



Derleme / Review

TİYOSÜLFAT LIÇİ: YÜKLÜ LIÇ ÇÖZELTİLERİNDEN ALTIN KAZANIMI VE ENDÜSTRİYEL UYGULAMALAR – BÖLÜM II

THIOSULPHATE LEACHING: RECOVERY OF GOLD FROM PREGNANT LEACH SOLUTIONS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS – PART II

Fırat Ahlatcı^{a,*}, Ersin Y. Yazıcı^{a,**}, Oktay Celep^{a,***}, Hacı Deveci^{a,****}

^a Hydromet B&PM Araştırma Grubu, Cevher ve Kömür Hazırlama Anabilim Dalı, Maden Müh. Böl., Karadeniz Teknik Üniversitesi, TRABZON

Geliş Tarihi / Received : 24 Mayıs / May 2017

Kabul Tarihi / Accepted : 25 Temmuz / July 2017

Anahtar Sözcükler:

Tiyosülfat,
Yüklü liç çözeltisi,
Altın/gümüş,
Çözelti saflaştırma ve
metal kazanımı.

ÖZ

Düşük çevresel etki, yüksek seçicilik ve hızlı liç kinetiği gibi avantajlara sahip olmasının yanı sıra tiyosülfat liç; belirli refrakter cevherlerden altın kazanımında da yüksek performans göstermektedir. Ancak, tiyosülfat liçinin ticarileşmemesinin önündeki önemli engellerin başında karmaşık liç kimyası ve çözelti saflaştırma/metal kazanımı aşamasında yüksek etkinlikte uygun bir yöntem geliştirilememiş olması gelmektedir. Bu çalışmada, yüklü tiyosülfat çözeltilerinden altın kazanımı için önerilen mevcut yöntemler ve bu yöntemlerin avantaj/dezavantajları irdelenmiştir. Sülfür tuzlarıyla çöktürme ve sementasyon yöntemlerinin uygulandığı pilot ölçekli tesislerin akım şemaları uygulama koşulları ile beraber sunulmuştur. Tiyosülfat liçinin (liç içinde reçine (iyon değişimi) + elektro-kazanım) ticari/endüstriyel ilk ve tek uygulaması olan ve 2015 yılında Barrick Gold şirketi tarafından refrakter bir altın cevheri için geliştirilen prosesin özellikleri akım şeması ile birlikte açıklanmıştır. Prosesteki önemli teknik zorlukların başında reçineden metallerin sıyırma işlemi gelmektedir. Tiyosülfat liçinin endüstriyel olarak yaygınlaşabilmesi için daha etkin ve ekonomik çözelti saflaştırma/metal kazanımı tekniklerinin geliştirilmesi önem arz etmektedir.

ABSTRACT

Keywords:
Thiosulphate,
Pregnant leach solution,
Gold/silver,
Solution purification and
metal recovery.

Thiosulphate leaching offers several advantages over cyanidation such as low toxicity, high selectivity and fast leaching kinetics as well as it provides high extraction performance for gold in certain refractory ores. However, the main obstacles for commercialisation of thiosulphate leaching are its complex leach chemistry and lack of a highly efficient and reliable method for solution purification and metal recovery stage. In this study, a state-of-the art review of proposed methods for recovery of gold from pregnant thiosulphate solutions and their advantages/disadvantages is presented. Flowsheets of the pilot scale plants with conditions for practical application are presented in which the methods of precipitation with sulphide salts and cementation are employed for gold recovery from leach solutions. In addition, the features and flowsheet of the first and unique commercial/industrial application of thiosulphate leaching process (resin in leach (ion exchange) + electro-winning) developed by Barrick Gold Co. and commissioned in 2015, are given. One of the main technical challenges encountered in the process is at the stage of resin elution. Development of more efficient and economic techniques for solution purification/metal recovery is of practical importance for widespread industrial utilisation of thiosulphate leaching.

* Sorumlu yazar: firatahlatci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-4751-4725>

** eyazici@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0002-8711-0784>

*** ocelep@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0001-9024-4196>

**** hdeveci@ktu.edu.tr • <https://orcid.org/0000-0003-4105-0912>

GİRİŞ

Birçok teknik ve ekonomik avantajlarından dolayı Dünya'da altın üretiminde en yaygın olarak uygulanan yöntem siyanür liçidir (Marsden ve House, 2006; Akçil vd., 2007; Eugene ve Mujumdar, 2009; Xu vd., 2015). Ancak, özellikle son yıllarda siyanürün çevreye ve insan sağlığına olan olumsuz etkilerinden dolayı siyanür kullanımına kısıtlama ve yasaklar getirilmektedir (Avrupa Birliği, 2013; Euromines, 2015; DST, 2014; E&MJ, 2012). Bu nedenle altın üretiminde teknik ve ekonomik açılardan siyanür liçi ile yarışabilen uygun alternatif yöntemlere ihtiyaç duyulmaktadır. Altın kazanımında siyanüre alternatif birçok reaktif test edilmiştir (Aylmore, 2005, 2016). Bu reaktifler arasında tiyosülfat, daha düşük toksik etkisi, hızlı liç kinetiği ve siyanür liçinin etkin olmadığı bazı refrakter altın cevherlerinde (karbonlu ve/veya bakırlı cevherler gibi) yüksek performans göstermesinden dolayı önemli teknik avantajlara sahiptir (Aylmore ve Muir, 2001; Marsden ve House, 2006; Zhang ve Senanayake, 2016). Tiyosülfat liçi ilk kez 19. yy'da Von Patera Prosesi ile uygulanmış ve günümüze kadar laboratuvar/pilot ölçekte test edilmiştir (Aylmore, 2016; Arima vd., 2002; Fleming vd., 2001; Fujita vd., 2003; Meng vd., 2013). Birçok araştırmacı farklı özellikteki cevherlerden altın/gümüş kazanımında tiyosülfat liçini test etmiş ve parametrelerin (reaktif konsantrasyonları ve organik/inorganik katkı maddeleri) liç performansı üzerindeki etkilerini incelemiştir (Aylmore ve Muir, 2001; Aazami vd., 2014; Molleman ve Dreisinger, 2002; Senanayake, 2004; Zhang ve Senanayake, 2016). Bugüne kadar farklı şirketler tarafından laboratuvar/pilot/demonstrasyon çapta farklı tiyosülfat liçi prosesleri geliştirilmiştir (Aylmore, 2016). İlk endüstriyel tiyosülfat liçi prosesi (liç içinde reçine (RIL) + iyon değişimi) Barrick Gold (2015b, 2016) tarafından uygulanmaya başlamıştır. Tiyosülfat liçinin günümüze kadar endüstriyel ölçekte uygulama şansı bulamamasındaki en önemli nedenlerden birisi olarak yüklü çözeltilerin saflaştırılması ve altın kazanımı için teknik ve ekonomik açıdan uygun, etkin bir yöntemin geliştirilememesi gösterilmektedir (Dai vd., 2013).

Bu çalışmada, yüklü tiyosülfat çözeltilerinden metal kazanımı ve çözelti saflaştırma amacıyla önerilen yöntemler tartışılmıştır. Yöntemlerin birbirlerine göre üstünlükleri ve olumsuz yönleri karşılaştırılmıştır. Ayrıca, laboratuvar, pilot ve endüstriyel ölçekte geliştirilen farklı tiyosülfat liçi prosesleri akım şemaları ile birlikte sunulmuştur.

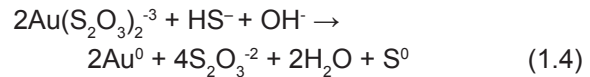
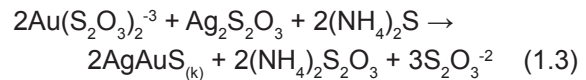
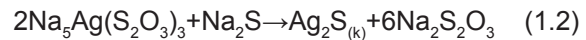
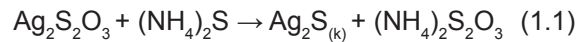
Proseslerin teknik özellikleri ve uygulama koşulları da açıklanmıştır.

1. ÇÖZELTİ SAFLAŞTIRMA VE METAL

KAZANIMI YÖNTEMLERİ

1.1. Sülfür Tuzları ile Çöktürme

Bu yöntemde sülfür kaynağı olarak CaS, Na₂S, NaHS, (NH₄)₂S ve Na₂S gibi sülfür tuzları kullanılabilir. Ortam pH'sına bağlı olarak sülfür H₂S(g) (<pH 9,5), HS⁻ (pH 9-15) ve S⁻² (yüksek alkali koşullarda) halinde baskın olarak bulunmaktadır (Gupta ve Mukherjee, 1990; Lewis, 2010). Tiyosülfat liçi koşullarında bisülfid iyonu (HS⁻) halinde bulunan sülfür, çözeltideki altın/gümüş (ve diğer metaller) ile çözünürlüğü düşük bileşikler oluşturabilmektedir (Eşitlik 1.1-1.3). Sülfür ile çöktürme yönteminde reaksiyon hızı ve tanelerin çökme hızı yüksektir. Yöntemin uygulanmasında <pH 9,5 koşullarında zararlı H₂S gazı açığa çıkacağından sülfür ilavesinin kontrollü bir şekilde yapılması gerekmektedir (Lewis, 2010). Diğer bir dezavantajı da gümüş sülfür çökeleklerinin ince yapısından dolayı filtrasyonun zor olmasıdır (Lewis, 2010; Xia, 2008). Elde edilen çökelek doğrudan eritme işlemine tabi tutulabilir. Çözeltide gümüş olmadığına altının altın-sülfür halinde çöktüğü ancak gümüş varlığında ise gümüş ile beraber bileşik oluşturduğu öne sürülmektedir (O'Malley, 2002). Altın, indirgeyici ortamda metalik olarak da çökelebilir (Eşitlik 1.4). West-Sells ve Hackl (2005) yaptığı çalışmada, tiyosülfat çözeltisine amonyum sülfür ((NH₄)₂S) ilavesi ile altının çöktürülmesini araştırmış ve altının çökelekte sadece metalik halde bulunduğunu XRD analizi ile doğrulamıştır.



Sülfür tuzları ile çöktürme yöntemi, tiyosülfat liçinin ilk uygulaması olan Von Patera prosesinde tiyosülfat çözeltisinden gümüşün kazanılması amacıyla kullanılmıştır (O'Malley, 2002; Xia, 2008; Zhang ve Senanayake, 2016). Literatürde farklı araştırmacılar (Ahlatcı vd., 2016; Lucheva vd., 2015) amonyaklı tiyosülfat liçi çözeltilerinden altın/gümüş kazanımını araştırmışlardır. Lucheva vd. (2015), çinko kekinin amonyaklı tiyosülfat

liçi sonrası elde edilen yüklü liç çözeltisinden (26 mg/L Ag, 70 mg/L Cu, 4,65 g/L Zn, 0,64 g/L Pb ve 1,81 g/L Fe), Na₂S ile uygun koşullarda (ΣMetal:S oranı ≤0,74) gümüşün ve çinkonun tamamını çöktürmüştür. Yeni bir çalışmada, Ahlatcı vd. (2016) piritik bir altın/gümüş cevherlerinin amonyaklı tiyosülfat liçinden (0,1 M S₂O₃, 1,5 M NH₃, pH 9,5-10) elde ettiği yüklü liç çözeltisinden (9,5 mg/L Au, 2,24 mg/L Ag, 269 mg/L Cu, 636 mg/L Zn) altın ve gümüşün Na₂S (2,0-24,2 mM) ile kazanımını araştırmışlardır. Test edilen en yüksek Na₂S konsantrasyonunda (24,2 mM) gümüşün tamamının, altının ise %35'inin kazanılabileceğini göstermişlerdir. Aynı koşullarda bakırın %83,7, çinkonun ise %36,6'sının çöktüğünü bildirmişlerdir.

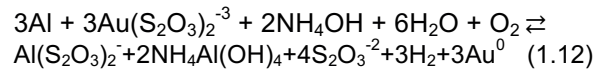
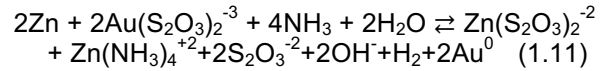
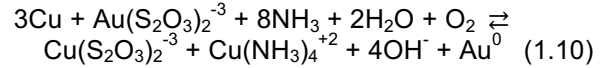
1.2. Metal Tozları ile Çöktürme (Sementasyon)

Sementasyon işleminde, çözeltide bulunan metale göre daha aktif (yükseltgenmeye daha yatkın; aktif) bir metal toz/granül halinde eklenir. Çözeltideki metal (örn. Au/Ag) indirgenerek metal tozunun yüzeyine metalik halde çöker ve aynı zamanda daha aktif olan metal de çözünür (yükseltgenir) (Gupta ve Mukherjee, 1990). Altının sementasyon ile kazanımında, indirgenme potansiyelleri altından düşük (yükseltgenmeye daha yatkın) olan bakır, demir, çinko ve alüminyum tozları (Eşitlik 1.5-1.9) kullanılabilir (Eşitlik 1.10-1.12) (Arima vd., 2002 ve 2004; Gámez ve de la Torre, 2015; Guerra, 1997; Hiskey ve Lee, 2003; Karavasteva, 2010; Navarro vd., 2004; Wan vd., 1994).



Sementasyon yönteminin en önemli dezavantajı aktif metalin çözünmesi nedeniyle çözeltinin safsızlık içeriğinin artmasıdır. Tiyosülfat liçinde ba-

kır katalizör olarak rol aldığı için sementasyon işleminde metalik bakır kullanılması avantaj olabilir. Metal tozlarının yüzeyinde oluşan oksit tabakası sementasyon etkinliğini azalttığı için asitle muamele edildikten sonra kullanılmalıdır (O'Malley, 2002; Wan vd., 1994). Alüminyum diğer metallerle göre en düşük indirgenme potansiyeline sahip olmasına rağmen tiyosülfat ortamındaki düşük çözünürlüğünden dolayı sementasyon etkinliği düşüktür (Karavasteva, 2010; O'Malley, 2002). Karavasteva (2010), amonyaklı tiyosülfat çözeltilerinden altının Mg, Zn, Al, Fe ve Cu ile sementasyonunu karşılaştırmış ve alüminyumun en düşük sementasyon hızına ve çözünme oranına sahip olduğunu belirlemiştir (Çizelge 1). Bu araştırmacılar, sementasyon hızı en yüksek metalin bakır olmasına rağmen metal sarfiyatları da göz önüne alındığında sementasyon için en uygun metalin çinko olduğunu belirtmiştir (Çizelge 1). Tiyosülfat çözeltilerinden altının bakır, çinko ve alüminyum ile sementasyon tepkimeleri Eşitlik 1.10-1.12'de gösterilmiştir. Görüldüğü gibi (Eşitlik 1.10-1.12) 1 mol altını çöktürmek için 3 mol Cu ve 1 mol Zn/Al gerekmektedir (Arima vd., 2002).



Berezowsky ve Sefton (1979) yüklü tiyosülfat liçi çözeltisinden (2,20 mg/L Au, 36,8 mg/L Ag ve 6,76 g/L Cu, pH 10,2) Au/Ag kazanımı için çinko tozu (2-10 g/L Zn) ile sementasyon yöntemini doğrudan ve ön işlem (SO₂ ile indirgeme) sonrası test etmiştir. Doğrudan sementasyon uygulandığında yüksek Zn ilavesiyle (≥6 g/L) yüksek metal kazanımları (<%98 Au, %94,8 Ag ve %99,9 Cu) elde edilmiştir. Bununla beraber, SO₂ ile indirgeme (pH 8) sonrası sementasyon uygulandığında düşük

Çizelge 1. Amonyaklı tiyosülfat liç çözeltilerinden altının sementasyonu (0,4 M (NH₄)₂S₂O₃; 1 M NH₄OH; 24 mg/L Au; 30°C; pH 9,5-9,7; metal tane boyutu: -100+50 µm) (Karavasteva, 2010)

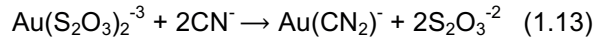
Bulgular	Metaller				
	Cu	Zn	Mg	Fe	Al
Sementasyon Hızı (10 ³ , dk ⁻¹)	3,30	2,92	2,19	1,03	0,10
Çözünme Oranı (%)	30,3	22,4	18,6	10,2	0,3
Metal sarfiyatı (mol metal/mol Au)	50,0	36,6	31,7	22,2	3,8

Zn ilavesinde (2 g/L) bile yüksek Au (>%98) ve Ag (%94,8) kazanımları elde edilmiştir (%49 Cu). Bu durum, çözeltide büyük oranda kuprik (Cu(II)) halinde bulunan bakırın kuprus (Cu(I)) formuna indirgenmesi ve kuprusun ($E_{\text{Cu(I)/Cu}} = +0,52 \text{ V}$) kuprike ($E_{\text{Cu(II)/Cu}} = +0,34 \text{ V}$) göre daha yüksek indirgenme potansiyeline bağlı olarak bakırın sementasyonunun engellenmesine (ve Zn tüketiminin azalmasına) bağlanmıştır (Berezowsky ve Sefton, 1979). Navarro vd. (2004) amonyaklı tiyosülfat çözeltilerinden altının çinko ile sementasyonunda tiyosülfat, Cu(II) ve Zn(II) konsantrasyonlarının artışının sementasyonu olumsuz etkilediğini, pH, sıcaklık ve amonyak konsantrasyonundaki artışın ise altın kazanımını arttırdığını göstermişlerdir.

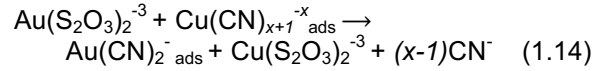
Potansiyel metaller arasında sadece bakır, pilot ölçekte yığın liçi çözeltilerinden altının sementasyonunda kullanılmıştır (Dunne vd., 2009; Wan ve LeVier, 2003). Bakırın tercih edilmesinin önemli bir nedeni, liç sisteminde katalizör olarak kullanıldığı için çözeltinin bakır dışında bir metal ile kirlenmesini önlemektedir. Ancak, yüksek miktarda bakır kullanımı proses ekonomisi ve liç verimine olumsuz yönde etki etmektedir. Yüksek bakır konsantrasyonu tiyosülfatın bozunmasını/tüketimini artırmakta ve boş çözeltinin liç aşamasında tekrar kullanımını sınırlamaktadır (Arima vd., 2002).

1.3. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbonun farklı altın-ligand komplekslerini adsorpsiyon eğilimi $\text{AuCl}_4^- > \text{Au}(\text{CN})_2^- > \text{Au}(\text{S-CN})_2^- > \text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)]_2^- > \text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ şeklinde sıralanmaktadır (Marsden ve House, 2006). Altın-tiyosülfat kompleksinin aktif karbona adsorpsiyon eğilimi çok düşük olduğu için bu yöntem, tiyosülfat çözeltilerinden doğrudan altın kazanımı için uygun değildir. Abbruzzese vd. (1995) yüksek tiyosülfat çözeltisinden altının aktif karbon ile adsorpsiyonunu araştırmış ve çok yüksek karbon miktarında (60 g/L) yüksek altın kazanımına (%95 Au, 6 saat) ulaşabilmiştir. Gámez ve de la Torre (2015) tiyosülfat çözeltilerinden aktif karbon ile altın adsorpsiyonunun sınırlı (%40 Au) olduğunu bulmuşlardır. Altın-siyanür kompleksinin kararlılığı ($\text{Au}(\text{CN})_2^-$; $\log K=39,3$) altın-tiyosülfat'a ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$; $\log K=24-28$) göre daha yüksek olduğu için (Marsden ve House, 2006; Zhang ve Senanayake, 2016) tiyosülfat çözeltisine siyanür ilave edilerek altının siyanür kompleksleri halinde (Eşitlik 1.13) aktif karbona etkin bir şekilde adsorpsiyonu sağlanabilmektedir (Yen ve Liu, 2014).

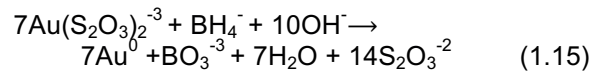


Yükü tiyosülfat liçi çözeltilerinden altının kazanımında siyanür ilave ederek kolon içinde karbon (CIC) yöntemi uygulanabilir. Ancak, bu yöntemin, tiyosülfatın geleneksel siyanür liçine alternatif olarak kullanılabilmesi için karbonlu maddeler içeren cevherler (preg-robbing) için uygulanması mümkün değildir (O'Malley, 2002). Aktif karbon adsorpsiyonunun tiyosülfat çözeltilerinde uygulanabilirliğini arttırmaya yönelik çalışmalarda (Parker vd., 2008; Young vd., 2008), bakır-siyanür adsorbe edilmiş aktif karbonlar ile daha yüksek altın kazanımlarına ulaşılabileceği bulunmuştur (Eşitlik 1.14).



1.4. İndirgeyici Çöktürme

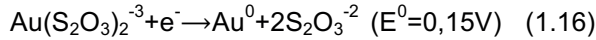
Bu yöntemin temel prensibi, tiyosülfat çözeltisine uygun indirgeyici bir reaktif ilave edilerek altının metalik halde çöktürülmesine dayanmaktadır. Tiyosülfat çözeltilerinden altın ve gümüşün indirgenmesi için ditiyonat (Juárez-López vd., 2017), sodyum (NaBH_4) veya potasyum (KBH_4) borhidrür kullanılabilir (Awadalla ve Ritcey, 1993; Groves ve Blackman, 1995). Altının tiyosülfat çözeltilerinden borhidrür ile metalik hale indirgenmesi Eşitlik 1.15 ile ifade edilmektedir (O'Malley, 2002). Awadalla ve Ritcey (1993) tiyosülfat, tiyosiyanat ve tiyosülfat çözeltilerinden altının NaBH_4 ile çöktürülmesini çalışmış ve tiyosülfat çözeltilerinden çöktürme için en uygun pH'nın 6 olduğunu belirlemiştir. Yöntemin önemli dezavantajı çözeltide bulunan demir(II), kobalt, nikel ve özellikle bakır gibi safsızlıkların da çökmesi ve altın kazanımını ve çökeleğin saflığını olumsuz yönde etkilemesidir. Çinkonun altının çökmesine bir etkisi olmadığı belirlenmiştir (Awadalla ve Ritcey, 1993). Tiyosülfat çözeltilerinden altını indirgemek için hidrojen gazı da (300-363 psi, 95°C) test edilmiştir (Deschenes ve Ritcey, 1990). Fakat bu işlem için kullanılan basınç reaktörlerinin maliyeti yüksektir. Çöktürme işleminde katalizör olarak nikel veya platin kullanılması gerekmektedir (Deschenes ve Ritcey, 1990).



1.5. Elektro-kazanım

Elektro-kazanım yöntemi geleneksel olarak siyanür liçi ve adsorpsiyon sonrası yüklü aktif karbon-

ların sıyırma çözeltilerinden (tipik 100-1000 mg/L Au) altın kazanımında kullanılmaktadır (Habashi, 1999; Marsden ve House, 2006; Yannopoulos, 1991). Bu yöntem tiyosülfat liçi ve takip eden çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamalarından sonra yüklü çözeltiden altın kazanımında da kullanılabilir. Elektro-kazanım ile tiyosülfat çözeltilerinden altın kazanımı (Eşitlik 1.16), siyanür çözeltilerine göre daha hızlı gerçekleşmektedir (Abbruzzese vd., 1995; O'Malley, 2002). Yöntem, altın içeriği yüksek ve safsızlık içeriği düşük çözeltilerde daha iyi performans göstermektedir (Aylmore ve Muir, 2001). Yüklü tiyosülfat çözeltisindeki bakır katotta indirgenerek safsızlığı artırmakta ve altın kazanma verimini düşürmektedir (Andrew vd., 2003). Gümüş de altınla beraber katotta toplanmaktadır ($E^0(\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{-3}/\text{Ag}^0)=0,01 \text{ V}$) (Abbruzzese vd., 1995; O'Malley, 2002). Ayrıca tiyosülfatın anot-katot reaksiyonları sonucunda bozunması, akım verimini etkilemektedir (Aylmore ve Muir, 2001). Anotta tiyosülfatın oksitlenmesi ile oluşan ve çözeltide biriken tetratiyonatın yeniden tiyosülfata dönüştürülmesi gerekmektedir (Aylmore, 2016). Elektro-kazanım işlemi boyunca tiyosülfat sülfüre (S^{2-}) indirgenebilir ve altının sülfür bileşiği halinde katot yüzeyinde çökmesine neden olabilir (Aylmore, 2016; Dai vd., 2013; Gámez ve de la Torre, 2015).



Gámez ve de la Torre (2015) amonyaklı tiyosülfat liçi çözeltisinden elektroliz yönteminde (0,4 V, 1 saat) sodyum sülfür (0,1 M Na_2SO_3) ilavesinin altın-sülfür bileşiği oluşumunu engellediğini ancak altın kazanımını %28'den %25'e düşürdüğünü bulmuşlardır. Bu araştırmacılar, düşük altın kazanımlarını (%25-28), anot ve katotta meydana gelen yan reaksiyonlara bağlamışlardır. Abbruzzese vd. (1995) yüklü tiyosülfat çözeltisinden (15,8 mg/L Au ve 0,8 g/L Cu) %99 verimle altını katotta kazanmışlardır. Jeffrey vd. (2010) altın-tiyosülfat yüklü reçinenin sıyırma aşamasını takiben bu çözeltiden (317 mg/L Au, 7,32 mg/L Cu) altını %99,95 verimle katotta kazanmıştır. Altın ile beraber bakırın da büyük oranda (%98,6) katotta toplandığı belirlenmiştir (Jeffrey vd., 2010).

1.6. Solvent Ekstraksiyon

Solvent ekstraksiyon yöntemi ile yüklü tiyosülfat çözeltisinden altın kazanımı ancak berrak ve yüksek altın/gümüş konsantrasyonuna sahip çözeltilere uygulanabilmektedir (Aylmore, 2016). Zhao

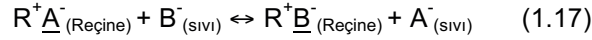
vd. (1997) sentetik altın-tiyosülfat çözeltisinden alkali fosfor ester (tribütilfosfat, TBP) ile alkali koşullarda (pH 10-12) yüksek altın kazanımları elde etmişlerdir. Tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın (0,2 M'dan 0,8 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 'a kadar) olumlu etkisinin olduğu; ancak, daha yüksek konsantrasyonlarda altın kazanımını olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Kejun vd. (2004) sentetik tiyosülfat çözeltisinden (4,9-325 mg/L Au) altın kazanımında trioktilmetilamonyum klorür (TOMAC) reaktifini farklı seyrelticiler (*n*-oktan, kerosen ve benzen) ile beraber kullanmışlardır. pH 5,5-10,5 aralığında normal koşullarda yüksek altın kazanımlarına (%99) ulaşmışlardır. Çözeltide Ag, Cu ve Pb bulunması durumunda düşük pH'larda (pH 3) yüksek Au/Ag kazanımı (%99) gerçekleşir iken, pH'nın artmasıyla seçiciliğin arttığı gözlenmiştir. İdeal pH'da (10,2) altının %99,9 verimle, gümüş (kazanım yok) ve bakırdan (%3,6 Cu) seçimli olarak kazanıldığı; ancak kurşunun %72,6'sının organik faza transfer edildiği bildirilmiştir. Fujita vd. (2003) ise aynı reaktif ve seyrelticileri kullanarak yaptığı çalışmada (0,180 M TOMAC) tiyosülfat konsantrasyonundaki artışın (0,2 M'dan 1 M'a) ve çalkalama süresinin altın kazanımına etkisini incelemiştir. Buna göre tiyosülfat konsantrasyonunun artışı altın kazanma verimini olumlu yönde etkilerken, çalkalama süresinin artması ile 30 dk.'da bütün koşullarda maksimum (%100) altın kazanımına ulaşıldığını tespit etmişlerdir. Aynı çalışmada, seyreltici reaktiflerin (*n*-oktan, kerosen ve benzen) ve karıştırma süresinin altın kazanımına etkileri incelenmiş ve ilk 10 dk.'nın sonunda her üç seyrelticinin de bulunduğu koşullarda %99 altın kazanımına ulaşılmıştır. Ancak yaklaşık 15. dk'dan sonra benzen içeren testte altının zamanla çöktüğünü ve 60 dk.'nın sonunda verimin sıfır olduğunu tespit etmişlerdir.

1.7. İyon Flotasyonu

İyon flotasyonu da alternatif olarak yüklü liçi çözeltilerinden altın-tiyosülfat komplekslerinin kazanılması için kullanılabilir (Gámez ve de la Torre, 2015; Zouboulis, 1995). Gámez ve de la Torre (2015) toplayıcı olarak Aliquat (quaterner amin) kullanarak yüklü tiyosülfat çözeltisinden iyon flotasyonu ile altını %84 verimle (pH 10, 40 dk.) kazanmışlardır. Zouboulis (1995) sentetik ve gerçek tiyosülfat çözeltilerinden gümüşün iyon flotasyonu ile kazanımında dodesilamin (katyonik yüzey aktif madde) ve etanol (köpürtücü) kullanmış ve pH 4'de uygun koşullarda gümüşün tamamının kazanılabileceğini göstermişlerdir.

1.8. İyon Değişimi

İyon değişimi, katı ve sıvı faz arasındaki iyonların değişimi esasına dayanır. Reçineler, gözenekli ve çözünmez bir yapıya sahiptirler. İyon değişimi, yapılarında kalıcı değişikliğe neden olmaz. Reçinenin boyutları aktif karbondan daha incedir ve adsorpsiyon kapasiteleri daha yüksektir. İyon değişimi reaksiyonu Eşitlik 1.17'de gösterilmiştir (Atluri, 1987; O'Malley, 2002):



Burada; $R^+ \underline{A}^-$: Anyonik reçinelerdeki fonksiyonel grup, R^+ : Fonksiyonel gruptaki sabit iyon, \underline{A}^- : Reçine içerisindeki değişebilir anyon, B^- : Çözelti içerisindeki değişebilir anyon (karşı iyon), \underline{B}^- : Reçineye adsorbe olan iyon ve A^- : Çözelti içerisine geçen iyonudur.

İyon değiştirici reçineler temelde anyonik ve katyonik olmak üzere iki gruba ayrılır. Anyonik reçineler, yüklü çözeltilerde anyonik kompleksler ($Au(CN)_2^-$, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ vb.) halinde bulunan metallerin adsorpsiyonu için kullanılırlar. Tiyosülfat çözeltilerinden altın kazanımı için anyonik reçine grubunda bulunan zayıf ve kuvvetli bazik reçineler kullanılmaktadır. Genellikle geniş pH aralığında çalışma imkanından ve yüksek adsorpsiyon kapasitelerinden dolayı kuvvetli bazik reçineler tercih edilmektedir (Nicol ve O'Malley, 2002). Tiyosülfat çözeltilerinden altın kazanımında test edilen bazı anyonik reçinelerin türleri ve ticari isimleri Çizelge 2'de verilmiştir. İyon değişimi yöntemi, RIP (pulp içinde reçine) ve RIL (liç içinde reçine) olarak iki şekilde uygulanabilmektedir (Grosse vd., 2003; Zhang ve Dreisinger, 2002). İyon değişimi yöntemi, potansiyel yöntemler içinde tiyosülfat liç çözeltilerinden altın kazanımı amacıyla endüstriyel uygulama alanı bulan tek yöntemdir (Gorain vd., 2016; McKown, 2015). Bununla beraber, iyon değişimi önemli teknik dezavantajlara (özellikle sıyırma aşamasında vd.) sahiptir (Jeffrey vd., 2010).

Çözeltide bulunan iyonlar adsorpsiyon işlemini etkileyebilmektedir. Tiyosülfat ve sülfat iyonlarının reçineler üzerinde fazla etkisi yoktur. Ancak, çözeltilerde tiyosülfatın bozunma ürünü olarak bulunan tritiyonat ($S_3O_6^{2-}$) ve tetratyonat ($S_4O_6^{2-}$) gibi politiyonatlar, altın-tiyosülfat kompleksi ($Au(S_2O_3)_2^{3-}$) ile yarışarak altının anyonik reçinelere adsorpsiyonunu zorlaştırmaktadır (Fleming vd., 2002; O'Malley, 2002; Yen ve Liu, 2014). Tipik tiyosülfat liç çözeltilerindeki politiyonat konsantrasyonu ~1 g/L'dir. Reçine üzerine etkin bir adsorpsiyon için politiyonat konsantrasyonunun 0,1 g/L'den düşük olması gerektiği belirtilmiştir (Zhang ve Senanayake, 2016). Bunun dışında, bakır-tiyosülfat kompleksleri ($Cu(S_2O_3)_3^{5-}$) dahil olmak üzere çözeltilerdeki diğer metal-tiyosülfat kompleksleri de altının adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir (Fleming vd., 2001; O'Malley, 2002; Fleming, 2008).

1.8.1. Reçinelerden altının sıyırılması

İyon değişimi yönteminin uygulanmasında karşılaşılan en büyük zorluk, sıyırma aşamasında karşılaşılan sorunlardır (Jeffrey vd., 2010). Farklı araştırmacılar tarafından değişik sıyırma çözeltileri test edilmiştir. Çizelge 3'te sıyırma işlemi için test edilen farklı çözelti sistemleri ve özellikleri sunulmuştur.

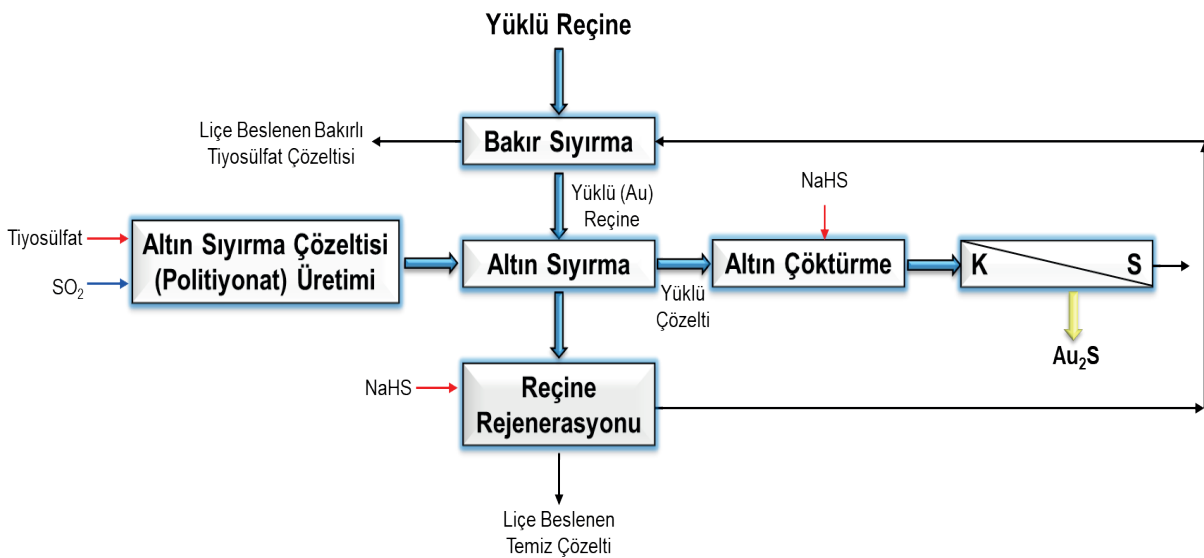
Yüklü reçineden ilk kademede bakırın tiyosülfat ve ikinci kademede altının tiyosiyanat ile sıyırıldığı bir proses geliştirilmiştir (Fleming vd., 2003). Ancak, tiyosiyanat kullanımı önemli dezavantajlara sahiptir (Çizelge 3). Barrick Gold firması, yüklü reçineden (Eşitlik 1.18-1.19, @:reçine matriksi) bakır ve altının iki kademede sıyırıldığı (Eşitlik 1.20-1.21) farklı bir iyon değişimi prosesinin patentini almıştır (Şekil 1) (Fleming vd., 2002, 2003). İlk kademede tiyosülfat çözeltisi ile bakır altından seçimli olarak reçineden sıyırılmaktadır (Eşitlik 1.20). İkinci kademede altının (Eşitlik 1.21) sıyırılması için politiyonat ($S_3O_6^{2-}$ ve $S_4O_6^{2-}$) çözeltisi kullanılmaktadır (Şekil 1).

Çizelge 2. Tiyosülfat çözeltilerinden altın kazanımında kullanılan bazı anyonik reçineler (Fleming vd., 2001; Zhang ve Dreisinger, 2002)

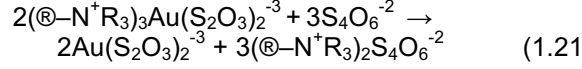
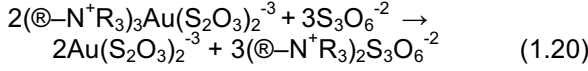
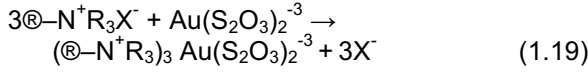
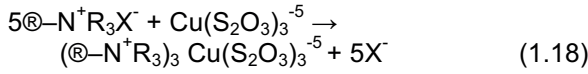
Reçine türü (anyonik)	Ticari isimler
Zayıf bazik	Amberlite IRA-3, DiAnion CR20, Lewatit MP62
Kuvvetli bazik	Amberlite IRA-400, Amberlite IRA-410, Amberlite IRA-910, Dowex G51, Dowex G55, Dowex 21K, Purolite A500/2788, Purolite A600U

Çizelge 3. Reçineden altının sıyırılması için önerilen çözelti sistemleri (Aylmore, 2016; Dai vd., 2013; Fleming vd. 2001, 2003; Jeffrey vd., 2010; Nicol ve O'Malley, 2002; Zhang ve Dreisinger, 2002)

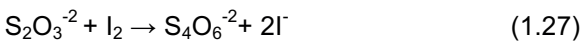
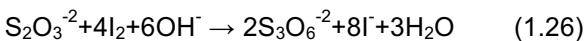
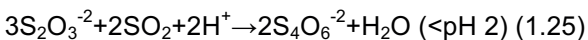
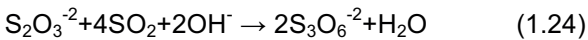
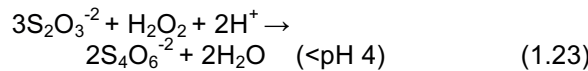
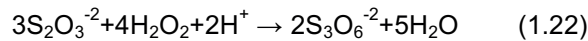
Sıyırma çözeltisi	Özellikleri
Tiyosiyanat	<ul style="list-style-type: none"> Atıkta kaybolan tiyosiyanat (~%10) maliyeti yükseltiyor Tiyosiyanatın rejenerasyon aşaması karmaşık Reçinenin rejenerasyonu gerekli, aksi taktirde proses suyunda tiyosiyanat birikiyor Kuvvetli bazik reçinelere yüksek ilgi
Nitrat	<ul style="list-style-type: none"> Sıyırma işlemi çok yavaş Sıyırma çözeltisi yüksek konsantrasyonda nitrat içermeli Biriken nitrat altının adsorpsiyonunu olumsuz etkileyebilir Sıyırma sonrası reçine nitratı adsorbe ettiği için proses suyunda nitrat birikiyor
Politiyonat (tetratiyonat, tritiyonat)	<ul style="list-style-type: none"> Politiyonatın hazır temini zor ve pahalı Politiyonat üretimi için tiyosülfatın kontrollü oksitlenmesi gerekli Sıyırma kullanılan konsantre tritiyonat çözeltisi kararlı değil Sıyırma sonrası boş reçine tritiyonat yüklü olacağı için yeniden RIL'da kullanılması altın adsorpsiyonunu düşürür Reçinenin rejenerasyonu gerekli, sülfür/sülfid içeren çözelti ile politiyonatlar tiyosülfata dönüştürülebilir Kuvvetli bazik reçinelere yüksek ilgi
Sülfid içeren tuz çözeltileri	<ul style="list-style-type: none"> Altın-tiyosülfat kompleksinin reçineye adsorpsiyonunu engelliyor Altın sıyırma verimi yüksek Elektro-kazanım sonrası boş sıyırma çözeltinin yeniden liç işleminde kullanılabilir



Şekil 1. Barrick Gold firmasının patentini aldığı reçine sıyırma prosesi (Aylmore, 2016; Fleming vd., 2002, 2003)

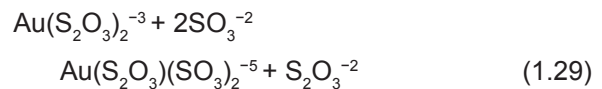
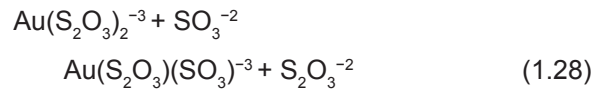


Sıyırma işleminde kullanılan tritiyonat ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$) ticari olarak satılmamakta, tetratiyonat ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$) sadece saf halde ve çok yüksek fiyatlara satılmaktadır. Bu nedenle gerekli politiyonat çözeltisi, tiyosülfat çözeltisinin kontrollü olarak oksitlenmesi suretiyle özel olarak hazırlanmaktadır (Fleming vd., 2002). Yapılan araştırmalar bir tiyosülfat çözeltisine stokiyometrik olarak %75-100 oranında oksitleyici ilavesinin yeterli olacağını göstermiştir (Fleming vd., 2001). Tiyosülfatın oksitlenmesi için hidrojen peroksit (H_2O_2) (Eşitlik 1.22-1.23), sülfür dioksit (SO_2 gazı) (Eşitlik 1.24-1.25), iyot (I_2) (Eşitlik 1.26-1.27) veya bromür (Br_2) kullanılabilir. Bromür ve iyotun yüksek maliyetinden dolayı H_2O_2 veya SO_2 kullanmak daha ekonomiktir (Fleming vd., 2001 ve 2002). Politiyonat sıyırma çözeltisi ile reçineden altın, yüksek verimle (>99%) birkaç saat gibi kısa sürede sıyırılabilir (Fleming vd., 2001). Yüklü politiyonat çözeltisinden altını kazanmak için sülfür (S^{2-}) ilave edilmektedir. Tiyosülfat liçi koşullarında sülfür iyonları bisülfide (HS^-) dönüşür ve altını indirgeyerek çöktürmektedir (Eşitlik 1.30) (Fleming vd., 2001 ve 2002; Marsden ve House, 2006).

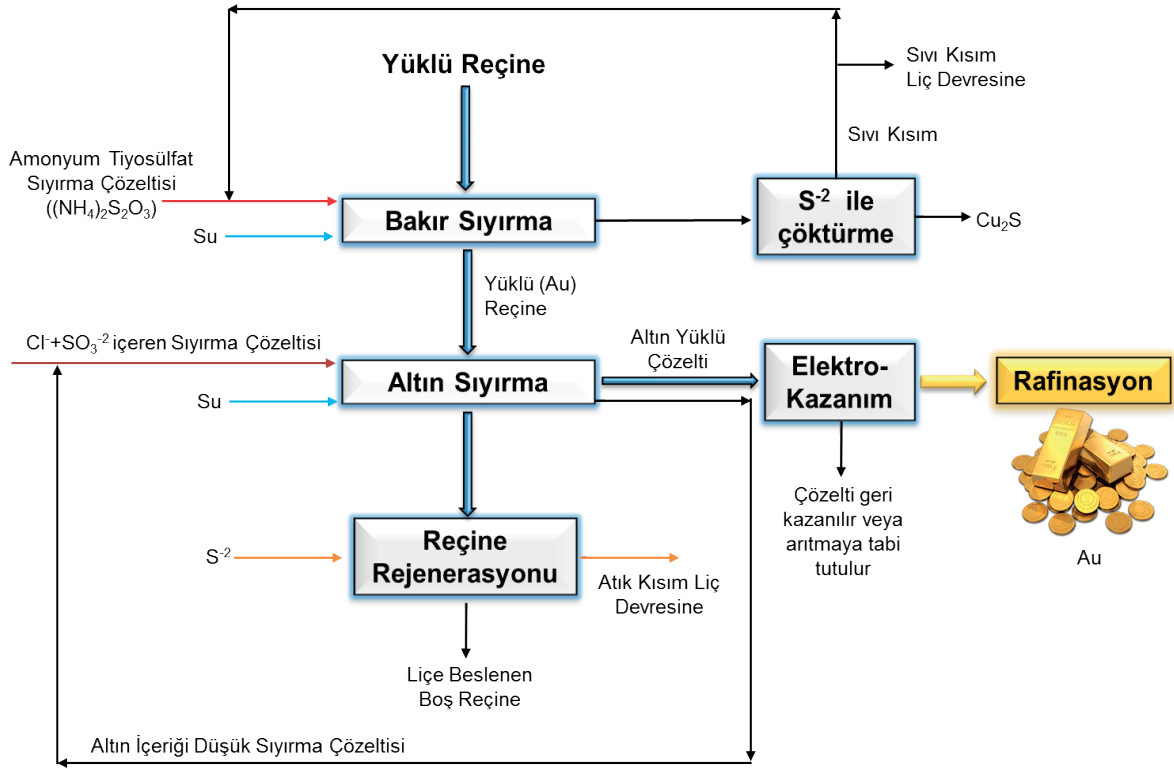


Politiyonatlar dışında altının reçineden sıyırılmasında tiyosiyonat ve nitrat başta olmak üzere farklı reaktifler de (klorür, sülfid) bu amaçla test edilmiştir (Zhang ve Dreisinger, 2003). Ancak,

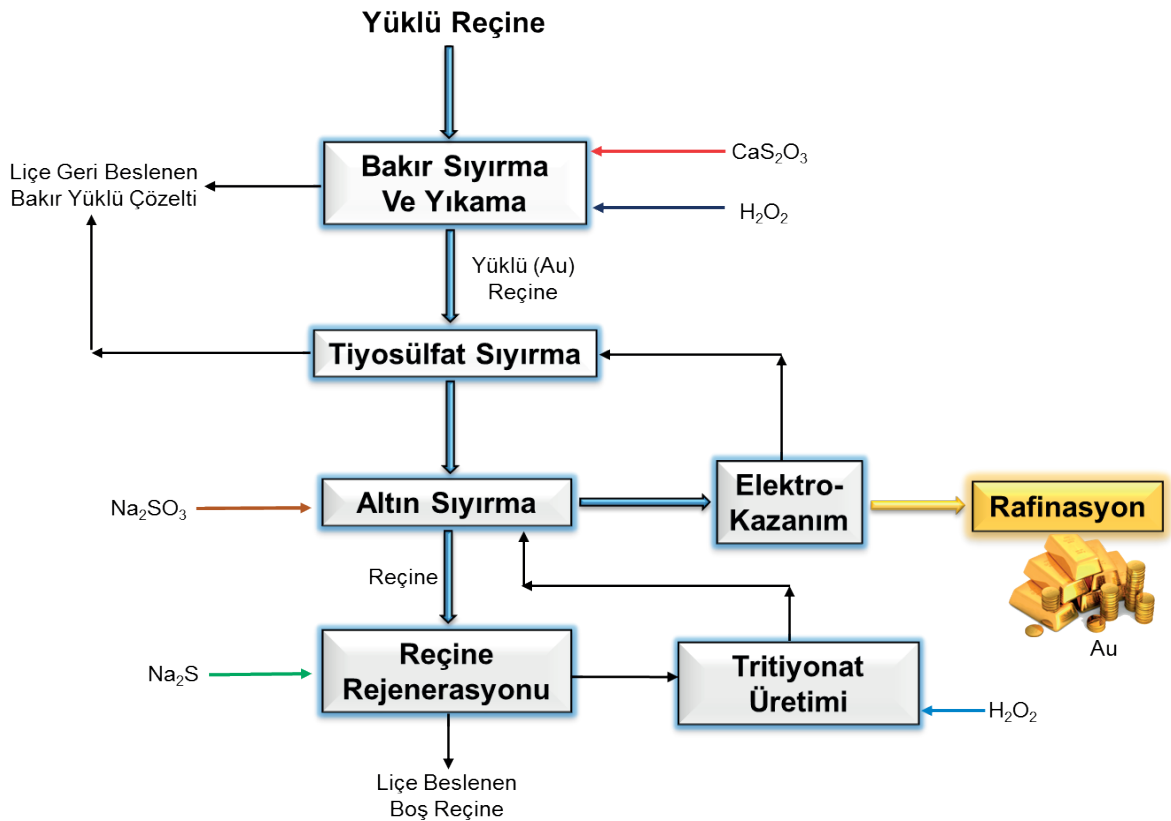
önerilen yöntemler önemli teknik zorluklara sahiptir (Çizelge 3) (Fleming vd., 2003; Jeffrey vd., 2010; O'Malley, 2002). Jeffrey vd. (2010) farklı sıyırma çözeltilerine (nitrat+tritiyonat ve klorür) sülfid (SO_3^{2-}) ilavesinin altının sıyırma performansına etkisini incelemişler ve sülfid (SO_3^{2-}) ilavesinin altının sıyırma verimini önemli ölçüde arttırdığını belirlemiştir. Araştırmacılar bu durumu, altın-tiyosülfat-sülfid kompleksinin ($\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{SO}_3)^{-3}$) (Eşitlik 1.28-1.29) oluşumu ile altının reçineye adsorpsiyon eğiliminin azalmasına bağlamışlardır. Klorür+sülfid sisteminin; klorürün ucuz olması, tritiyonata göre daha kararlı olması ve sıyırma sonrası klorür yüklü reçinelerin adsorpsiyon devresinde nitrate göre daha az sorun oluşturması gibi nedenlere bağlı olarak daha avantajlı olduğu belirtilmiştir. Sülfid varlığında sıyırma işleminin en önemli avantajı, elektro-kazanım aşamasından sonra boş sıyırma çözeltisinin yeniden liçi işleminde kullanılabilmesidir. Diğer bir teknik avantaj da sülfid-tiyosülfat çözeltilerinin kararlı yapısına bağlı olarak elektro-kazanım aşamasında daha kaliteli bir katot elde edilebilmesidir (Jeffrey vd., 2010). Şekil 2'de klorür+sülfid sıyırma çözeltisinin kullanıldığı sıyırma devresi sunulmuştur. Gámez ve de la Torre (2015) yüklü tiyosülfat çözeltisine uyguladığı elektro-kazanım işleminde sodyum sülfid (0,1 M Na_2SO_3) ilavesinin altının sülfür formunda çökmesini engellediğini belirtmiştir.



Barrick Gold firmasının geliştirdiği bir proseste (Şekil 3) bakırın sıyırılması için kalsiyum tiyosülfat ($\text{Ca}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ve hidrojen peroksit (H_2O_2) ilave edilmektedir (Choi vd., 2012). Altın için sıyırma çözeltisi olarak tritiyonat+sülfid çözeltisi kullanılmaktadır. Reçine rejenerasyonu için Na_2S ilave edilerek reçineye yüklü tritiyonatın tiyosülfata dönüşmesi sağlanmaktadır (Şekil 3). Çizelge 4'te tiyosülfat çözeltilerinden altının kazanımı için önerilen yöntemlerin avantaj ve dezavantajları özetlenmiştir.



Şekil 2. Klorür+sülfite çözeltisi ile sıyırma ve elektro-kazanım devresi (Dai vd., 2013; Jeffrey vd., 2010)



Şekil 3. Tritiyonat+sülfite çözeltisi ile sıyırma ve elektro-kazanım devresi (Choi vd., 2012)

Çizelge 4. Yüklü tiyosülfat çözeltilisinden altının kazanılması için kullanılan yöntemlerin avantaj ve dezavantajları (Abbruzzese vd. 1995; Aylmore, 2016; Aylmore ve Muir, 2001; Choi vd., 2012; Fleming vd., 2001 ve 2002; Jeffrey vd., 2010; O'Malley, 2002)

Yöntem	Özellikleri
İyon değişimi (Endüstriyel)	<p><u>Avantajlar</u> + Endüstriyel olarak uygulanmaktadır</p> <p><u>Dezavantajlar</u> - Sıyırma işlemi karmaşık ve zordur - İlk yatırım ve işletme maliyetleri yüksektir - Altın dışındaki metal-tiyosülfat kompleksleri de reçineye adsorbe olarak kapasite ve seçimliliği düşürmektedir - Tiyosülfatın bozunma ürünleri politiyonat iyonları da reçineye adsorbe olarak altın kazanımını azaltmaktadır - Metaller çökerek reçineleri tıkayabilmektedir</p>
Sementasyon (Pilot ölçekte test edilmiş)	<p><u>Avantajlar</u> + Bakır sementasyonunda kullanılan bakırın geri beslenen boş çözeltide katalizör görevi yapması</p> <p><u>Dezavantajlar</u> - Pilot ölçekte denenmiştir ancak endüstriyel uygulaması yoktur - Al ve Zn sementasyonunda bakırın altınla beraber çökmesi - Al, Zn ve Fe sementasyonunda çözeltinin safsızlık içeriğinin artması</p>
Sülfür tuzlarıyla çöktürme (Pilot ölçekte test edilmiş)	<p><u>Avantajlar</u> + Basit bir yöntem + Oksitlenen tiyosülfatın bir bölümü yeniden kazanılabilir + Elde edilen çökelek doğrudan ergitme işlemine tabi tutulabilir</p> <p><u>Dezavantajlar</u> - Seçimli değil, diğer metaller de çökebilir - Gümüş çökeleklerinin tane boyutu incedir</p>
Elektro-kazanım (Endüstriyel, RIL sonrası)	<p><u>Avantajlar</u> + İyon değişimi sonrası (RIL) çözeltiden altın kazanımında endüstriyel olarak uygulanmaktadır. + Yüksek konsantrasyonda altın içeren çözeltiler için uygundur</p> <p><u>Dezavantajlar</u> - Seyreltik altın çözeltileri için uygun değildir - Bakır varlığı akım verimini olumsuz etkilemektedir - Tiyosülfat anot ve katot reaksiyonlarında bozunmaktadır</p>
İndirgeyici çöktürme	<p><u>Dezavantajlar</u> - Seçimli değil, diğer metaller de çökebilir - Bazı koşullarda maliyet yüksek - Katalizör olarak ilave metal kullanımı gerekli - Ortam pH'sının düşürülmesi gerekmekte</p>
İyon flotasyonu	<p><u>Avantajlar</u> + Yüksek metal kazanma verimlerine ulaşılabilir</p> <p><u>Dezavantajlar</u> - Seçimli değil, diğer metaller de çökebilir - Maliyet yüksek - İlave reaktif tüketimi - Ortam pH'sının düşürülmesi gerekmekte</p>
Aktif karbon adsorpsiyonu	<p><u>Dezavantajlar</u> - Endüstriyel uygulaması yoktur - Tiyosülfat çözeltisine siyanür ilavesi gereklidir - Metal kazanma verimi düşük, saf aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi nispeten düşüktür</p>
Solvent ekstraksiyon	<p><u>Avantajlar</u> + Yüksek seçimliliğe sahiptir</p> <p><u>Dezavantajlar</u> - Maliyeti yüksektir - Endüstriyel uygulaması yoktur - Sadece berrak çözeltilere uygulanabilir ve öncesinde filtrasyon gereklidir - Yüksek bakır varlığında düşük ekstraksiyon gerçekleşmektedir</p>

2. TİYOSÜLFAT LIÇI UYGULAMALARI

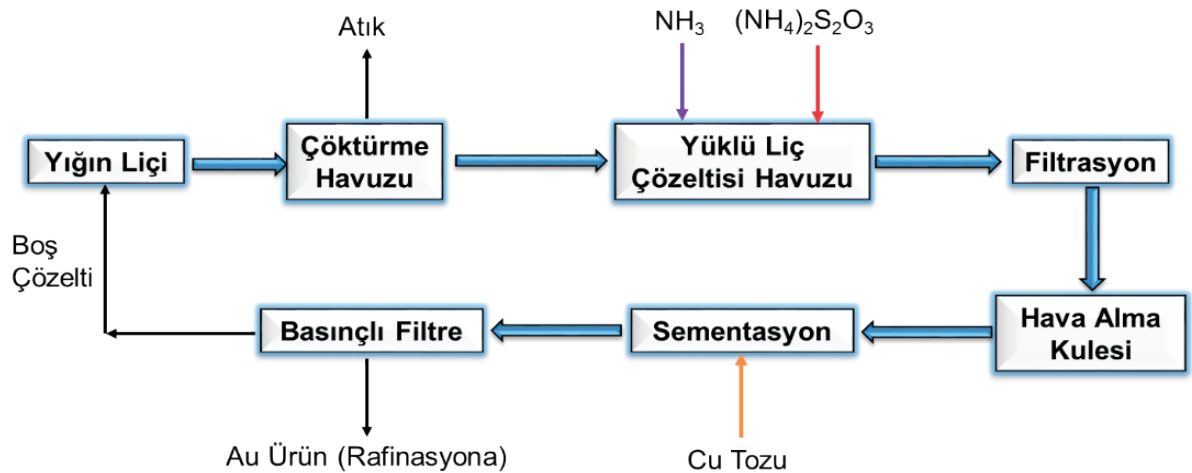
2.1. Newmont Yığın Liçi

Dünya'nın en büyük altın üreticisi firmalarından Newmont Mining Co. (ABD) düşük tenörlü (1,3-2,7 g/t Au, %72 kuvars) refrakter (adsorplayıcı karbon ve sülfürlü mineral içeren, %10 alunit, %7 serüzit, %4 kaolen, %3 barit, %3 demir) altın cevherleri için laboratuvar, pilot/demonstrasyon ölçekli yığın liçi testleri uygulamıştır (Çizelge 5) (Wan ve LeVier, 2003). Siyanür liçinde altın kazanma verimi %1,5'tur. Tiyosülfat liçi testlerinde (0,085 M S_2O_3 , 0,01 M Cu^{+2} , pH ~10, 72 saat) amonyum tiyosülfat ve sodyum tiyosülfat kullanımının altın kazanımına etkileri ayrı ayrı araştırılmıştır. Liç süresi (72 saat) sonunda amonyum tiyosülfat ile altın kazanma verimi %64,7 iken, sodyum tiyosülfatta %55,9'da sınırlı kalmıştır. Amonyum tiyosülfat ile doğrudan ve biyo-oksidasyon sonrası liç testleri gerçekleştirilmiştir. Çözeltilen metal kazanımı için bakır ve çinko tozları ile sementasyon testleri yapılmıştır (Wan vd., 1994). Bu çalışmalar

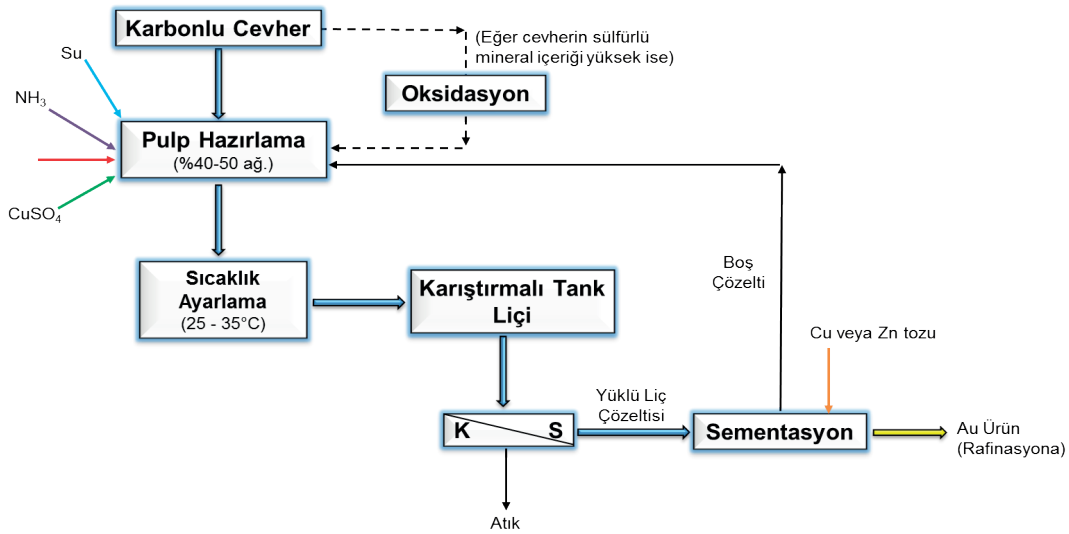
işığında doğrudan veya biyo-oksidasyon sonrası amonyum tiyosülfat liçinin uygulandığı pilot tesis, sınırlı bir süre (1996-1999) çalıştırılmış ve tesiste, toplam 1,24 milyon ton refrakter cevher yığın liçi işlemine tabi tutulmuştur (Çizelge 5). Yüklü çözeltilen altın kazanımında bakır tozu ile sementasyon yöntemi tercih edilmiştir (Dunne vd., 2009; Wan ve LeVier, 2003). Ön testler (1998-1999) için 259.800 ton cevher (d_{80} : 1,9 cm) (Şekil 4) kullanılarak 10 m yükseklikte yığınlar oluşturulmuştur. İlk olarak 40 g/L $(NH_4)_2S_2O_3$ (pH 9,2) çözeltisi ile yığınlar ıslatıldıktan sonra 10-13 g/L $(NH_4)_2S_2O_3$ olan çözelti yığınlara beslenmeye devam edilmiştir. Yığın liçi süresince yüklü çözeltideki bakır konsantrasyonu 30-60 mg/L ve çözelti pH'sı 8,8-9,2 seviyesinde tutulmuş ve 387,8 kg altın üretilmiştir. Amonyum tiyosülfat tüketimi 9,7 kg/ton cevher olarak belirlenmiştir. Proses, düşük altın fiyatları ve sınırlı rezerv nedeniyle endüstriyel ölçekte uygulama şansı bulamamıştır (Dunne vd., 2009; Wan vd., 1994, 2005; Wan ve LeVier, 2003).

Çizelge 5. Newmont firmasının tiyosülfat liçi tesisine ait veriler (1996-1999) (Biyo-oks: Biyo-oksidasyon, YTS: Yığın tiyosülfat liçi) (Wan ve LeVier, 2003)

Uygulama Yılı	Liç Yöntemi	Rezerv, ton	Üretilen Altın	
			ons	kg
1996	Biyo sonrası YTS	326.500	11.850	368,5
1997-1998	Doğrudan YTS	324.000	20.100	625,1
1998	Biyo sonrası YTS	331.100	11.370	353,6
1998-1999	Doğrudan YTS	259.800	12.470	387,8
Toplam işlenen cevher/metal		1.241.400	55.790	1735



Şekil 4. Newmont şirketinin amonyum tiyosülfat yığın liçi prosesi akım şeması (Bhakta, 2003; Wan ve LeVier, 2003; Wan vd., 1994)



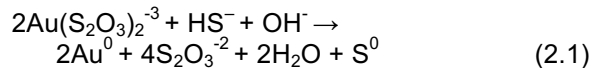
Şekil 5. Refrakter cevherlerden tiyosülfat liçi için önerilen proses (Wan vd., 1994)

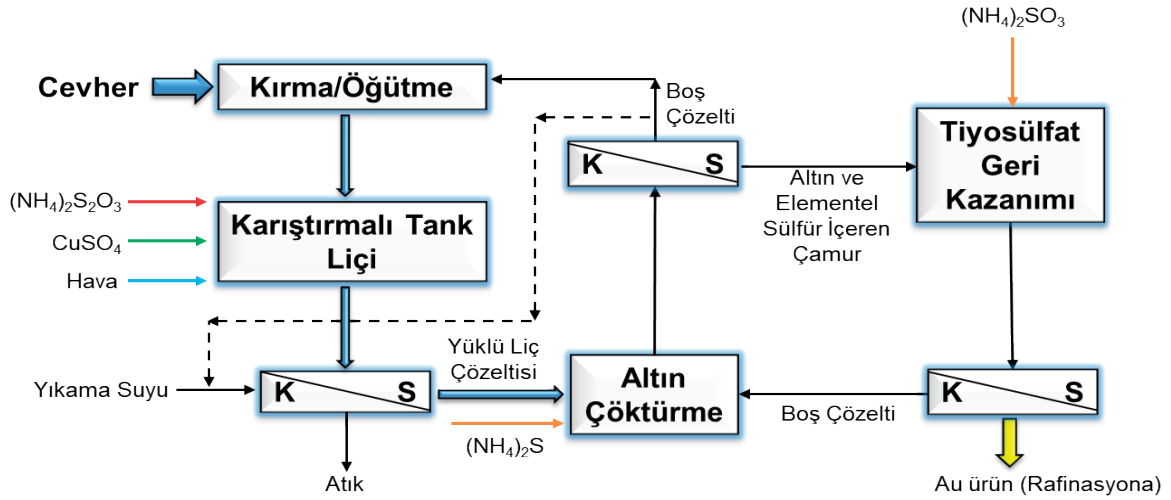
Wan vd. (1994) tarafından Newmont Gold bünyesinde yapılan çalışmada refrakter cevherler için karıştırmalı tank liçine dayalı alternatif bir proses önerilmiştir (Şekil 5). Proses, laboratuvar ölçekli testlerden elde edilen sonuçlar değerlendirilerek geliştirilmiştir. Bu proses, cevherin sülfür içeriğine bağlı olarak doğrudan veya uygun bir ön işlemden (biyo-oksidasyon, nitrik asit liçi veya basınç oksidasyonu) sonra tiyosülfat liçini öngörmektedir. Testlerde ince öğütülmüş (<~75 µm) karbonlu (preg-robbing) bir cevher kullanılmıştır. Yüklü çözeltiden altın kazanımı için bakır veya çinko sementasyonu önerilmiştir.

2.2. Placer Dome Amonyum Tiyosülfat Liçi Prosesi (MATS/HATS)

Placer Dome Şirketi (Kanada) (2006 yılında Barrick Gold firması tarafından satın alınmıştır), karbonlu (preg-robbing) cevherler için Cu(II)-amonyak-tiyosülfat reaktif sisteminin kullanıldığı bir proses geliştirmiş ve 1998 yılında pilot ölçekte test etmiştir (West-Sells ve Hackl, 2005). Prosesin karıştırmalı tank liçi uygulaması MATS (Mill Ammonium Thiosulfate) ve yığın liçi uygulaması da HATS (Heap Ammonium Thiosulfate) prosesi olarak adlandırılmıştır. MATS prosesinin akım şeması Şekil 6'da görülmektedir (Aylmore, 2016; West-Sells ve Hackl, 2005). Pilot çaplı testlerde organik karbon (%1,5) içeren 7,5 g/t Au tenörlü (toplam sülfür: %0,35) bir refrakter cevher kullanılmış ve düşük işletme giderleri ile %75-78 altın kazanımına ulaşılmıştır (Aylmore, 2016). Liç işlemi 15 g/L amonyum tiyosülfat konsantrasyonunda,

bakır (50 mg/L) ve oksijen varlığında pH 9'da gerçekleştirilmiştir. Karıştırmalı tank liçi (24-48 saat) sonrasında katı/sıvı ayırımı ile elde edilen yüklü çözeltiye amonyum sülfür ((NH₄)₂S) ilave edilerek çözelti potansiyeli düşürülmekte ve altın metalik halde kazanılmaktadır (Eşitlik 2.1). Söz konusu koşullarda termodinamik açıdan altın-sülfür bileşiği de oluşabilmesine rağmen altının sadece metalik halde çöktüğü XRD ile tespit edilmiştir (West-Sells ve Hackl, 2005). Çöktürme aşamasında (15-60 dk., pH 9-10), çözeltide bulunan tri-tiyonat kısmen ve tetra-tiyonat ise büyük oranda yeniden tiyosülfata dönüştürülmektedir. Çöktürme ve filtrasyon işlemleri sonrası elde edilen çökeleğe amonyum sülfür ((NH₄)₂SO₃) ilave edilerek çökelekteki elementel sülfür amonyum tiyosülfata dönüştürülmekte (90-100°C'de 1 sa.) (Eşitlik 2.2) ve yeniden liç işleminde kullanılmaktadır (Şekil 6) (Aylmore, 2016; West-Sells ve Hackl, 2005). Geriye kalan altın içerikli çökelek ergitmeye tabi tutulmaktadır. Proseste, yüklü çözeltiden altın kazanımı için iyon değişimi tercih edilmemesinin nedeni, politiyonatların altın adsorpsiyonunu zorlaştırması olarak belirtilmiştir. Proses, yığın liçi uygulaması (HATS, Heap Ammonium Thiosulfate) için de test edilmiştir (Aylmore, 2016; West-Sells ve Hackl, 2005). Prosesin (MATS/HATS) şu an endüstriyel ölçekte bir uygulaması mevcut değildir.





Şekil 6. Placer Dome şirketinin (şimdi Barrick Gold) amonyum tiyosülfat liçi prosesi (MATS) akım şeması (West-Sells ve Hackl, 2005)

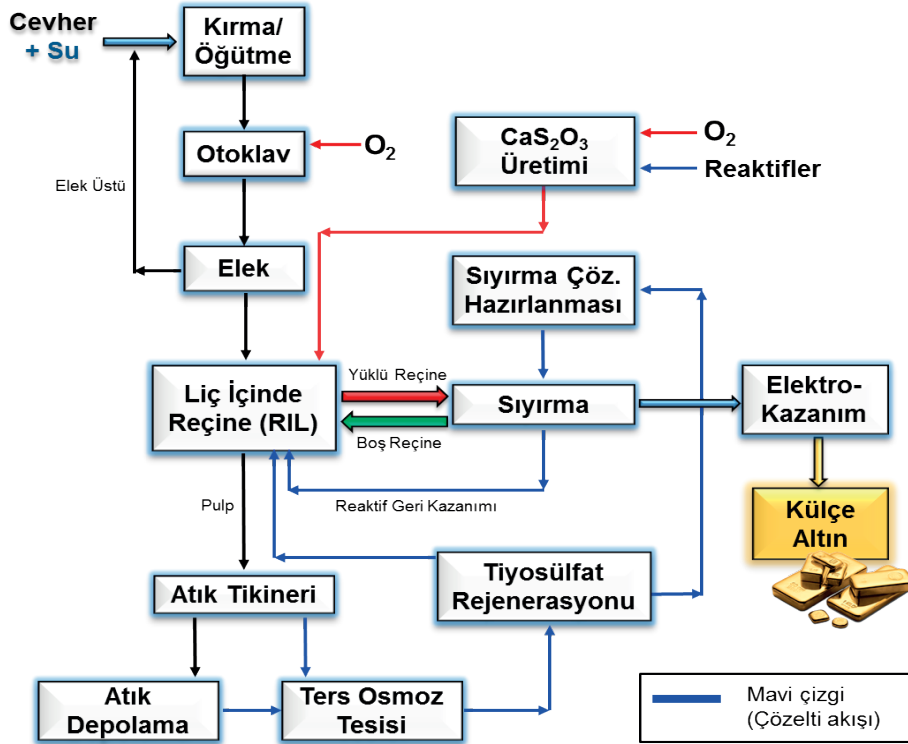
2.3. Barrick Gold Tiyosülfat Liçi Prosesi

Barrick Gold Şirketi 20 yıldan uzun bir süredir teknik ve ekonomik açıdan uygun bir tiyosülfat liçi prosesi geliştirmek için Ar-Ge çalışmaları yürütmektedir (Barrick Gold, 2015a). Bu faaliyetlerinde siyanür liçinin uygulanmasının teknik açıdan uygun olmadığı refrakter bir altın cevheri (Goldstrike, Nevada/ABD) kullanılmaktadır (Fleming vd., 2003). Bu cevher, "iki yönlü refrakter (double refractory)" olarak isimlendirilen, altının sülfürlü mineraller içerisinde kapanım halinde bulunduğu ve aynı zamanda adsorplayıcı özelliğe sahip karbonlu maddeler içeren (preg-robbing) bir altın cevheridir. Şirket, tiyosülfat liçi + pulp içinde reçine (RIP) yöntemlerini içeren bir proses geliştirmiş ve pilot ölçekte (1996-1997) test etmiştir (Fleming vd., 2002, 2003). Yüklü reçineden metallerin sıyırılması için Şekil 1'de sunulan yöntem önerilmiştir. Devam eden Ar-Ge faaliyetleri sonucunda Barrick Gold Şirketi, yeni bir tiyosülfat liçi prosesi geliştirerek bu prosesi endüstriyel ölçekte Goldstrike tesisinde (Nevada/ABD) uygulamıştır (Şekil 7-8) (Aylmore, 2016; Choi, 2016; Fleming vd., 2001 ve 2002). İlk aşamada tesise 3 yıl boyunca (2010-2013) yaklaşık 1500 ton farklı tip cevher beslenerek prosesin performansı test edilmiştir (Lakshmanan vd., 2016). Tesiste ilk altın külçe dökümü 2014 yılında gerçekleştirilmiştir. Günde 13 bin 400 ton cevher işleme kapasitesi olan tesiste 9,9-12,8 ton/yıl altın üretimi planlanmıştır. Ticari üretime 2015 yılında başlayan tesiste aynı yıl yaklaşık 30 ton altın üretilmiştir (Breuer, 2015; Barrick Gold, 2015b, 2016). Üretilen altın külçesinin ağırlığı yaklaşık 25 kg'dır (McKown, 2015).

Cevher, kırma/öğütme işlemlerini takiben 6 adet otoklav içeren asidik/alkali basınç oksidasyonu devresine ($225^{\circ}C$) beslenerek sülfürlü minerallerin ve karbonlu maddelerin oksitlenmesi sağlanmaktadır (Aylmore, 2016; Barrick Gold, 2015a). Basınç oksidasyonu sayesinde aynı zamanda elementel halde bulunan altın iyonik hale dönüşmektedir. Bu durum altının daha az agresif koşullarda çözünmesine yardımcı olmaktadır (Aylmore, 2016). Proseste amonyak içermeyen $Cu(II)-CaS_2O_3$ liç sistemi (pH 8) kullanılmaktadır (Adams, 2016). Çözeltiden altın kazanımı için iyon değişimi yöntemi (liç içinde reçine, RIL) uygulanmaktadır (Aylmore, 2016; Choi, 2016). Dolayısıyla, liç ve iyon değişimi işlemleri aynı tanklar (14 adet $15,2 \times 15,2$ m) içerisinde gerçekleştirilmektedir (Barrick Gold, 2015a; McKown, 2015).



Şekil 7. Barrick Gold Şirketine ait Goldstrike tiyosülfat liçi tesisi (Nevada, ABD) (Barrick Gold, 2016; Choi, 2016)



Şekil 8. Barrick Gold Şirketi'nin tiyosülfat liçi prosesi akım şeması (Aylmore, 2016'dan uyarlanarak)

Tiyosülfat çözeltilerinin yüksek korozif özelliği nedeniyle Barrick Gold firması liç tanklarının yapımında 2205 paslanmaz çelik kullanmıştır (Aylmore, 2016). Tesise beslenen cevherden altın kazanımı, siyanür liçinde %30 seviyesinde iken pilot çaplı testlerin sonuçlarına göre tiyosülfat liçinde %75-80 altın kazanımına ulaşılmıştır (Aylmore, 2016; Adams, 2016). Liç reaktifi olarak kullanılan kalsiyum tiyosülfat, maliyetleri düşürmek amacıyla tesiste üretilmektedir (Şekil 7-8).

RIL devresinde, politiyonatların altın adsorpsiyonuna etkisini azaltmak ve yüksek altın kazanımı için reçine hareketi hem düz hem ters akış halinde yapılmaktadır. RIL sonrası yüklü reçineden altının sıyırılmasında tritiyonat-sülfid sıyırma çözeltisi kullanılmaktadır (Choi ve Chefai, 2012). Ters osmoz ile konsantre hale getirilen çözelti, politiyonat miktarını azaltmak için tiyosülfat rejenerasyonu devresine beslenmektedir. Rejenere edilen çözelti yeniden RIL devresinde kullanılmaktadır (Şekil 8) (Aylmore, 2016). Barrick Gold yetkilileri, tesisteki en önemli teknik zorluğun reçinelerden metallerin sıyırılması aşamasında olduğunu belirtmiştir (Baş, 2015; Braul, 2013). Endüstriyel tiyosülfat liçi prosesinin (liç+iyon değişimi) siyanür liçi ile (liç+adsorpsiyon) karşılaştırıldığında, bu tür cevherler için çevresel açıdan sürdürülebilir ve maliyet yönünden karşılaştırılabilir olduğu bildirilmiştir (Fleming vd., 2001).

3. SONUÇLAR

Tiyosülfat liçinin endüstriyel bir proses olarak uygulanması önündeki en önemli teknik zorluklardan biri çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında karşılaşılan zorluklar olmuştur. Yüklü tiyosülfat çözeltilerinden metal kazanımı için sülfür tuzları ile çöktürme, sementasyon, indirgeyici çöktürme, aktif karbon adsorpsiyonu, elektro-kazanım, solvent ekstraksiyon, iyon flotasyonu ve iyon değişimi gibi yöntemler önerilmiştir. Newmont ve Placer Dome (şimdi Barrick Gold) şirketlerinin geliştirdiği ve pilot ölçekte test ettiği tiyosülfat liçi proseslerinde sırasıyla sülfür tuzları ile çöktürme ve sementasyon yöntemleri kullanılmıştır. Barrick Gold şirketi tarafından adsorpları özelliğe sahip karbon içeren refrakter bir altın cevheri için geliştirilen ve 2015 yılında üretime başlayan ilk endüstriyel tiyosülfat liçi (Cu(II)-CaS₂O₃) tesisinde, iyon değişimi yöntemi uygulanmaktadır. Ancak, yüklü reçinelerden metallerin sıyırılması aşamasının önemli teknik zorluklar içerdiği belirtilmektedir. Sıyırma işlemi iki kademe (bakır ve altın sıyırma) gerçekleştirilmekte ve her kademe farklı sıyırma çözeltileri kullanılmaktadır. Tiyosülfat liçi ile siyanür liçine (%30 Au) göre yüksek altın kazanımları (%75-80) sağlanabilmektedir. Ancak, mevcut tiyosülfat prosesinin her altın cevherine uygulanmasının teknik açıdan mümkün olmadığını ve tiyosülfat li-

çinin yaygınlaşabilmesi için Ar-Ge çalışmalarının devam etmesi gerektiği bildirilmektedir. Tiyosülfat liçinin altın/gümüş üretiminde yaygın olarak kullanılabilmesi için çözelti saflaştırma ve metal kazanımı aşamasında uygulanabilecek çevresel etkisi düşük, etkin ve ekonomik yöntemlerin geliştirilmesi önem kazanmaktadır. Özellikle son yıllarda, tiyosülfat liçi ile ilgili önemli aşamalar kaydedilmesine rağmen siyanür liçi sahip olduğu önemli avantajlar ile halen önemini korumaktadır.

TEŞEKKÜR

Desteklerinden dolayı Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu'na (TÜBİTAK) (Proje no: 213M539) ve Karadeniz Teknik Üniversitesi (KTÜ) Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) birimine (Proje no: 9200 ve FYL-2016-5583) teşekkür ederiz.

KAYNAKLAR

Azami, M., Lapidus, G.T., Azadeh, A., 2014. The Effect of Solution Parameters on The Thiosulfate Leaching of Zarshouran Refractory Gold Ore. *International Journal of Mineral Processing* 131, 43-50.

Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Vegliò, F., Ubaldini, S., 1995. Thiosulphate leaching for Gold Hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 39 (1-3): 265-276.

Adams, M.D., 2016. Summary of Gold Plants and Processes, *Gold Ore Processing*. 2nd Edition, Edited by Adams, M.D., Western Australia: Elsevier.

Ahlatcı, F., Koç, E., Yazıcı, E.Y., Celep, O., Devci, H., 2016. Sulphide Precipitation of Gold and Silver from Thiosulphate Leach Solutions. In: M.S.Çelik vd. (Eds.), XV. International Mineral Processing Symposium and Exhibition (IMPS), İstanbul, Turkey, 750-760.

Akçil, A., Çiftçi, H. ve Öztürk, T., 2007. Altın Kazanımında Tiyosülfat Liçi Uygulaması, *Madencilik*, 46, 4, 31-45.

Arima, H., Fujita, T., Yen, W.T., 2004. Using Nickel as A Catalyst in Ammonium Thiosulfate Leaching for Gold Extraction. *Materials Transactions*, 45, 2, 516-526.

Arima, H., Fujita, T., Yen, W.-T. 2002. Gold Cementation from Ammonium Thiosulfate Solution by Zinc, Copper and Aluminium Powders. *Materials Transactions*, 43,3, 485-493.

Atluri, V.P. 1987. Recovery of Gold and Silver from Ammoniacal Thiosulfate Solutions Containing Copper by Resin Ion Exchange Method. MSc Thesis, Arizona University.

Avrupa Birliği. 2013. Background Note on Cyanide in Gold Mining, Committee on The Environment, Public Health and Food Safety. 3 syf. http://www.europarl.europa.eu/meetdocs/2009_2014/documents/envi/dv/

envi20130925_info-cyanide_/envi20130925_info-cyanide_en.pdf Son erişim tarihi: 31 Ağustos 2015.

Awadalla, F.T., Ritcey, G.M., 1993. Recovery of Gold from Solution by Reduction-Precipitation with Stabilized Alkali Metal Borohydride. US Patent, US 5223023 A, 29 Haziran.

Aylmore, M.G. 2005. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. Editor: Adams, M.D. Western Australia: Elsevier, *Developments in Mineral Processing*, 15, 501-539.

Aylmore, M.G., 2016. Thiosulfate as an Alternative Lixiviant to Cyanide for Gold Ores. In: M.D. Adams (Ed.), *Advances in Gold Ore Processing*. Elsevier Science, 485-523.

Aylmore, M.G., Muir, D.M. 2001. Thiosulfate Leaching of Gold - A Review. *Minerals Engineering*, 14 (2), 135-174.

Barrick Gold, 2015a. There's A First Time for Everything. <http://barrickbeyondborders.com/mining/2015/04/theres-a-first-time-for-everything/>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Barrick Gold, 2015b. Annual Report. <http://www.barrick.com/files/annual-report/Barrick-Annual-Report-2015.pdf>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Barrick Gold, 2016. Processing Innovation Nets Metallurgy Award, <http://barrickbeyondborders.com/mining/2016/10/processing-innovation-nets-metallurgy-award/>, Son erişim tarihi: 25 Ocak 2017.

Baş, A.D. 2015. Barrick ile Altın Üretiminde Yeni Ufuklar, Barrick Gold Yöneticilerinden Dr. Yeonuk Choi ile Röportaj, *Madencilik-Türkiye Dergisi*, Temmuz (48), 74-75.

Berezowsky, R.M.G.S., Sefton, V.B., 1979. Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulphate Leaching. 108th AIME Annual Meeting, New Orleans, 17-34.

Bhakta, P., 2003. Ammonium Thiosulfate Heap Leaching. In: C.A. Young vd. (Eds.), *Hydrometallurgy 2003 - Fifth International Conference*. TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 259-267.

Braul, P., 2013. Thiosulphate Going Commercial - Barrick's Goldstrike Pushes Research Forward on Cyanide alternative. *CIM Magazine*. <https://magazine.cim.org/en/February2013/upfront/Thiosulphate-going-commercial.aspx>, Son erişim tarihi: 30 Ağustos 2015

Breuer, P., 2015. Gold Strike with Thiosulphate. *CSIRO Journal - Resourceful*, 7, p. 8.

Choi, Y., Chefai, S., 2012. Co-Current and Counter Current Resin-in-Leach in Gold Leaching Processes. US Patent, US 20120183433 A1, 19 Temmuz.

Choi, Y., 2016. Selecting the Best Process for The Treatment of a Refractory Gold Ore - Barrick's Experience. ALTA Gold-PM Conference 2016, 21-18 May. ALTA Metallurgical Services, Melbourne, pp. 1-33.

- Choi, Y., Jeffrey, M.I., Wang, Q., Langhans, J.W., 2012. Method for Recovering Precious Metals and Copper from Leach Solutions. Patent No: WO 2012174349 A2, 20 Aralık.
- Dai, X., Breuer, P., Hewitt, D., Bergamin, A., 2013. Thiosulfate Process for Treating Gold Concentrates, World Gold 2013 Conference, Brisbane, pp. 61-70.
- Deschenes, G., Ritcey, G.M., 1990. Recovery of Gold from Aqueous Solutions. US Patent, US 4913730 A, 3 Nisan.
- DST, 2014, Cyanide-Free Process for Gold Extraction. Dundee Sustainable Technologies (DST), www.dundee-etechnologies.com
- Dunne, R., Levier, M., Acar, S., Kappes, R. 2009. Key-note Address: Newmont's Contribution to Gold Technology, World Gold Conference 2009, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Gauteng, South Africa, Proceedings: 221-230.
- E&MJ, 2012, The Current Status of Cyanide Regulations, http://www.e-mj.com/features/1656-the-current-status-of-cyanide-regulations.html#.VtA_Tp-Zu3lw, Son erişim tarihi: 2 Şubat 2016.
- Eugene, W.W.L., Mujumdar, A.S., 2009. Gold Extraction and Recovery Processes Minerals. Metals and Materials Technology Centre (M3TC), Faculty of Engineering, National University of Singapore.
- Euromines, 2015. EU Commission Confirms Sufficient Legislation in Place for Gold. European Association of Mining Industries, Metal Ores & Industrial Minerals. <http://www.euromines.org/news/eu-commission-confirms-sufficient-legislation-plac-e-gold>, Son erişim tarihi: 1 Eylül 2015.
- Fleming, C., 2008. Thiosulphate Leaching-An Alternative to Cyanidation in Gold Processing. SGS Mineral Services, T3 SGS 869, s. 2.
- Fleming, C., Wells, J., Thomas, K.G. 2002. Process for Recovering Gold from Thiosulfate Leach Solutions and Slurries with Ion Exchange Resin. US Patent, US 6344068 B1, 5 Şubat.
- Fleming, C.A., McMullen J., Thomas, K.G., Wells, J.A. 2001. Recent Advances in The Development of an Alternative to The Cyanidation Process - Based on Thiosulphate Leaching and Resin in Pulp. SGS Mineral Services, Technical Paper, March, 11.
- 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 and Metallurgical Processing, 20 (1): 1-9.
- Fujita, T., Kejun, L., Shibayama, A., Arima, H., Yen., W.T., 2003. Gold Leaching By Using Ammonium Thiosulfate Solution and Gold Recovery by Solvent Extraction and Cementation, Yawaza International Symposium, Editors: Kongoli, F., Itagaki, K., Yamauchi, C. ve Sahn H.Y., TMS (The Minerals, Metals & Materials Society), 293-305.
- Gámez, S., de la Torre, E., 2015. Treatment of a Poly-sulphide Ore by Ammoniacal Thiosulfate Solutions and Ion Flotation for Gold Recovery. Journal of Geological Resource and Engineering, 2: 82-88.
- Gorain, B.K., Kondos, P.D., Lakshmanan, V.I., 2016. Innovations in Gold and Silver Processing. In: V.I. Lakshmanan, R. Roy and V. Ramachandran (Eds.), Innovative Process Development in Metallurgical Industry. Springer, 393-428.
- Grosse, A.C., Dicoski, G.W., Shaw, M., Haddad, P.R. 2003. Leaching and Recovery of Gold Using Ammoniacal Thiosulfate Leach Liquors - A Review. Hydrometallurgy, 69 (1-3), 1-21.
- Groves, W.D., Blackman, L., 1995. Recovery of Precious Metals from Evaporite Sediments. US Patent, US 5405430 A, 11 Nisan.
- Guerra, E., 1997. A Study of the Factors Affecting Copper Cementation of Gold from Ammoniacal Thiosulphate Solution. MSc Thesis, The University of British Columbia, Canada.
- Gupta, C.K. Mukherjee, T.K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes. CRC Press, Boston.
- Habashi, F., 1999. A Textbook of Hydrometallurgy, Metallurgical Extractive Quebec Publications, Canada, 739.
- Hiskey, J.B., Lee, J., 2003. Kinetics of Gold Cementation on Copper in Ammoniacal Thiosulfate Solutions. Hydrometallurgy, 69 (1-3): 45-56.
- Jeffrey, M.I., Hewitt, D.M., Dai, X., Brunt, S.D., 2010. Ion Exchange Adsorption and Elution for Recovering Gold Thiosulfate from Leach Solutions. Hydrometallurgy, 100 (3-4): 136-143.
- Karavasteva, M., 2010. Kinetics and Deposit Morphology of Gold Cemented on Magnesium, Aluminum, Zinc, Iron and Copper from Ammonium Thiosulfate - Ammonia Solutions. Hydrometallurgy, 104 (1): 119-122.
- Kejun, L., Yen, W.T., Shibayama, A., Miyazaki, T., Fujita, T., 2004. Gold Extraction from Thiosulfate Solution Using Trioctylmethylammonium Chloride. Hydrometallurgy, 73 (1-2): 41-53
- Lakshmanan, V.I., Roy, R., Ramachandran, V., 2016. Innovative Process Development in Metallurgical Industry. Springer, 440.
- Lewis, A.E., 2010. Review of Metal Sulphide Precipitation. Hydrometallurgy, 104 (2): 222-234.
- Juárez-López, G., Rivera-Landero, I., Patiño-Cardona, F., Velazquez-Cruz, E.I., Yescas-Mendoza, E., Martínez-Martínez, R., 2017. The sodium dithionite influence during complex precipitation of $Au^+-S_2O_3^{2-}$. Gold Bulletin, 50, 25-32

- Lucheva, B.I., Iliev, P.K., Stefanova, V.P., 2015. Recovery of Silver from Zinc Cakes. *Bulgarian Chemical Communications*, 47: 112-117.
- Marsden, J., House, I., 2006. *The chemistry of Gold Extraction*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, USA, 688 pp.
- McKown, M.K., 2015. Chemical Innovations: Barrick Goldstrike Has A New Way to Process Ore, *Elko Daily Free Press*, http://elkodaily.com/mining/chemical-innovations-barrick-goldstrike-has-a-new-way-to-process/article_80e7341a-2e92-5a2e-9b85-809fdb463bd.html, Son erişim tarihi: 23 Mayıs 2017.
- Meng, Q., Cui, Y., Tong, X., Dong, P., Wang, K., 2013. Research Status of Gold Recovery from Thiosulfate Leaching Solution. *Advanced Materials Research*, 734-737, 977-981.
- Molleman, E., Dreisinger, D., 2002. The Treatment of Copper - Gold Ores by Ammonium Thiosulfate Leaching. *Hydrometallurgy* 66, 1-21.
- Navarro, P., Alvarez, R., Vargas, C., Alguacil, F.J., 2004. On The Use of Zinc for Gold Cementation from Ammoniacal-Thiosulphate Solutions. *Minerals Engineering*, 17 (6): 825-831.
- Nicol, M.J., O'Malley, G., 2002. Recovering Gold from Thiosulfate Leach Pulps via Ion Exchange. *The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, 54, 10, 44-46.
- O'Malley, G.P., 2002. Recovery of Gold from Thiosulfate Solutions and Pulps with Anion Exchange Resins. PhD Thesis, Murdoch University, Western Australia.
- Parker, G. K., Gow, R. N., Young, C. A., Twidwell, L. G., Hope, G. A. 2008. Spectroelectrochemical Investigation of the Reaction between Adsorbed Cuprous Cyanide and Gold Thiosulfate Ions at Activated Carbon Surfaces. *Hydrometallurgy 2008, Proceedings of the Sixth International Symposium*. Editors: Young, C.A., Taylor, P.R., Anderson, C.G., Choi, Y. Society for Mining Metallurgy, And Exploration, Inc.: Colorado, ABD, 779-790.
- Senanayake, G., 2004. Analysis of Reaction Kinetics, Speciation and Mechanism of Gold Leaching and Thiosulfate Oxidation by Ammoniacal Copper(II) Solutions. *Hydrometallurgy*, 75 (1-4): 55-75.
- Wan, R., LeVier, M., Clayton, R.B., 1994. Hydrometallurgical Process for the recovery of Precious Metal Values from Precious Metal Ores with Thiosulfate Lixiviant. US Patent, US 5354359 A, 11 Eylül.
- Wan, R.Y., LeVier, K.M., 2003. Solution Chemistry Factors for Gold Thiosulfate Heap Leaching. *International Journal of Mineral Processing*, 72 (1-4): 311-322.
- Wan, R.Y., Miller, J.D., Li, J. 2005. Thiohydrometallurgical Processes for Gold Recovery, *Innovations in Natural Resource Processing*. Proceedings of The Jan. D. Miller Symposium, Society for Mining Metallurgy & Exploration, Editörler: Young, C.A., Kellar, J.J., Free, M.L., Drelich, J., King, R.P. Colorado/ABD.
- West-Sells, P.G., Hackl, R.P., 2005. A Novel Thiosulfate Leach Process for the Treatment of Carbonaceous Gold Ores. In: G. Deschenes, D. Hodouin and L. Lorenzen (Eds.), *Treatment of Gold Ores*. The Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, Canada, pp. 209-223.
- Xia, C., 2008. Associated Sulfide Minerals in Thiosulfate Leaching of Gold: Problems and Solutions. PhD Thesis, Queen's University Kingston, Ontario, Canada.
- Xu, B., Yang, Y., Jiang, T., Li, Q., Zhang, X., Wang, D., 2015. Improved Thiosulfate Leaching of a Refractory Gold Concentrate Calcine with Additives. *Hydrometallurgy*, 152, 214-222.
- Yen, W.T., Liu, K.J., 2014. Method of Gold Recovery from Thiosulfate Solution. *International Mineral Processing Congress*, Santiago, Chile, 2801-2807.
- Yannopoulos, J.C., 1991. *The Extractive Metallurgy of Gold*. Van Nostrand Reinhold, New York, 281.
- Young, C.A., R.N. Gow, L.G. Twidwell, G.K. Parker, G.A. Hope. 2008. Cuprous Cyanide Adsorption on Activated Carbon: Pretreatment for Gold Take-Up from Thiosulfate Solutions. *Hydrometallurgy 2008, Proceedings of the Sixth International Symposium*. Editors: Young, C.A., Taylor, P.R., Anderson, C.G., Choi, Y. Society for Mining Metallurgy, And Exploration, Inc.: Colorado, ABD, 269-276.
- Zhang, H., Dreisinger, D. B. 2002. The Adsorption of Gold and Copper onto Ion-Exchange Resins from Ammoniacal Thiosulfate Solutions. *Hydrometallurgy*, 66, 67-76.
- Zhang, X.M., Senanayake, G., 2016. A Review of Ammoniacal Thiosulfate Leaching of Gold: An Update Useful for Further Research in Non-Cyanide Gold Lixiviants. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 37 (6): 385-411.
- Zhao, J., Wu, Z., Chen, J., 1997. Extraction of Gold from Thiosulfate Solutions with Alkylphosphorus Esters. *Hydrometallurgy*, 46, 363-372.
- Zouboulis, A.I., 1995. Silver Recovery from Aqueous Streams Using Ion Flotation. *Minerals Engineering*, 8 (12): 1477-1488.