olarak kontrol edildiği sonucuna varılmıştır.

Hidrojen peroksit (H_2O_2) bazik ve asidik ortamda ortam potansiyelini yükseltme eğilimindedir. Potansiyelin yüksekliği reaksiyona girenlerin konsantrasyonuna bağlıdır. Bazik ortamda potansiyeli 0,87 V'tur (Eşitlik 3.9). Asidik ortamda ise bu potansiyel oldukça yükselmektedir (Eşitlik 3.10). 1,77 V'luk potansiyel fark hemen hemen bütün metalleri yükseltgeyebilecek bir potansiyeldir.



Sonuç olarak siyanürleme prosesi oldukça basit, kullanışlı ve alternatifsiz kabul edilse de çevre ve canlı sağlığı açısından oldukça risklidir. Çevreye daha duyarlı ve en az siyanürleme prosesi kadar etkili yöntemler geliştirilmesine ihtiyaç vardır. Asetik asit gibi doğal olarak elde edilebilen çevresel belirgin bir etki meydana getirmeyen bir organik asit ile gümüş çözündürülmesi ve elde edilebilecek sonuçların siyanürleme işlemleriyle mukayesesi önem arz etmektedir. Ayrıca bu yüksek lisans tezinin hazırlanması sırasında yapılan literatür araştırmaları sonucu metalik gümüşün veya herhangi bir gümüş cevherinin asetik asit ile liç konusunda bir çalışmaya rastlanmamıştır.

4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

Çalışmalar için bu tez kapsamında granül metalik gümüş kullanılmıştır (Şekil 4.1). Kullanılan gümüşlerin saflığı %99,999 olarak piyasada satılmaktadır. İlgili gümüşten 100 gram temin edilmiştir. Granül gümüş çeşitli eleklerden elenerek fraksiyonlarına ayrılmıştır. Her bir fraksiyon için gümüş granülleri tek tek tartılmış birbirinin aynı veya $\pm 0,002$ g olacak şekilde ayrı ayrı tasnif edilmiştir. Deneyler için en fazla fraksiyonun bulunduğu $0,212 \pm 0,002$ g fraksiyonu seçilmiştir. Her bir deney için bir (1) tane granül gümüş kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan hidrojen peroksit (H_2O_2) Carlo Erba marka %30 saflıkta analitik grade olarak temin edilip deneylerde kullanılmıştır. Yine deneylerde kullanılan asetik asit (CH_3COOH) Carlo Erba marka olup %100 saflıkta glacial asetik asittir.



Şekil 4.1. Deneylerde kullanılan granül gümüş.

4.2. Metod

Deneyler ortam sıcaklığından kaynama sıcaklığına kadar 1 °C hassasiyetinde ayarlanabilen sıcak su banyosunda 1 dm³ hacmindeki beher içerisinde 0,5 dm³ çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karıştırma işlemleri için dönüş hızı 50-1200 rpm aralığında ayarlanabilen mekanik karıştırıcı kullanılmıştır. Karıştırma işlemlerinde kullanılan pervane yüzeyi teflon kaplı olup asit ve bazdan etkilenmemektedir. Gümüşün çözünme oranının tespiti için her deney sonunda gümüş numunesinin ağırlıkları bir hassas terazide tartılarak hesaplanmıştır. Yani deneylere başlamadan önceki granül gümüş tartılmıştır. Deneyler çeşitli zaman aralıklarında durdurulmuş sistemdeki granül gümüş alınmış saf suda yıkanmış, kurulanmış ve tartılmıştır. Deney sonucu ağırlıklar tartılarak aradaki fark ilk ağırlığa bölünerek işlemin verimi hesaplanmıştır. Çalışmalarda, karıştırma hızı, hidrojen peroksit konsantrasyonu, asetik asit konsantrasyonu ve sıcaklığın Ag çözünmesine etkisi incelenmiştir.

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Bulgular

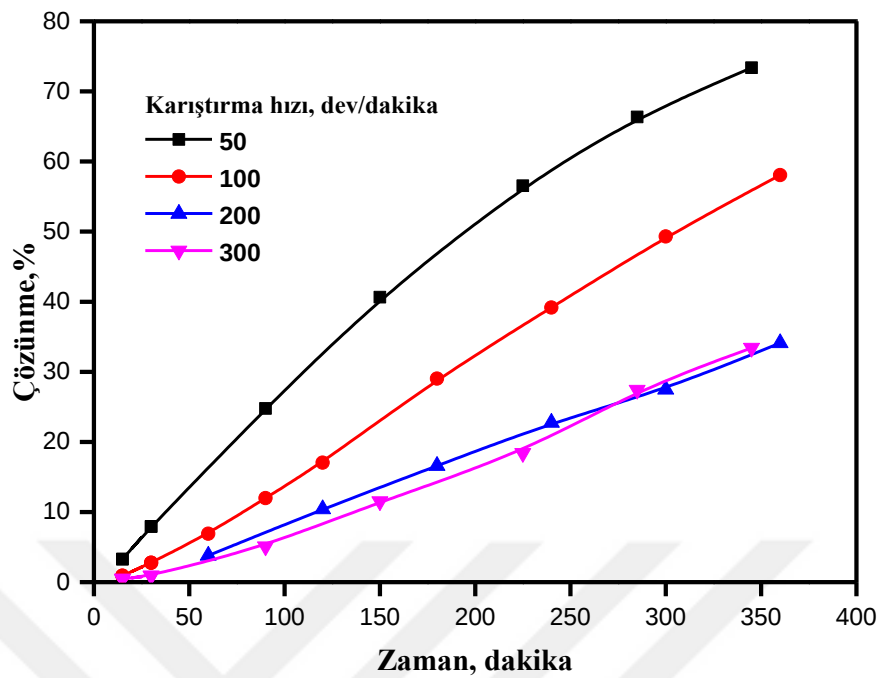
5.1.1. Karıştırma hızının Ag çözünmesine etkisi çalışmaları

Karıştırma hızının gümüşün çözünmesine etkisi çalışmaları 1,0 M asetik asit, 1,0 M H₂O₂ ve 61,5 °C sıcaklığında 50, 100, 200 ve 300 rpm karıştırma hızlarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.1' de verilmiştir.

Çizelge 5.1. Karıştırma hızının Ag çözünmesine etkisi

Çözünme Verimi, %							
Süre, dk.	50 rpm	Süre, dk.	100 rpm	Süre, dk.	200 rpm	Süre, dk.	300 rpm
15	3,27	15	0,92	60	3,791	15	0,46
30	7,94	30	2,76	120	10,43	30	0,92
90	24,77	60	6,91	180	16,59	90	5,07
150	40,65	90	11,98	240	22,75	150	11,52
225	56,54	120	17,05	300	27,49	225	21,66
285	66,36	180	29,03	360	34,12	285	32,26
345	73,36	240	39,17			345	40,55
		300	49,31				
		360	58,06				

Çizelge 5.1'de görüleceği üzere karıştırma hızı arttıkça gümüş çözünme hızı azalmaktadır. Başka bir deyişle gümüş çözünme hızı karıştırma hızından negatif olarak etkilenmektedir. Karıştırma hızını etkisini gösteren grafik Şekil 5.1'de verilmiştir. Buradan görüleceği üzere 300 rpm karıştırma hızı ile 200 rpm karıştırma hızı değerleri birbirine yakındır.



Şekil 5.1. Karıştırma hızının Ag çözünmesine etkisi.

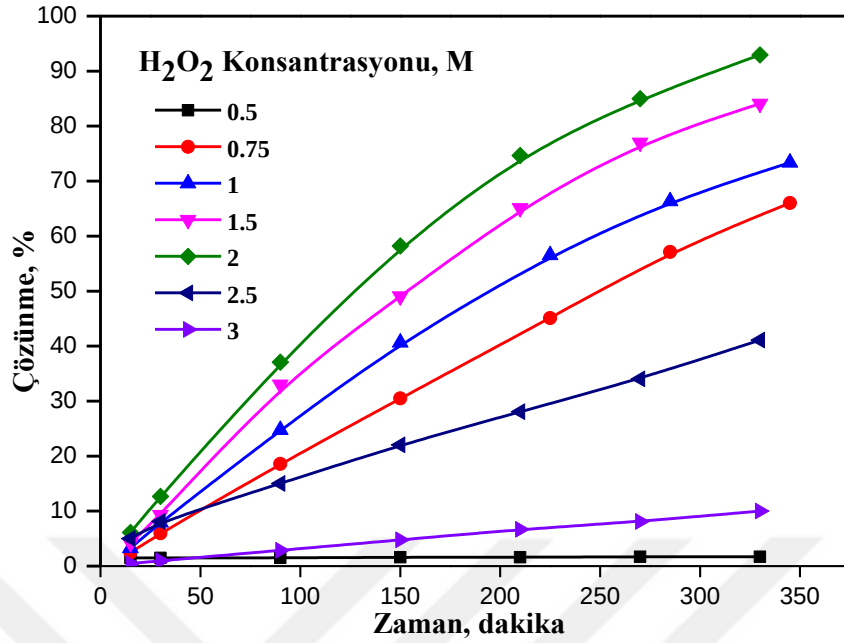
Diğer çalışmalar için karıştırma hızı 50 rpm olarak seçilmiştir.

5.1.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi çalışmaları

Çalışmalar 1,0 M asetik asit konsantrasyonunda, 50 rpm karıştırma hızında ve 61,5 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak hidrojen peroksit konsantrasyonu incelenmiştir. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun gümüş çözünmesine olan etkisi çalışmalarında 0,5, 0,75, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 ve 3,0 M hidrojen peroksit konsantrasyonları kullanılmıştır. Deney sonuçları Çizelge 5.2 ve Şekil 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi.

Çözünme Verimi, %							
Süre, dk.	0,75 M	1,0 M	Süre, dk.	1,5 M	2,0 M	2,5 M	3,0 M
15	2,45	3,27	15	4,19	6,10	5	0,48
30	5,96	7,94	30	9,30	12,68	8,1	0,95
90	18,58	24,77	90	33,02	37,09	15,01	2,86
150	30,49	40,65	150	49,06	58,22	22,05	4,76
225	45,09	56,54	210	65,08	74,65	28,07	6,67
285	57,12	66,36	270	77,01	84,98	34,03	8,10
345	66,03	73,36	330	84,09	92,96	41,09	10,00



Şekil 5.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi.

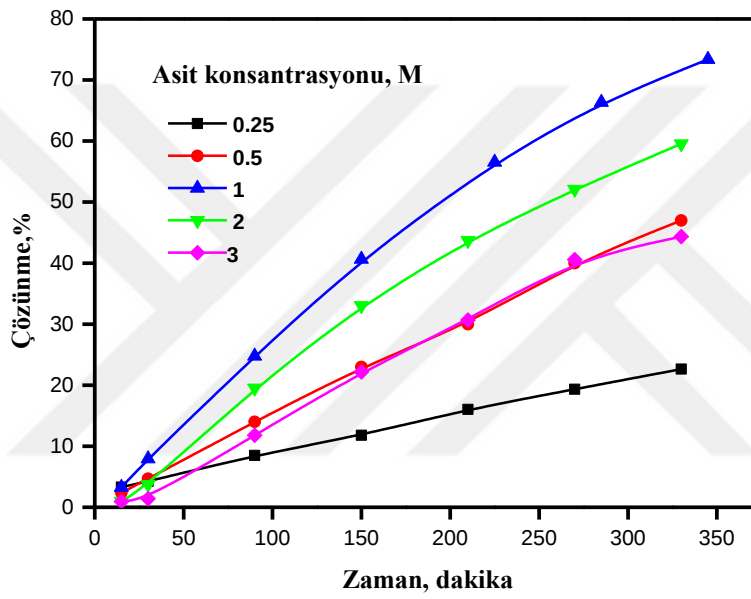
Çizelge 5.2 ve Şekil 5.2’de görüleceği üzere 0,5–2,0 M konsantrasyon aralığında hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça çözünme verimi artmaktadır. 2,0 M’den büyük konsantrasyonlarda ise çözünme verimi düşmektedir. Diğer parametrelerin incelenmesi için 1,0 M H_2O_2 konsantrasyonu seçilmiştir.

5.1.3. Asetik asit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi çalışmaları

Çalışmalar 1,0 M H_2O_2 konsantrasyonunda, 50 rpm karıştırma hızında ve 61,5 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak asetik asit konsantrasyonu incelenmiştir. Asetik asit konsantrasyonunun gümüş çözünmesine olan etkisi çalışmalarında 0.25, 0.5, 1.0, 2.0 ve 3.0 M konsantrasyonları kullanılmıştır. Bu şekilde çözünme verimleri hesaplanarak Çizelge 5.3 ve Şekil 5.3’de sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 5.3. Asetik asit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi.

Süre, dk.	Çözünme Verimi, %				
	0,25 M	0,5 M	1,0 M	2,0 M	3,0 M
15	3,30	2,36	3,27	0,93	0,94
30	4,25	5,66	7,94	3,72	1,42
90	8,49	20,28	24,77	19,53	11,79
150	11,79	33,49	40,65	33,02	22,17
210	16,04	43,40	56,54	43,72	30,66
270	19,34	52,36	66,36	52,09	40,57
330	22,64	56,13	73,36	59,53	44,34

**Şekil 5.3.** Asetik asit konsantrasyonunun Ag çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.3 ve Şekil 5.3’de görüleceği üzere 0,25 – 1,0 M asetik asit konsantrasyonu aralığında Ag çözünme hızı artmaktadır. 1,0 M asetik asit konsantrasyonunun üzerinde çözünme hızı düşmektedir. Sonraki parametrelerin incelenmesi için 0,5 M asetik asit konsantrasyonu kullanılmıştır.

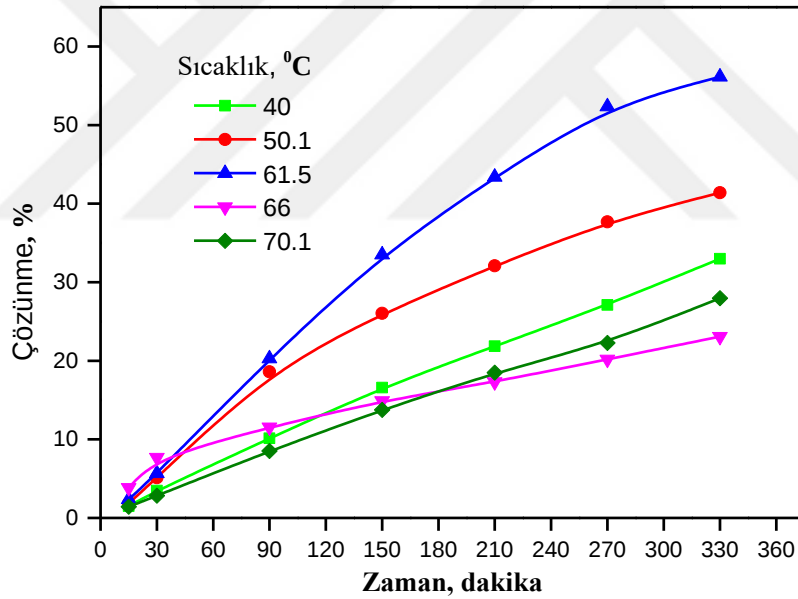
5.1.4. Sıcaklığın Ag çözünmesine etkisi çalışmaları

Çalışmalar 1,0 M H₂O₂, 0,5 M asetik asit konsantrasyonunda ve 50 rpm karıştırma hızında gerçekleştirilmiştir. Değişken olarak sıcaklık incelenmiştir. Sıcaklığın Ag çözünmesine olan etkisi çalışmalarında 40, 50.1, 61.5, 66, 70.1 °C sıcaklıklar

kullanılmıştır. Bu şekilde çözünme verimleri hesaplanarak Çizelge 5.4 ve Şekil 5.4’de sonuçlar verilmiştir.

Çizelge 5.4. Sıcaklığın Ag çözünmesine etkisi.

Süre, dk.	Çözünme Verimi, (%)				
	40 °C	51,1 °C	61,5 °C	66 °C	70,1 °C
15	1,51	1,86	2,36	3,85	1,42
30	3,49	5,12	5,67	7,69	2,84
90	10,13	18,61	20,28	11,54	8,53
150	16,58	26,05	33,49	14,90	13,74
210	21,86	32,09	43,40	17,31	18,48
270	27,11	37,67	52,39	20,19	22,28
330	37,99	41,40	56,13	23,08	27,96



Şekil 5.4. Sıcaklığın Ag çözünmesine etkisi.

Çizelge 5.4 ve Şekil 5.4’de görüleceği üzere 40 – 61,5 °C sıcaklık aralığında gümüş çözünme verimi artmakta ve bu sıcaklığın üzerinde değerlerde gümüş çözünme verimlerinde bariz bir azalma görülmektedir. 61,5 °C sıcaklıktan sonra hidrojen peroksit hızlıca dekompoze olmakta, yüksek miktarda gözle görülür oksijen çıkışına neden olmaktadır. Bu nedenle hidrojen peroksitin etkisinde azalma meydana gelmektedir. Düşen hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağlı olarak çözünme hızı yavaşlamaktadır.

5.2. Kinetik Analiz

Burada çeşitli literatürlerde de verilen çeşitli kinetik modeller kullanılmıştır. Bu amaçla kullanılan kinetik modeller çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için:

$$1 - (1 - X)^{1/3} = kt$$

Çözünme işleminin sabit kalınlıktaki ürün tabakasından difüzyonu ile kontrol edildiği durum için :

$$1 - \frac{2}{3}X - (1 - X)^{2/3} = k_d t$$

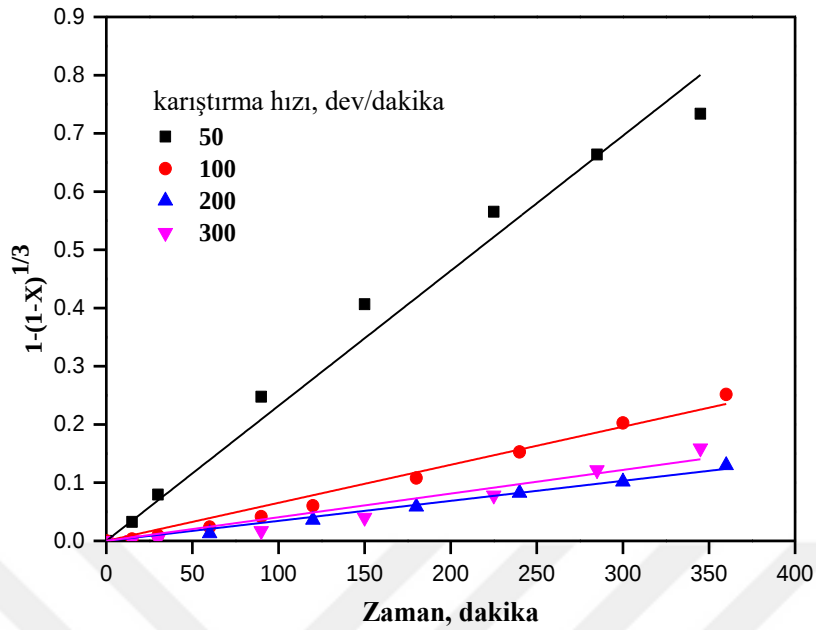
Çözünme işleminin sıvı filmi difüzyonu ile kontrol edildiği durum için :

$$1 - (1 - X)^{2/3} = k_f t$$

eşitlikleri kullanılmıştır. Yukarıdaki eşitliklerde verilen "X" Ag çözünmesinin herhangi bir andaki verimi olup çözünme veriminin yüze bölünmesi ile elde edilir. Yukarıdaki eşitliklerde verilen "t" dakika olarak çözünme süresini "k" ise hız sabiti (görünür hız sabiti) olup dakika⁻¹ olarak ifade edilir. Yukarıda verilen eşitlikler çözünme zamanına göre bir grafiğe alınması sonucu regrasyon katsayısı yüksek bir doğru vermesi istenir. Doğrunun korelasyon kat sayısı 1'e ne kadar yakın ise çözünme mekanizmasını kontrol eden çözünme sisteminin ilgili model olma ihtimalinin yüksek olduğu kabul edilir.

5.2.1. Karıştırma hızı

Karıştırma hızının etkisi çalışmalarında elde edilen veriler gümüş çözünmesini kontrol eden modelin belirlemesi amacı ile yukarıda verilen kinetik modeller zamana göre çizilmiştir. Çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için çizilen grafik Şekil 5.5'de verilmiştir. Regrasyon kat sayıları ve hız sabitleri Çizelge 5.5'de verilmiştir. Çizelge 5.5'in incelenmesinden de anlaşılacağı üzere en iyi korelasyonun kimyasal olarak çözünmenin kontrol edildiği "1-(1-X)^{1/3}" modelinde olduğu görülmektedir.



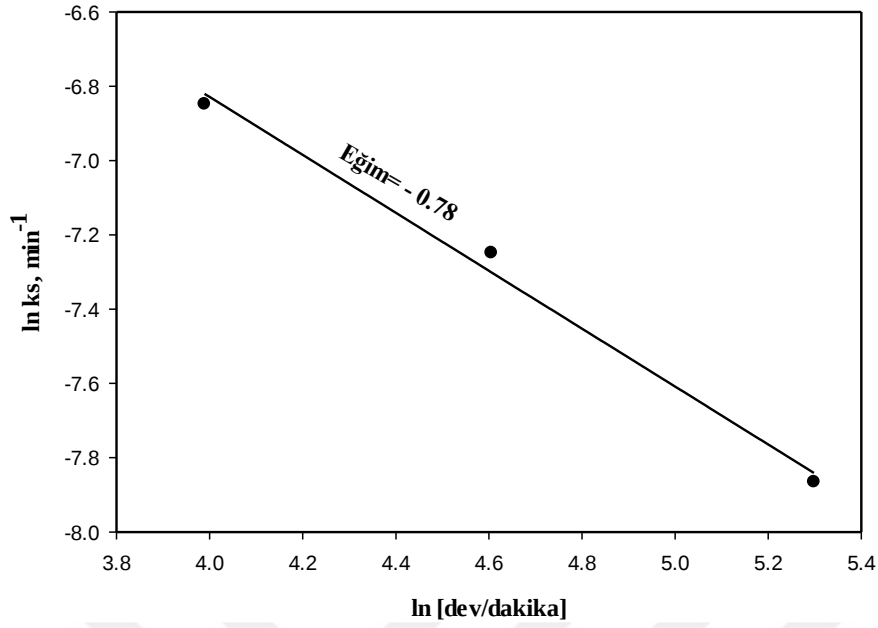
Şekil 5.5. Karıştırma hızının etkisi: Zamana göre $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği

Çizelge 5.5. Çeşitli çözünme modellerinin karıştırma hızı verilerine uygulanması sonucu elde edilen hız sabitleri ve regresyon katsayıları

Karıştırma hızı (rpm)	$1-(1-X)^{1/3}$		$1-(2/3)X-(1-X)^{2/3}$		$1-(1-X)^{2/3}$	
	R^2	Görünür hız sabiti (k)	R^2	1000xGörünür hız sabiti (k)	R^2	Görünür hız sabiti (k)
50	0,999	0,001065788	0,967	0,2968278945	0,997	0,0014459021
100	0,992	0,000729387	0,912	0,1467312261	0,996	0,0010264050
200	0,998	0,0003837078	0,940	0,0497147662	0,9980	0,0005547687
300	0,963	0,0004777457	0,838	0,0629717655	0,970	0,0006897966

Çizelge 5.5'den görüleceği üzere en iyi korelasyon yukarıda belirtildiği gibi kimyasal çözünme modelinde görülmektedir. Diğer modellerin korelasyon katsayıları ise 1'den uzak olduğu görülmektedir. Bu nedenle çözünme işlemini gümüş yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun kontrol ettiği sonucuna varılmıştır.

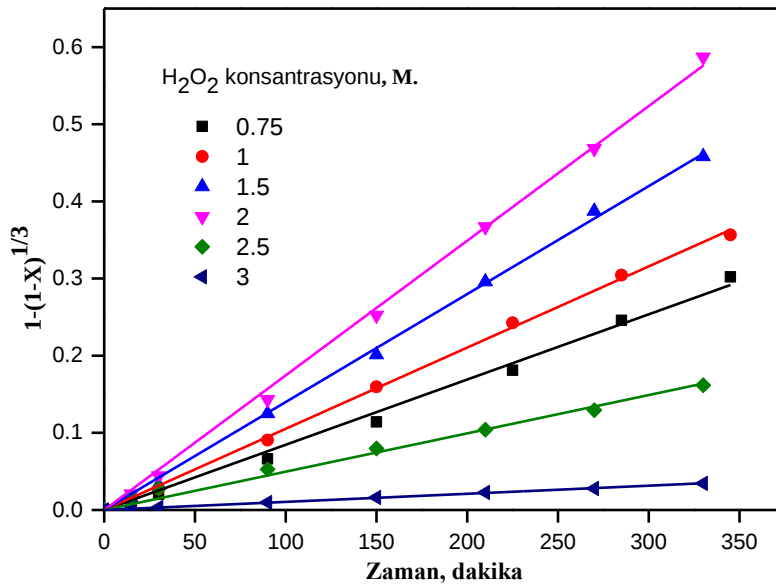
Görünür hız sabitlerinden hareketle çözünme hızının karıştırma hızına bağımlılığı belirlenebilir. Bu amaçla $\ln(k \cdot \text{hızı}) - \ln k$ grafiği çizilmiştir. Şekil 5.6'da $\ln(k \cdot \text{hızı}) - \ln k$ grafiği verilmiştir. Grafikten görüleceği üzere çözünme hızının karıştırma hızına bağımlılığı $-0,78$ olduğu görülmektedir. Yani $\text{hız} = (\text{karıştırma hızı})^{-0,78}$ olarak ifade edilebilir.



Şekil 5.6. Karıştırma hızının gümüş çözünme hızına bağımlılığı: $\ln[k]-\ln[\text{karıştırma hızı}]$ grafiği

5.2.2. Hidrojen peroksit konsantrasyonu

Hidrojen peroksit konsantrasyonunun Ag çözünmesine olan etkisi çalışmalarından elde edilen veriler çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için zamana bağlı olarak grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 5.7'de verilmiş



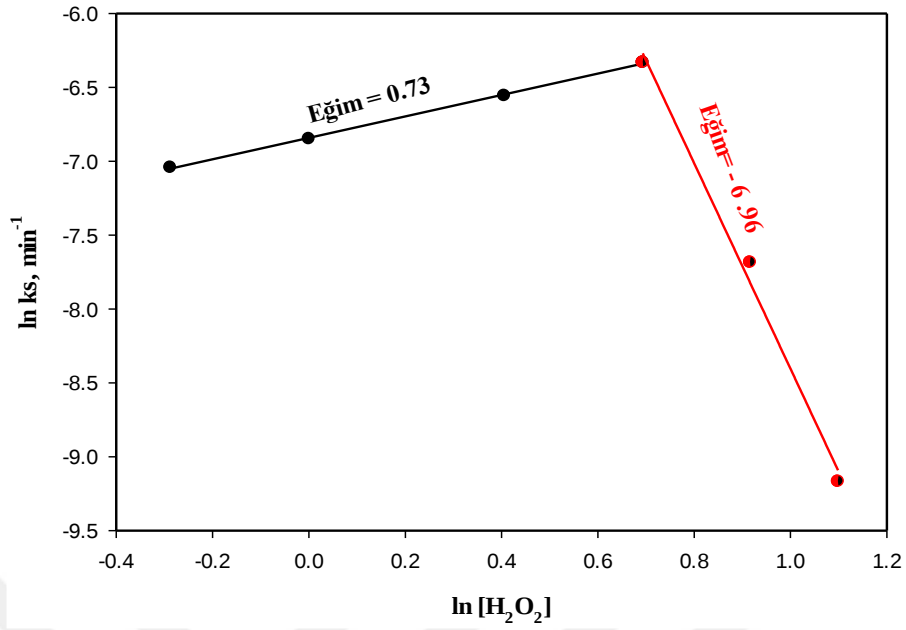
Şekil 5.7. Hidrojen peroksit konsantrasyonu: Zamana göre $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği

Bu grafikten görüleceği üzere 0,75 M – 2,0 M aralığında hız sabiti "k" değeri H_2O_2 konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. 2,0 M hidrojen peroksit konsantrasyonundan daha büyük konsantrasyonlarda hız sabitleri değerleri düşmektedir. Bunun nedeni olarak önceki bölümlerde verilen Eh-pH diyagramlarından görüleceği üzere yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonunda gümüş yüzeyinde bir oksidasyon tabakası oluştuğu ve bu nedenle çözünme hızının yavaşladığı sonucuna varılmıştır. 3,0 M hidrojen peroksit konsantrasyonunun incelendiği deneylerden 345 dakika sonrası geriye kalan granül gümüş incelenmiş ve yüzeyinde metalik gümüşün çözelti ile teması engelleyen bir Ag_2O tabakasının oluştuğu görülmüştür. Deneylerde kullanılan granül gümüş ile oksidasyona uğramış gümüşün fotoğrafı Şekil 5.8'de verilmiştir.



Şekil 5.8. 3.0 M H_2O_2 konsantrasyonunda yapılan deney sonucu elde edilen oksidasyona uğramış gümüş.

Gümüş çözünmesinin hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağımlılığını belirlemek amacıyla Şekil 5.7'den elde edilen görünür hız sabitleri kullanılarak grafiği çizilmiştir. $\ln[H_2O_2]$ - $\ln(k)$ grafiği Şekil 5.9'da verilmiştir.

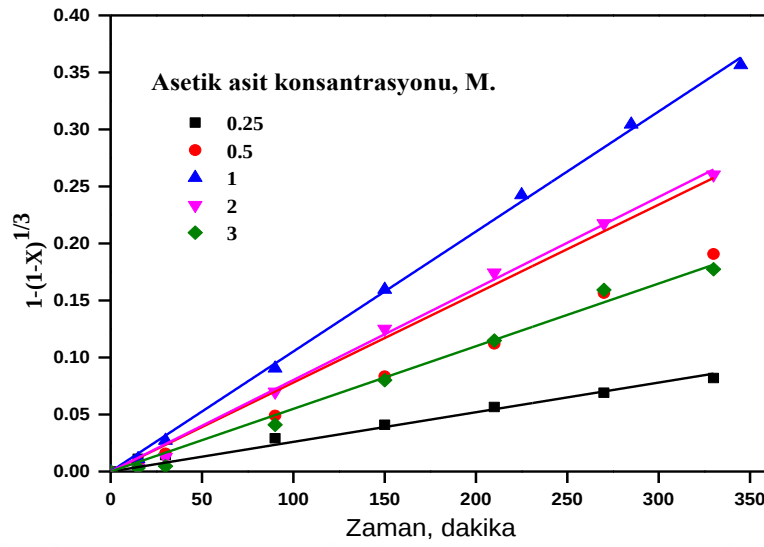


Şekil 5.9. Hidrojen peroksitin etkisi: $\ln[H_2O_2]$ - $\ln(k)$ grafiği

Şekil 5.9'un incelenmesinden görüleceği üzere 0,75–2,0 M H_2O_2 konsantrasyonları aralığında çözünme hızının hidrojen peroksit'e bağımlılığı $[H_2O_2]^{0,73}$ olarak verilebilir. 2,0–3,0 M aralığında çözünme hızı bariz bir şekilde hızla azalmaktadır. Şekil 5.9'un incelenmesinden görüleceği üzere 2,0–3,0 M aralığında çözünme hızının hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağımlılığı $[H_2O_2]^{-6,96}$ olarak verilebilir.

5.2.3. Asetik asit konsantrasyonu

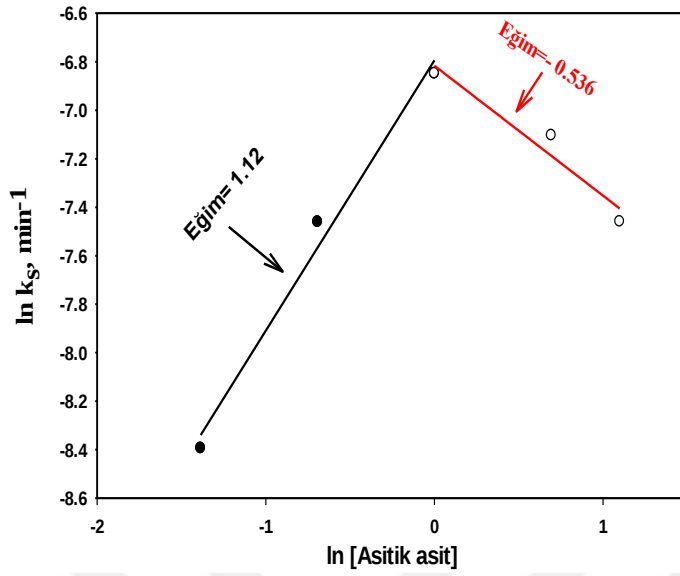
Asetik asit konsantrasyonunun gümüş çözünmesine etkisi çalışmalarından elde edilen veriler çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için zamana bağlı olarak grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10. Asetik asit konsantrasyonu: Zamana göre $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği

Şekil 5.10'dan görüleceği üzere 0,25 M–1,0 M aralığında hız sabiti "k" değeri asetik asit konsantrasyonu arttıkça artmaktadır. 1,0 M asetik asit konsantrasyonundan daha büyük konsantrasyonlarda hız sabiti değerleri düşmektedir. Yüksek hidrojen peroksit konsantrasyonlarında olduğu gibi ortamın potansiyeli artan hidrojen iyonu konsantrasyonu nedeniyle artmakta ve granül gümüş yüzeyinde bir oksidasyon tabakasının oluşmasına neden olmaktadır. Bu nedenle 1,0 M asetik asit konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyonlarda çözünme hızı düşmektedir.

Gümüş çözünmesinin asetik asit konsantrasyonuna bağımlılığını belirlemek amacıyla Şekil 5.11'den elde edilen görünür hız sabitleri kullanılarak grafiğe geçirilmiştir. $\ln[\text{asetik asit}]-\ln(k)$ grafiği Şekil 5.11'de verilmiştir.

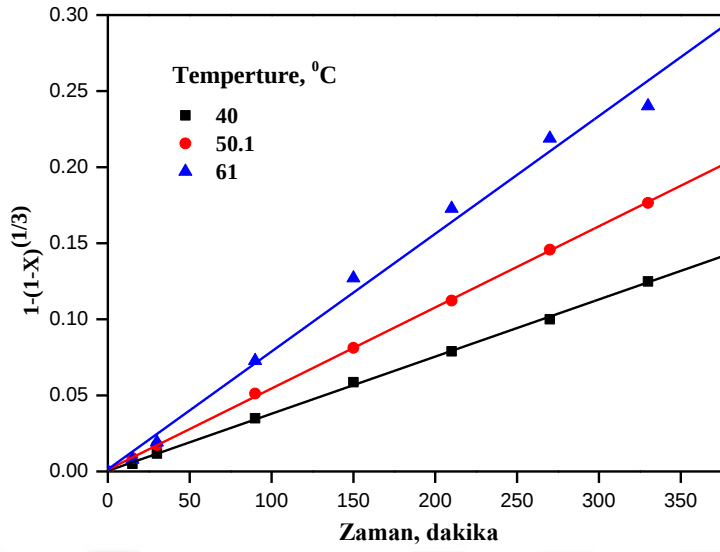


Şekil 5.11. Asetik asit konsantrasyonunun etkisi: $\ln[\text{asetik asit}]-\ln(k)$ grafiği

Şekil 5.11'in incelenmesinden görüleceği üzere 0,25 M–1,0 M asetik asit konsantrasyonları aralığında çözünme hızının asetik asite bağımlılığı $[\text{asetik asit}]^{1.12}$ olarak verilebilir. 1,0 M – 3,0 M aralığında çözünme hızı belirgin bir şekilde düşmektedir. 1,0 M–3,0 M asetik asit konsantrasyonu aralığında çözünme hızının asetik asit konsantrasyonuna bağımlılığı $[\text{asetik asit}]^{-0.536}$ olarak verilebilir.

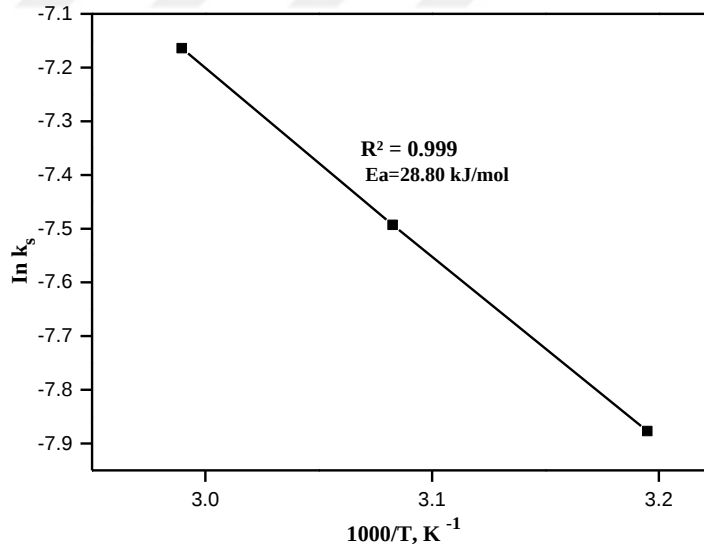
5.2.4. Sıcaklığın etkisi

Sıcaklığın Ag çözünmesine olan etkisi çalışmalarından elde edilen veriler çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği durum için zamana bağlı olarak grafiği çizilmiştir. Elde edilen grafik Şekil 5.12'de verilmiştir.



Şekil 5.12. Sıcaklığın Etkisi: Zamana göre $1-(1-X)^{1/3}$ grafiği

Şekil 5.12'den elde edilen "k" değerlerinden hareketle Arrhenius grafiği çizilebilir. Bu grafikten hareketle aktivasyon enerjisi hesaplanabilir. Şekil 5.13'de Arrhenius grafiği verilmiştir.



Şekil 5.13. Arrhenius grafiği

40-61,5 °C aralığında hesaplanan aktivasyon enerjisi (E_a) 28,80 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu değer çözünmenin kimyasal olarak kontrol edildiği sistemler için uygun olduğu görülmektedir. Deitz ve Halpern, (1953) 37 mM NaCN çözeltisinde, 34 kPa kısmi oksijen basıncında ve 24-100 °C aralığında gümüş çözünmesinin difüzyon ile

kontrol edildiğini bildirmişlerdir. Bu sıcaklık aralığında aktivasyon enerjisini 10 kJ/mol olarak hesaplamışlardır. Salinas - Rodriguez ve ark. (2016) sodyum tiyosülfat çözeltisinde oksijen basıncının tiyosülfat konsantrasyonunun ve sıcaklığın gümüş çözünmesine olan etkisini araştırmışlardır. 15 - 55 °C sıcaklık aralığında elde edilen aktivasyon enerjisinin 1,91 kJ/mol olarak hesapladıklarını bildirmişlerdir.

Çeşitli araştırmacılar gümüş alaşımları üzerinde yaptıkları kinetik çalışmalarda 33,95 kJ/mol ve 68,87 kJ/mol olarak aktivasyon enerjilerini hesaplamışlardır. Bu çalışmalar nitrik asit (HNO_3) çözeltisinde gerçekleştirilmiştir. (Sadrnezhaad ve Mozammel, 2006). Xiao ve ark (2019) gümüşün alkali sodyum tiyosülfat - potasyum ferriksiyanat ortamında çözünme kinetiğini incelemişler ve çözünme hızını kontrol eden mekanizmanın difüzyon olduğunu bildirmişlerdir. Aynı araştırmacılar aktivasyon enerjini 17,96 kJ/mol olarak hesaplamışlardır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Granül gümüşün hidrojen peroksit ortamda asetik asit ile beraber çözündürülmesi çalışmalarında aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

i) Gümüş çözünme verimleri karıştırma hızı arttıkça zamana göre azalmaktadır. 200 rpm üzerindeki karıştırma hızlarında gümüş çözünme verimlerinde 200 rpm'e göre fazla bir artışın olmadığını gözlemlenmiştir. Çözünme hızının karıştırma hızına bağımlılığı " $\text{Karıştırma hızı}^{-0.78}$ " olarak tespit edilmiştir. Karıştırma hızı arttıkça hidrojen peroksit bozulmasının arttığı düşünülmektedir.

ii) Gümüş yüzeyinde hidrojen peroksit meydana gelen elektrokimyasal potansiyele bağlı olarak çözündüğü tespit edilmiştir. Bu reaksiyon en yavaş basamağı oluşturmaktadır. Küçülen çekirdek modellerinin uygulandığı çözünme verimlerinden hareketle gümüşün yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal reaksiyonun çözünme hızını kontrol ettiği tespit edilmiştir.

iii) Çalışmalarda elektrokimyasal potansiyeli gümüşü çözecek kadar yüksek tutmak amacıyla hidrojen peroksit kullanılmıştır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça gümüş çözünme verimlerinde kayda değer artışlar gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarda verilmesi de 0,5 M hidrojen peroksit konsantrasyonunda hiçbir çözünme olmamıştır. Bu konsantrasyondan yüksek değerlerde çözünme başlamış 2,0 M hidrojen peroksit konsantrasyonuna kadar çözünme hızlarında artışlar gözlemlenmiştir. 2,0 M hidrojen peroksit konsantrasyonundan daha yüksek değerlerde ise çözünme hızı çok hızlı bir şekilde azalmaktadır. 0,75 M – 2,0 M hidrojen peroksit konsantrasyon aralığı verilebilir. 2,0 M – 3,0 M aralığında çözünme hızının hidrojen peroksit konsantrasyonuna bağımlılığı $[\text{hidrojen peroksit}]^{-6,96}$ olarak verilebilir. Hidrojen peroksit konsantrasyonunun asetik asit konsantrasyonu ile beraber çalıştığı ortam potansiyelini güçlü bir şekilde etkilemesinden dolayı gümüş yüzeyinde bir oksidasyon tabakasının oluştuğu tesbit edilmiştir. Bu tabakanın pasivasyona neden olmasından dolayı gümüş çözünme hızı hızla yavaşlamaktadır. Yani hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça gümüş yüzeyindeki oksidasyon tabakasının kalınlığı artmaktadır. Böylelikle hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça çözünme hızı güçlü bir şekilde azalmaktadır.

iv) Asetik asit konsantrasyonu arttıkça gümüş çözünme verimleri artmaktadır. 0,25 M – 1,0 M asetik asit konsantrasyonu aralığında gümüş çözünme hızları artmaktadır.

1,0 M asetik asit konsantrasyonunun üzerindeki değerlerde gümüş çözünme hızlarında belirgin bir azalma görülmektedir.

0,5 M – 1,0 M asetik asit konsantrasyonu aralığında çözünme hızının asetik asit konsantrasyonuna bağımlılığı [asetik asit]^{1.12} olarak tespit edilmiştir. 1,0 M – 3,0 M asetik asit konsantrasyonu aralığında çözünmenin asetik asit bağımlılığı [asetik asit]^{-0.536} olarak tespit edilmiştir. 1,0 M asetik asit konsantrasyonunun üzerindeki konsantrasyon değerlerinde gümüş çözünmesinin hızının azalması tıpkı hidrojen peroksit konsantrasyonu çalışmalarında olduğu gibi ortam potansiyelinin artmasına ve buna bağlı olarak gümüş yüzeyinde bir oksidasyon tabakasının oluşmasına bağlanabilir.

v) Sıcaklık arttıkça gümüş çözünme verimleri de zamana göre artmaktadır. Ancak bu artış 61,5 °C sıcaklığa kadar gözlemlenmiştir. Bu sıcaklığın üzerindeki değerlerde çalışmalarda kullanılan hidrojen peroksit hızlı bir şekilde bozunmuş ve dolayısıyla ortamda bulunan hidrojen peroksit konsantrasyonu hızla düşmüştür. Bu nedenle bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklarda çözünme hızlarında belirgin bir düşüş gözlenmiştir. 40-61,5 °C sıcaklık aralığı için Arrhenius eğrisi çizilmiş ve 28,80 kJ/mol aktivasyon enerjisi hesaplanmıştır. Bu değer çözünmenin gümüş yüzeyinde meydana gelen kimyasal reaksiyonla kontrol edildiği şartlar için uygun bir değerdir.

6.2. Öneriler

i) Deneyler bir metalik gümüş diski üzerinde döner disk metodu kullanılarak yapılabilir.

ii) Asetik asit dışında gümüşün çözünebilir bileşikler oluşturduğu diğer organik asitlerle aynı şartlarla deneyler yapıp sonuçlar kıyaslanabilir.

iii) Yükseltgen olarak hidrojen peroksit yerine Fe⁺³ iyonları kullanılarak çözünme davranışları hidrojen peroksit ile kıyaslanabilir.

iv) (NO₃)⁻ nitrat iyonlarının etkisinde gümüş çözünme davranışları belirlenerek bu tez çalışmasında elde edilen sonuçlarla kıyaslanabilir.

v) Refrakter gümüş cevherlerinde bu tez kapsamında kullanılan şartlar denenerek uygun çözünme modelleri geliştirilebilir ve bu şekilde siyanürleme yöntemlerine alternatif çalışma şartları oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

- Akcil, A. (2003). Turkish gold mining and monitoring in Ovacik gold-silver mine. Tailings and Mine Waste'03, 2003c, pp. 37-40, Colorado, USA.
- Atasoy, S. (1981). Bizans ve Osmanlı Devrinde Madenler. Sanat Tarihi Yıllığı, Sayı II, sy. 31 36. 12 14, 2021 tarihinde <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/405954> adresinden alındı
- Bard, A.J., Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, Marcel Dekker, NewYork, 1973.
- Bhappu, R. B., 1990, "Hydrometallurgical processing of precious metal ores," Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 6, pp. 67–80.
- Chen, J. Y., Deng, T. Zhu, G. C., Zhao, J., (1996), Leaching and recovery of gold in thiosulfate based system—a research summary at ICM, Transactions of the Indian Institute of Metals, vol.49, pp. 841–849.
- Çelik, H., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü. (1997). Siyanürlü Altın Üretim Tesisi Atıklarını Arıtma Yöntemleri, Madencilik, cilt 36, Ankara.
- Çilek, E. C., Çiftçi, H., Karagöz, S. G., Tuzci, G., 2020. Extraction of silver from a refractory silver ore by sono-cyanidation, Ultrasonics – Sonochemistry, vol. 63 104965
- Çolak, H. I. (2017). Türkiye Altın-Gümüş Envanteri (Cilt Envanter Serisi 206). Ankara: MTA Genel Müdürlüğü.
- Dave (2015). 101 Uses of Silver in Everyday Life. 08 27, 2021 tarihinde Silver Coins web sayfası: <https://www.silvercoins.com/uses-of-silver/> adresinden alındı
- Deitz, G.A., Halpern, J., 1953. Reaction of silver with aqueous solutions of cyanide and oxygen. Jom 5, 1109-1116. doi:<https://doi.org/10.1007/BF03397596>
- Eisler, R., Wiemeyer, S.N. (2019). Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımının Bitkilere Ve Hayvanlara Zararları Ve Buna Bağlı Su Sorunları, Çeviri, Ekoloji Kolektifi Derneği, Ankara.

- Fleming, C. A., 1992, "Hydrometallurgy of precious metals recovery," Hydrometallurgy, 30, pp. 127–162.
- Garside, M., (2021). Silver reserves worldwide (2010-2020). 16.08.2021 tarihinde Statista web sayfası: <https://www.statista.com/statistics/1114842/global-silver-reserves/> adresinden alındı.
- Gzar, H.A., Abdul-Hameed, A.S., Al-Taie, A., 2014. Extraction of lead, cadmium and nickel from contaminated soil using acetic acid. *Open journal of soil science* 4, 207-214. doi:<https://doi.org/10.4236/ojss.2014.46023>.
- Habashi, F., 1967. Kinetics and Mechanism of Gold and Silver Dissolution in Cyanide Solution. Bulletin 59, State of Montana Bureau of Mines and Geology, pp. 1–42
- Hiçdönmez, Ş. (1997). Altın üretiminde siyanürleme ve çevre sorunları, Çevre ve Mühendis Dergisi, Sayı 13. Ankara.
- Hiskey, J. B., Sanchez, V. M., (1990). Mechanistic and kinetic aspects of silver dissolution in cyanide solutions, J. App. Electrochem. Vol. 20, pp.479–487.
- İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H. (1993). Altın Üretim Tesislerindeki Siyanürün Türleri, Toksik Etkileri ve Atık Barajındaki Davranışı "The Forms, Toxicity and Behaviour of Cyanide in Gold Cyanidation and Tailing Dams", Madencilik, Cilt 32 Sayı 1. Ankara.
- Jaszczak, E., Polkowska, Z., Narkowicz, S., Namiesnik, J. (2017). Cyanides in the environment-analysis-problems and challenges. *Environmental Science and Pollution Research International*, vol. 24, pp. 15929–15948.
- Jeffrey, M.I., 2001. Kinetic aspects of gold and silver leaching in ammonia–thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy* 60, 7-16. doi:[https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00151-1](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00151-1)
- Kargioğlu, A. (2013). Altundan Sonra Gelen Element: Gümüş. 25.11.2021 tarihinde <https://www.yaklasansaat.com/dunyamiz/dunya/gumus.asp> adresinden alındı

- King, H. M. (2021). *Silver The soft, white, native metallic element with a diversity of uses*. 09.09.2021 tarihinde Geoscience News and Information Geology.com web sayfası: <https://geology.com/minerals/silver.shtml> adresinden alındı.
- Laugharne, A. (2020). *Silver's Important Role In Solar Power*. London,: The Silver Institute. 26.11.2021 tarihinde https://www.silverinstitute.org/wp-content/uploads/2020/06/SilverSolarPower_CRU2020.pdf adresinden alındı.
- Longsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T., 1999. The management of cyanide in gold extraction. International Council on Metals and the Environment.
- Marsden, J. O., and House, C. I., 2006, The Chemistry of Gold Extraction, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), Littleton, Colorado.
- Newman, P. (2021, January). *Silver's Growing Role In The Automotive Industry*. 08 26, 2021 tarihinde The Silver Institute web sayfası: https://www.silverinstitute.org/wpcontent/uploads/2021/01/SilverAutomotive_MmktTR2021.pdf adresinden alındı.
- Osseo-Asare, K. Xue, T. Ciminelli, V.S.T. (1984). Solution chemistry of cyanide leaching systems, in: V. Kudryk, D.A. Corrigan, W.W. Lang _Eds., Precious Metals: Mining, Extraction and Processing, Metallurgical Society of AIME, pp. 173–197.
- Pistilli, M. (2021b, 07 14). *Top Silver Producing Countries*. 08 11, 2021 tarihinde INN Investing News Network web sayfası: <https://investingnews.com/daily/resource-investing/precious-metals-investing/silver-investing/top-silver-producing-countries/> adresinden alındı.
- Sadrnezhaad, S.K.A.E., Mozammel, M., 2006. Kinetics of silver dissolution in nitric acid from Ag-Au₀. 04-Cu₀. 10 and Ag-Cu₀. 23 scraps. *Journal of Materials Science and Technology* 22, 696-700.
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Rivera-Landero, I., Cerecedo-Saenz, E., Reyes-Valderrama, M.I., Correa-Cruz, M., Rubio-Mihi, D., 2016. Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. *Hydrometallurgy* 160, 6-11. doi:<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.001>

- Shoemaker, R.S., Dasher, J. Recovery of Gold and Silver from Ores. In: Precious Metals Inst. Seminar on Refining of Precious Metals., Skytop, Pa, 669. 21r23 _082., _1980
- The Silver Institute. (2021a). Silver in Industry. 26.08.2021 tarihinde The Silver Institute web sayfası: <https://www.silverinstitute.org/silver-in-industry/> adresinden alındı
- The Silver Institute. (2021b). Silver Mining in History. 19.08.2021 tarihinde The Silver Institute web sayfası: <https://www.silverinstitute.org/silver-mining-history/> adresinden alındı.
- Xiao, L., Han, P.-w., Wang, Y.-l., Fu, G.-y., Sun, Z., Ye, S.-f., 2019. Silver dissolution in a novel leaching system: Reaction kinetics study. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials* 26, 168- 177. doi:<https://doi.org/10.1007/s12613-019-1721-0>
- Xie, F., Dreisinger, D. B., 2009. Use of ferricyanide for gold and silver cyanidation, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 19, pp. 714-718
- Xue, T., Osseo-Asare, K., 1985. Heterogeneous Equilibria in the Au–CN–H₂O and Ag–CN–H₂O systems. *Metall. Trans.* 16B, 455–463.
- Xue, T., Osseo-Asare, K., 2001. Anodic behaviour of gold, silver, and gold–silver alloys in aqueous cyanide solutions. In: Young, C.A., Twidwell, L.G., Anderson, C.G. (Eds.), *In Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*. TMS, Warrendale, pp. 563–576.
- Wadsworth, M.E., 1989. Precious metals industries and the role of cyanide, in: A.E. Torma, I.H. Gundiler _Eds., *Precious and Rare Metal Technologies*, Elsevier, Amsterdam, pp. 3–15.
- Wadsworth, M.E. Rate processes in the leaching of gold and other metals forming stable complexes, in: N.J. Themelis, P.F. Doby _Eds., *Proceedings of the H.H. Kellogg International Symposium-Quantitative Description of Metal Extraction Processes*, The Minerals, Metals and Materials Society, 1991, pp.197–216.

Yiğit, E. (2001). *Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Metal Madenler Alt Komisyonu Değerli Metaller Çalışma Grubu Raporu*. Ankara. 09 22, 2021 tarihinde https://www.sbb.gov.tr/wpcontent/uploads/2018/11/08_Madencilik_MetalMadenler_DeginliMetaller.pdf adresinden alındı.

Zhang, Y. Fang, Z. Muhammed, M. On the solution chemistry of cyanidation of gold and silver bearing sulphide ores. A critical evaluation of thermodynamic calculations, *Hydrometallurgy* 46 _1997. 251–269.

