

## ALTIN METALURJİSİNDE YENİ GELİŞMELER

### *Recent Advances in Gold Metallurgy\**

Yazar: Fathi Habashi\*\*

Çeviri: Ahmet Deniz Baş\*\*\*, \*\*\*\*

Ersin Y. Yazıcı\*\*\*\*\*

Oktay Celep\*\*\*\*\*

### ÖZET

Altının cevherlerden kazanımı eski çağlardan beri yapılmaktadır. Bununla beraber, modern endüstri yaklaşık yüzyıl önce, siyanürleme prosesinin bulunduğu 1887 yılında kurulmuştur. Bu proses, çeşitli cevherlere başarılı bir şekilde uygulanmış ve 1970'li yıllarda, 1 ppm'e kadar düşük Au içeren cevherleri de kapsayacak şekilde geniş uygulama alanı bulmuştur. Son on yıl içerisinde, doğrudan siyanür liçine uygun olmayan altın cevherlerinin değerlendirilmesine yönelik yeni kimyasal yöntemler geliştirilmiştir. Bunlara örnek olarak, altın içeren sülfürlü minerallerin asite dayanıklı tuğla ile astarlanmış otoklavlar içerisinde yüksek sıcaklık ve basınçta oksidasyonu verilebilir.

**Anahtar Kelimeler:** Altın, Metalurji, Siyanür Liçi, Refrakter Altın Cevheri

### ABSTRACT

Gold has been extracted from its ores since ancient times. The modern industry, however, was established about hundred years ago when the cyanidation process was invented in 1887. The process was applied successfully for a variety of ores and found wide-spread application in 1970's for ores containing as low as 1 ppm gold. In the last decade new chemical beneficiation process have been developed to treat ores that are not directly amenable to cyanidation. These involve aqueous oxidation of sulfide minerals containing gold at high temperature and pressure in autoclaves lined with acid-resisting brick.

**Key Words:** Gold, Metallurgy, Cyanide Leaching, Refractory Gold Ore

#### ÇEVİRENLERDEN NOT:

*Bu çeviri, yazarın izniyle "Recent Advances in Gold Metallurgy (1998)" yayınından tercüme edilmiş olup, yazarın tavsiyesi üzerine "Gold History Metallurgy and Culture (2009)" kitabından bazı bölümler ilave edilerek güncellenmiştir.*

\* Revisa de la Facultad de Ingeniera, Universidad Central de Venezuela, 13 (2), 43–54 (1998)

\*\* Maden-Metalurji Bölümü, Laval Üniversitesi, Quebec, Kanada

\*\*\* Maden-Metalurji Bölümü, Laval Üniversitesi, Quebec, Kanada, ahmet-deniz.bas.1@ulaval.ca

\*\*\*\* Arş. Gör., Hydromet B&PM Group, Maden Mühendisliği Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi

\*\*\*\*\* Yrd. Doç. Dr., Hydromet B&PM Group, Maden Mühendisliği Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi

\*\*\*\*\* Yrd. Doç. Dr., Hydromet B&PM Group, Maden Mühendisliği Bölümü, Karadeniz Teknik Üniversitesi

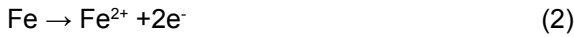
## 1. GİRİŞ

Altın, metalurji tarihinde çok önemli bir role sahiptir (Habashi, 1995). Eski insanlar tarafından değer verilmiş ve birçok farklı objeye dönüştürülerek kullanılmıştır. Eskiden, altını kazanmak için herhangi bir kimyasal veya metalurjik bilgiye ihtiyaç yoktu; çünkü, altın doğada metalik halde bulunduğu için bir tava yardımıyla yapılan basit bir yıkama işlemi ile (panning) parlak altın taneleri kolayca ayrılabilir ve bazende iri altın tanelerinin eritilmesi ile külçe altın elde edilebiliyordu. Ancak, bu işlemlerin yorucu ve büyük sabır gerektiren işlemler olması nedeniyle, simyacılar daha hızlı bir yöntem düşündüler: “baz metallerin altına dönüşümü”. Bir simyacı, bir parça demiri bakır sülfat çözeltisine daldırduğunda, demirin hızlı bir şekilde metalik bakır tabakası ile kaplandığını buldu. Bakırın demire dönüşmesi gibi görünen bu işlem esasen aşağıdaki tepkimelerle ifade edilmektedir:

İndirgenme



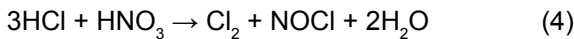
Oksitlenme (yükseltgenme)



Net tepkime



Fakat halen cevapsız kalan asıl önemli soru şuydu: Demir veya bakırın altına dönüşümü nasıl gerçekleşecekti? Altının en soylu metal olduğu, hiçbir asit ve bazda çözünmediği o zamanlarda da bilinmekteydi. Arap simyacı Cabir bin Hayyan (M.S. 720-813) tarafından altını çözebilen “kral suyu”nun (aqua regia / royal water) keşfedilmesi ile altının cevherlerden kazanımı için yeni bir yöntem geliştirilmiş oldu (Habashi, 1993). Kral suyu, tek olarak kullanıldıklarında altını çözemeyen hidroklorik asit ve nitrik asit karışımından oluşur. Bu karışımın etkisi açığa çıkan klor ve nitrosil klorür’e dayanır:



İsveçli bilim adamı kimyager Carl Wilhelm Scheele (1742-1786), 1774 yılında keşfettiği klorun, tüm metallerle tepkime verdiğini açıklamıştır. 1851 yılında Karl Friedrich Plattner (1800-1858, Freiberg), ilk kez klor gazının sulu çözeltisini altının cevherlerden kazanımı için uygulamıştır. “Metallerin dönüşümü” yaklaşımı, ondokuzuncu yüzyılın kimyacıları tarafından terk edilmesine rağmen, metalik demir, klorür liçi çözeltisinden

altının indirgenmesi amacıyla kullanılmıştır. Söz konusu işlem aşağıdaki tepkime ile ifade edilebilir:



## 2. SİYANÜR LİÇİ

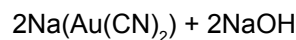
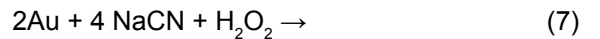
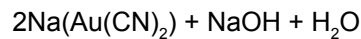
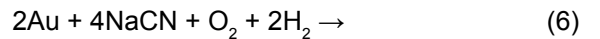
Patenti MacArthur ve arkadaşlarına ait olan siyanür liçi prosesi iki aşamadan oluşmaktadır (Habashi, 1987):

- Alkali siyanür çözeltisi ile cevherdeki altının çözündürülmesi
- Liç çözeltilerinden altının metalik çinko ile çöktürülmesi

### 2.1. Altının siyanür çözeltilerinde çözünmesi

Siyanür çözeltisinin metalik altını çözebilme özelliği, 1783 yılında Scheele tarafından, kendi keşfettiği hidrojen siyanürü kullandığı deneyler ile belirlenmiştir (Habashi, 1967). Altının çözündüğü siyanür çözeltisi (yükü çözelti) Elkington tarafından altının elektrokaplama için gerekli banyo çözeltisi olarak kullanılmıştır. Altının çözünmesi, Rusya’da Bagraton (1884), Almanya’da Elsner (1846) ve İngiltere’de Faraday (1857) gibi dönemin tanınmış kimyagerleri tarafından araştırılmıştır. Ancak, elde edilen bilgileri ilk kez 1887 yılında MacArthur (Resim 1) altın cevherlerine uygulamıştır. Proses, endüstriyel olarak uygulanmaya başlandığında birçok üniversitede buna yönelik araştırmalar da başlatılmıştır.

En önemli katkılar 1896 yılında Bodlander tarafından yapılmıştır. İlk olarak, oksijenin çözünme işlemi için gerekli olduğunu kanıtlamıştır. Bu olguyu Elsner ve Faraday da destekliyordu fakat MacArthur buna şüpheyle yaklaşıyordu. Ayrıca, altının çözünmesi sırasında ara ürün olarak hidrojen peroksitin oluştuğunu keşfetmiş ve aşağıdaki sunulan iki çözünme tepkimesini önermiştir:





Resim 1. John Stewart MacArthur (1871-1908), cevherlerden altın kazanımı için siyanür içini keşfeden kişi

Daha sonra yapılan çalışmalar, ilk tepkimenin (6) liç işlemi için daha önemli olduğunu ortaya koymuştur (Habashi, 1993). Siyanür çözeltisinin altın üzerindeki etkisi uzun bir süre üç sebepten dolayı gizemini korumuştur:

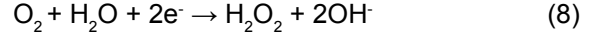
- En soylu metal olan ve sıcak konsantre kral suyu hariç diğer hiçbir asitte çözünmeyen altın, nasıl oluyor da oda sıcaklığında çok seyreltik NaCN veya KCN (%0,01-%0,1) çözeltisinde çözünebiliyor ?
- Derişik NaCN çözeltisinin, seyreltik çözeltiden daha etkili olmadığı bulunmuştur. Sıkça sorulan diğer bir soru da NaCN konsantrasyonunun altın kazanımına olan etkisi Şekil 1'deki gibi gerçekleşirken, neden diğer metallerin çözünme davranışı benzer özellik göstermemektedir? Altın dışındaki metallerin konsantre asit ile liçi, seyreltik çözeltilere nazaran daha hızlıdır.
- Oksijenin tek başına altını oksitlemede hiçbir etkisi olmamasına rağmen, neden siyanür liçinde kullanılması zorunludur ?

Bütün bu açıklanamayan sorular, prosesin bulunuşundan 60 yıl sonra, altının siyanür çözeltisinde çözünmesinin elektrokimyasal bir süreç (galvanik hücre gibi) olduğunun anlaşılması ile açıklığa kavuşmuştur.

Bunu açıklayabilmek için, küre şeklinde küçük bir altın tanesi KCN jeli içine daldırılmış, ve altın yüzeyine bir yönden hava üflenmiştir. Hava ile temas etmeyen altın yüzeyinin korozyona uğradığı gözlenmiştir (Şekil 2). Küre etrafında galvanik hücre oluşmuştur; yani oksijene az maruz kalan yüzey anot gibi davranırken, oksijene doğrudan maruz kalan yüzey katot gibi davranmıştır. Böylece, oksijen, altın yüzeyindeki elektronları alır-

ken, altın iyonları da çözeltiliye geçerek siyanür ile hızlı bir şekilde kompleks oluşturmuştur. Bu süreç, aşağıdaki tepkimeler ile ifade edilebilir:

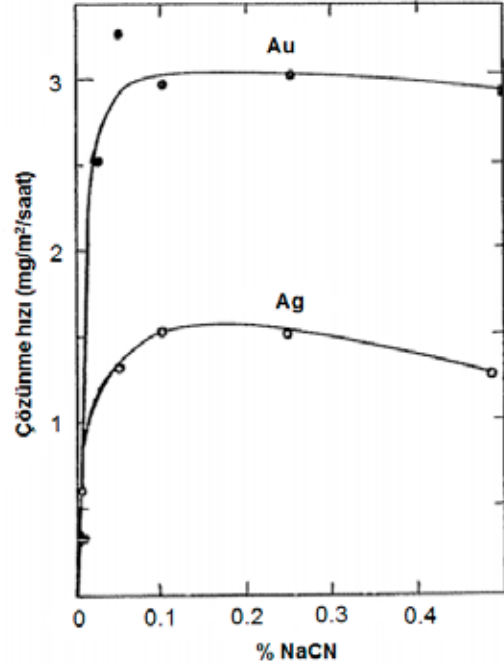
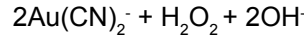
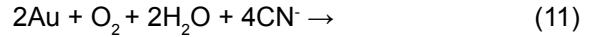
Oksijenin katodik bölgede indirgenmesi:



Altının anodik bölgede oksitlenmesi (9) ve siyanür ile altın iyonlarının ( $\text{Au}^+$ ) kompleks oluşması (10):



Genel tepkime şöyle ifade edilir:

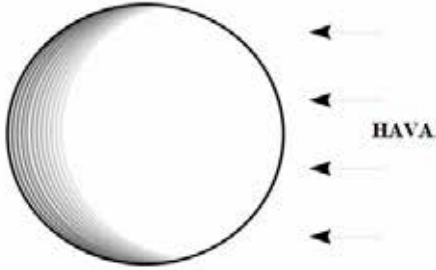


Şekil 1. Siyanür konsantrasyonunun, havaya doygun çözeltide Au ve Ag çözünmesine etkisi (Maclaurin, 1983; Barsky vd, 1934)

## 2.2. Yabancı İyonların Etkisi

Doğada altın, çoğunlukla doğal metalik haliyle ve bunun da neredeyse tamamı çeşitli oranlarda gümüş içeren alaşımlar halinde bulunmaktadır. Altın karakteristik olarak belli bazı mineraller ile beraber bulunur. Bu minerallerin en önemlileri pirit, galen, sfalerit, arsenopirit, stibnit, pirotin ve kalkopiritir. Çeşitli selenyum mineralleri ve manyetit de bu minerallere ilave edilebilir. Güney Afrika'nın Witwatersrand bölgesinde altın ile beraber uranit ve daha az oranda tukulit gibi mi-

neraller bulunmaktadır. Uranyum, altın kazanımı sürecinde yan ürün olarak kazanılmaktadır. Ayrıca, bazı altın cevherlerinde karbonlu bileşenlere rastlanmaktadır.

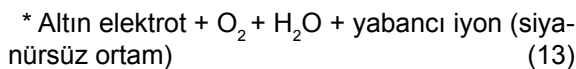
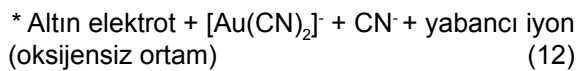


Şekil 2. Altının siyanür çözeltisinde çözünmesi sırasındaki galvanik davranışı

En sık karşılaşılan gang mineralleri olarak kuvars, feldispat, mika, garnet ve kalsit sayılabilir. Gang mineralleri siyanür çözeltisinde çözünmesine karşın, bazı metalik mineraller belli oranlarda çözünmektedir. Karbonlu malzemeler liç çözeltilerinden altın-siyanür kompleksini adsorpladıkları için büyük sorunlara yol açmaktadır.

$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi siyanür çözeltilerinde altın ve gümüşün çözünmesinde önemli etkisi olmayan bazı iyonlar hariç, diğer iyonlar çözünmeyi olumlu ya da olumsuz yönde etkileyebilmektedir.  $\text{Pb}^{2+}$  iyonlarının, çözeltildeki konsantrasyonuna bağlı olarak, çözünmeye olumlu veya olumsuz etkisi vardır. Yabancı iyonların çözünme işlemine etkilerini açıklamak zordur çünkü çözünme eş zamanlı gerçekleşen iki tepkimeden oluşur: altın- veya gümüş-siyanür iyonunun oluşumunu içeren oksitlenme tepkimesi (9) ve oksijenin indirgenme tepkimesi (8). Hangi tepkimenin yabancı iyonlardan etkilendiğini belirlemek kolay olmadığı gibi literatürde buna yönelik birçok farklı görüş mevcuttur. Konu ile ilgili mevcut bilgiler, saf altın numunesi kullanılarak yabancı iyonların etkilerinin çalışılmasıyla elde edilmiştir.

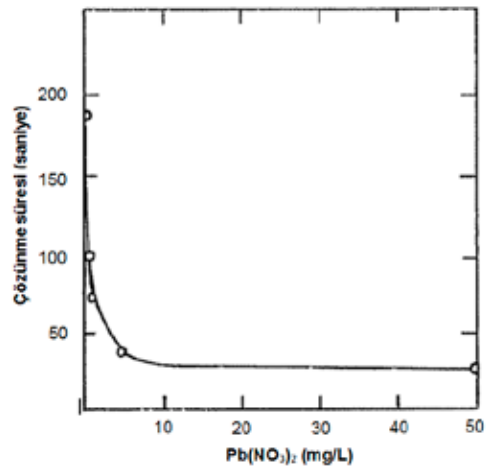
Yabancı iyonların etkisini anlamaya yönelik yaklaşımlardan biri de, bu etkiyi anodik ve katodik tepkimeler üzerinden ayrı ayrı çalışmaktır. Bunun için, altın (veya gümüş) elektrotları potansiyel-akımyoğunluklarındaki değişimler, iki ayrı deney yapılarak araştırılabilir:



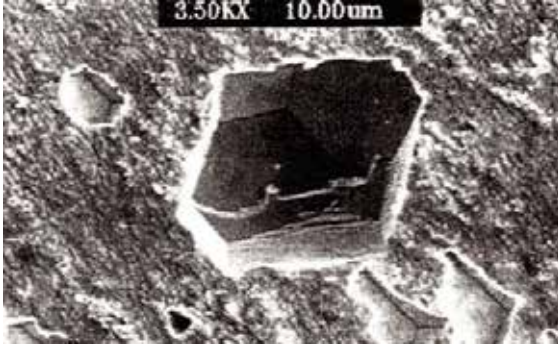
Birinci deney ile, oksijenin altın yüzeyine indirgenmesinde yabancı iyonun etkisi ve ikinci deney ile de aynı iyonun anodik tepkimeye (siyanür çözeltisinde altının çözünmesine) etkisi açıklanabilir. Ancak, bu tür deneylerin sonuçları dikkatle yorumlanmalıdır; çünkü, çözünme için uygulanan potansiyel, gerçek siyanür liçinden farklıdır. Zira, örneğin bu koşullarda oksijen,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'ye değil  $\text{OH}^-$ 'a indirgenmektedir. Yabancı iyonların etkisini araştırmada diğer bir yaklaşım ise, yabancı iyonların radyoaktif indikatörlerini kullanmaktır.

### 2.2.1. Kinetik Etki

Az miktarda kurşun, bizmut, talyum ve civa tuzlarının çözünmeyi hızlandırdığı birçok araştırmacı tarafından belirtilmiştir (Şekil 3). Siyanür çözeltisindeki elektrot potansiyelleri incelendiğinde, altının sadece bu dört metalin ( $\text{Pb}$ ,  $\text{Bi}$ ,  $\text{Tl}$ ,  $\text{Hg}$ ) iyonlarıyla yer değiştirdiği görülmektedir. Buna bağlı olarak, bu iyonların varlığında altının daha hızlı çözünmesinin nedeni, altının yer değiştiren bu iyonlarla alaşım oluşturması sonucunda yüzey özelliklerinin değişmesine bağlanabilir. İlk araştırmacılar,  $\text{Pb}^{2+}$  iyonu içeren siyanür çözeltilerinde, altın yüzeyinde kurşuna rastlamış fakat yapısını incelememişlerdir. Son yıllarda yapılan elektron mikroskobu çalışmaları ile yüzeyde kurşun-altın alaşımı olduğu belirlenmiştir (Şekil 4) (Mussati vd, 1997). Bu alaşımın kolayca çözünmesi kurşunun çözünme sürecinde katalitik etkisi olduğunu göstermiştir. Tesis uygulamalarında kurşun tuzlarının, sülfürlü minerallerin olumsuz etkisini engellemek amacıyla siyanür çözeltisine ilave edilmesi yaygın bir uygulamadır. Bununla beraber, aşırı oranda kurşun tuzu ilavesi altının çözünmesini olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 3. Kurşunun altın çözünmesine etkisi (%0,1 NaCN) (Fink ve Putnam, 1950)



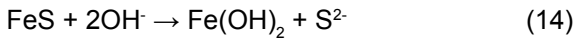
Şekil 4. Siyanür liçi sırasında birkaç mg  $Pb(NO_3)_2$  varlığında altın yüzeyinde altın-kurşun alaşımı (Mussatti vd, 1997)

### 2.2.2. Olumsuz Etki

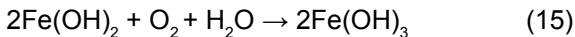
$Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ve  $Ba^{2+}$  gibi metalik kationlar (son ikisi sadece yüksek alkali koşullarda) çözünmeyi olumsuz yönde etkilerler.  $Pb^{2+}$  iyonunun siyanür liçinde çok önemli bir role sahip olduğu bilinmekle beraber altının çözünmesi üzerindeki etkisi tartışmalıdır. Bir önceki bölümde anlatılan olumlu etkisinin yanısıra bazı çalışmalarda olumsuz etkisi olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak,  $Pb^{2+}$  iyonlarının siyanür iyonlarına oranla daha az miktarda bulunması çözünmeyi hızlandırmakta iken  $Pb^{2+}/CN^-$  oranı belli bir değeri aştığında çözünme olumsuz etkilenmektedir. Ayrıca, sülfür iyonları ve ksantat gibi bazı flotasyon reaktiflerinin (eğer altın sülfürlü mineraller ile birlikte ise sülfür flotasyonu yapılarak altın konsantrasyonu üretilir), altının çözünmesini yavaşlattığı bilinmektedir. Bu olumsuz etki aşağıda belirtilen sebeplerden dolayı kaynaklanabilir:

#### 2.2.2.1. Oksijen Tüketimi

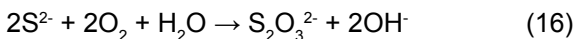
Altının çözünmesi için oksijen gereklidir. Yan tepkimelerden dolayı çözeltinin oksijen içeriği azaldığında altının çözünme hızı düşmektedir. Altın ile beraber pirotinin bulunduğu bazı cevherlerde, pirotin alkali ortamda ferrus hidroksit ve sülfür oluşturarak bozunmaktadır (14). Bu da çözeltideki oksijen konsantrasyonunun azalmasına neden olmaktadır.



Oksijen varlığında, ferrus hidroksit kolayca ferrik hidroksite yükseltgenir:



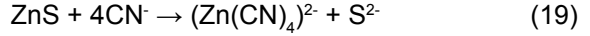
Sülfür iyonu ise tiyosülfata ve polisülfüre oksitlenir:



#### 2.2.2.2. Serbest Siyanür Tüketimi

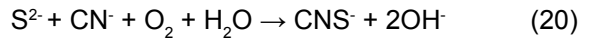
##### • Siyanür komplekslerinin oluşumu

Altın cevherlerinde bulunan bazı bakır, çinko ve demir mineralleri siyanür çözeltilerinde kolayca çözünmekte ve böylece çözeltinin siyanür konsantrasyonunu azaltmaktadır. Örnek olarak saleritin çözünmesi verilebilir:



##### • Tiyosiyanat oluşumu

Sülfürlü mineraller içeren cevherlerde, serbest hale gelen sülfür iyonu, siyanür ve oksijen ile tepkimeye girerek tiyosiyanat oluşturur. Tiyosiyanatın altın üzerinde herhangi bir etkisi yoktur:



##### • Gang mineralleri üzerine adsorpsiyon

Altın içeren cevher ve konsantreler, kuvars, alümina silikat veya diğer silikatlar içerebilirler. Bu mineraller alkali çözeltilerde ince boyutlarda bulunuyor ise koloidal silikat ve alümina oluştururlar. Ayrıca, eğer cevherde demir sülfürler mevcut ise ferrik hidroksit oluşur. Bu gang mineralleri potasyum siyanür için yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahiptirler.

#### 2.2.2.3. Metal Yüzeyinde Film Oluşumu

##### • Sülfürler

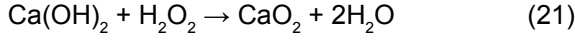
Siyanür çözeltisindeki sülfür iyonlarının olumsuz etkisi bilinmektedir (Şekil 5). 0,5 ppm'e kadar düşük seviyedeki sülfür iyonları bile bu etkiyi göstermektedir. Bu olumsuz etki, çözeltinin siyanür ve oksijen içeriğinin tükenmesi ile ilgili değildir çünkü liç çözeltisi genellikle yüksek miktarda siyanür ve oksijen içermektedir. Altın yüzeyinde oluşan çözünmez altın-sülfür filminin altın liç çözeltisi ile temasını engelleyerek çözünmeyi olumsuz etkilediği düşünülmektedir.

Sülfür iyonunun KCN çözeltisinde ve oksijen bulunmadığı durumda (12) altının elektrot potansiyeline etkisi neredeyse yok iken, oksijen varlığında ve KCN bulunmadığında (13) etkisi büyüktür. Eser miktardaki sülfür, oksijenin katodik bölgedeki indirgenmesini etkileyerek altın yüzeyini pasifleştirmektedir. Sülfürün anodik tepkimeye bir etkisi yoktur.

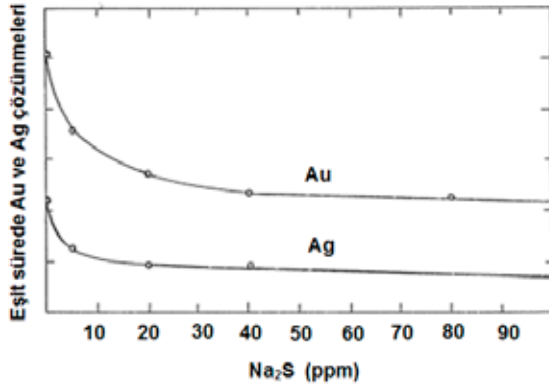
##### • Peroksitler

Kalsiyum iyonlarının altın çözünmesine herhangi bir etkisi bulunmamaktadır. >pH 11,5'da altının

çözünme hızı büyük oranda azalmaktadır. Aynı pH değeri (> 11,5) için, Ca(OH)<sub>2</sub> ile ayarlanmış çözeltilerde, KOH kullanımına nazaran altın ve gümüş çözünmesinde daha belirgin bir düşüş gözlenmiştir (Şekil 6). Bu düşüş, metal yüzeyinde çözelti ile teması engelleyen kalsiyum peroksit oluşumuna bağlanabilir. Kalsiyum peroksit oluşumunun, kireç ve hidrojen peroksitin çözeltilde birikmesi sonucunda oluştuğu düşünülmektedir:



Oluşan kalsiyum peroksit, kimyasal analiz ile belirlenebilir. X-ışını difraksiyonu kullanılarak bu oluşum kanıtlanmıştır. Ayrıca Ba(OH)<sub>2</sub>'nin de benzer davranış gösterdiği tespit edilmiştir. Kireç, siyanür tesislerinde pulp pH'sının ayarlanmasında ve tikinlerde çökelmeyi hızlandırması amacıyla yaygın olarak kullanılan bir kimyasaldır. Bu nedenlerle kirecin kullanımında dikkat edilmesi gerekmektedir.



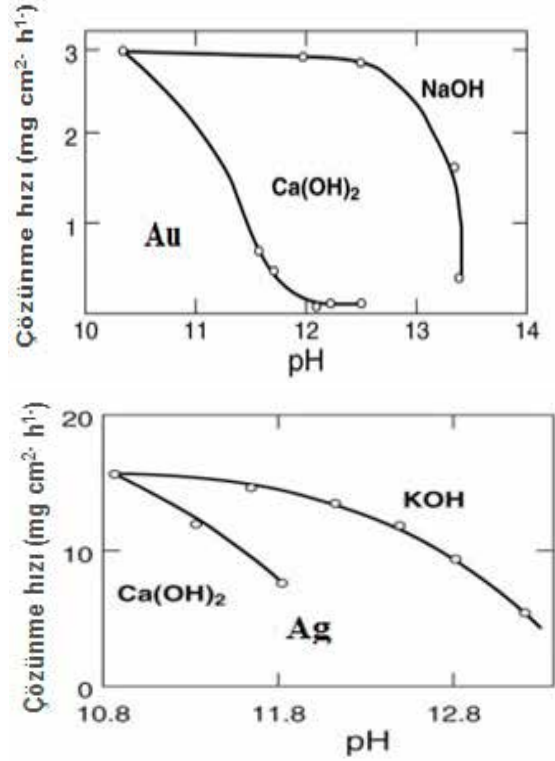
Şekil 5. Na<sub>2</sub>S'nin altın ve gümüş çözümlerine etkisi (%0,25 KCN) (Julian ve Smart, 1921)

#### • Oksitler

Siyanür çözeltilerine ozon ilavesi altının çözünme hızını düşürmektedir. Oluşan altın oksit tabakası altın yüzeyini tuğla kırmızısı rengine dönüştürmekte ve altın kazanımını olumsuz etkilemektedir. Aynı zamanda, potasyum siyanür ozon varlığında aşağıdaki tepkimeye göre oksitlenmektedir:



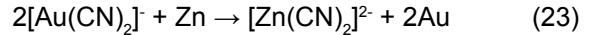
Altının çözünme hızı, çok düşük miktarda (0,4 ppm kadar) potasyum etilen ksantat ilavesiyle bile azalmaktadır. Altınla birlikte bulunan sülfürlü minerallerin siyanür liçi öncesi flotasyon ile zenginleştirilmesi sırasında bazı zorluklar ile karşılaşmaktadır. Altın yüzeyinin kırmızısı renge dönüşmesi altın ksantat filmi oluştuğuna işaret etmektedir. Bu oluşum, S<sup>35</sup> kodlu potasyum ksantat kullanılarak doğrulanmıştır.



Şekil 6. Yüksek alkali şartlarda kalsiyum iyonlarının metal çözünmesine olumsuz etkisi (Habashi, 1967).

### 2.3. Altının Çöktürülmesi

Simyacıların hayali olan "demirin bakıra dönüşümü"nden yola çıkan MacArthur, siyanür çözeltilerinden altını çöktürebilmek için çinko talaşı kullanmıştır:



Bu yöntem, 1904 yılında C.W. Merrill'in çinko tozu kullanımıyla ve ardından T.B. Crowe'un çinko ilavesinden önce çözeltilerden havayı vakumlu bir tanktan geçirmek suretiyle uzaklaştırması ile daha da etkili bir yöntem haline gelmiştir. Bu yeni yöntem, Amerika'da geliştirilmiş ve sonrasında Merrill-Crowe prosesi olarak tanınmıştır.

### 3. ALTIN ÇÖZELTİSİNİN ZENGİNLEŞTİRİLMESİ

Siyanür liçi çözeltilerinde altının zenginleştirilmesinde üç yöntem bulunmaktadır:

- \* Aktif karbon adsorpsiyonu (ve sonrasında sıyırma)
- \* İyon değiştirici reçine yöntemi (ve sonrasında sıyırma)
- \* Organik çözücüler ile altının kazanımı (ve sonrasında sıyırma)

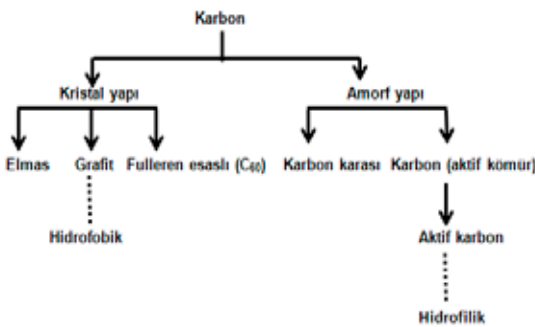


### 3.1. Aktif Karbon Adsorpsiyonu

Aktif karbon, metalurjide ilk kez klorlama prosesi sonrasında çözültiden altın kazanımı amacıyla kullanılmıştır. Klorlama yönteminin yerini alan siyanür liçi yönteminde de aktif karbonlar kullanılmaktadır. Her iki proseste de altın, yüklü karbonlardan karbonların yakılması ve ergitilerek külçe olarak dökülmesi gibi karbon sarfiyatı çok yüksek bir süreçle kazanılmaktadır. Çinko tozu ile altın kazanımı teknolojisindeki gelişmelere bağlı olarak aktif karbon yöntemi bir süre sonra terk edilmiştir. Ancak, 1950'li yılların başlarında altın ve gümüşün yüklü karbonlardan sıyırılması sağlayan bir yöntemin geliştirilmesi ile aktif karbon uygulaması yeniden dikkatleri çekmiştir. Sıyırma işlemi sayesinde karbonlar yeniden kullanılabilir. Ayrıca, sıyırma işlemi ile birlikte aktif karbon yöntemi bir çözelti zenginleştirme/saflaştırma aşaması haline gelmiştir. Bu gelişmeler, yöntemin dünya genelinde uygulanmasını sağlamıştır. Metal iyonlarının aktif karbona adsorpsiyonu iyon değiştirici reçinelere göre çok düşüktür ve genellikle sadece anyonlar için uygundur. Ancak, aktif karbonların maliyeti reçinelere göre düşüktür.

#### 3.1.1. Aktif Karbonların Hazırlanması

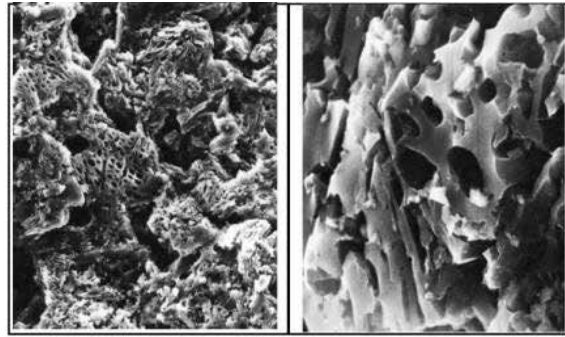
İki tür karbon vardır: kristal (grafit ve elmas gibi) ve amorf (X-ışını difraksiyonunda pik vermezler) yapıda olan karbonlar (Şekil 7). Amorf karbonlar, kimyasal olarak birbirine benzeyen fakat fiziksel olarak farklılık gösteren iki türden oluşmaktadır:



Şekil 7. Karbon çeşitleri (Habashi, 1993)

\* **Karbon karası (carbon black):** Bunlar gözenekli olmayan küçük karbon taneleridir ve doğal gaz, asetilen, yağ, reçine, katran gibi gaz veya sıvı karbonlu malzemelerin sınırlı hava ile kısmi yanmasıyla hazırlanır. Lamba karası ve asetilen karası bu grubun tipik türleridir. Bunlar kavuçu sanayinde ve mürekkep imalatında pigment olarak kullanılırlar.

\* **Aktif karbon (charcoal):** Bu tür karbonlar kömür, tahta, fındık kabuğu, şeker ve sentetik reçine gibi karbonlu malzemelerin havasız ortamda yaklaşık 600°C'de karbon dışındaki bileşenlerin uzaklaştırılmasıyla (karbonlaştırma) hazırlanır. Bunlar düşük gözenekliliğe sahiptirler, fakat hava, klor veya buhar ortamında 400-800°C'de kısa süre ısıtıldıklarında yüksek gözenekliliğe ulaşmaktadırlar. Bu yüksek gözenekli malzemelere aktif karbon denilmektedir (Resim 2) ve kimya-metalurji endüstrisinde adsorbant olarak, genellikle çapı 2 mm peletler halinde kullanılmaktadır.



Resim 2. Aktif karbonun elektron mikroskop görüntüleri

Aktifleştirme aşamasında, karbon dışındaki malzemeler yakılarak yeni gözenekler oluşturulmakta ve var olanlar genişletilmektedir. Bu da kömürün küçük gözenekli yapısının büyümesini sağlamaktadır. Düşük sıcaklıkta (400°C) aktifleşen karbonlara L-tipi, yüksek sıcaklıkta (800°C) aktifleşenlere ise H-tipi karbon denilmektedir. H-tipi karbonlar, aktifleştirme sonrasında inert bir ortamda soğutulmadığı takdirde, L-tipine dönüşürler.

#### 3.1.2. Aktif Karbonun Özellikleri

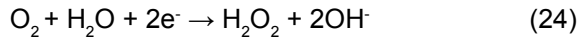
Aktif karbonun özellikleri esas olarak aktifleştirme sıcaklığına bağlı olarak değişir. Aktif karbonlar yüksek oranda hidrojen ve oksijen içerirler. Bunların, "yüzey kompleksleri" halinde kimyasal bağlarla bağlı oldukları düşünülmektedir. Bu nedenle, aktif karbonlar sadece elementel karbonun amorf formu değil aslında kompleks organik polimerler olarak kabul edilmelidir. Şekil 8'de aktif karbon üzerinde belirlenmiş bazı organik yüzey grupları gösterilmiştir. L-tipi karbonlar düşük yüzey alanlarından dolayı yaygın olarak kullanılmazlar.

550°C'de ısıtılarak hazırlanan şekerden üretilen aktif karbonlar (şeker kömürü), her 100 karbon atomu için yaklaşık 30 hidrojen atomu ve 9 oksi-

jen atomu içerirler. 800°C'de hazırlanan karbonlar ise her 100 karbon atomu için yaklaşık 20 hidrojen ve 6 oksijen atomuna sahiptir. Aktifleştirme sırasında uçucu malzemelerin çoğu uzaklaştırıldığı için karbonun kül içeriği sıcaklık artışıyla beraber artmaktadır. Kül, karbonun adsorpsiyon özelliklerini etkileyebilmektedir. Sakkarozdan üretilen karbonlar en düşük kül içeriğine sahiptirler.

\* **Saf su ve oksijenin rolü:** Aktif karbon saf su içinde karıştırıldığında, uygulanan aktifleştirme yöntemine bağlı olarak pH asidik veya bazik tarafa doğru değişir. pH'nın asidik veya bazik tarafa olması, karbonların sırasıyla baz veya asit adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu gösterir. Ancak, oksijenin olmadığı durumda adsorpsiyon gerçekleşmez. Bu nedenle, 950°C'de aktifleştirilen ve yüksek vakum altında içindeki gazların çıkışı sağlanıp inert bir ortamda soğutulan karbonlar, havası uzaklaştırılmış seyreltik çözeltilerden mineral asitlerini adsorplayamazlar.

Adsorpsiyon, oksijen basıncına bağlı olarak ilerler (Şekil 9). Ayrıca, seyreltik asit çözeltilesindeki karbon süspansiyonuna oksijen verildikten sonra süspansiyon filtre edilirse, sıvı kısımda hidrojen peroksit tespit edilir. H-tipi karbonlar, L-tipi karbonlara göre daha fazla peroksit üretirler. Hidrojen peroksit, oksijenin karbon yüzeyinde indirgenmesi ile oluşmaktadır:



Elektronlar karbon tarafından sağlandığı için karbon pozitif yüke sahiptir. Karbon yüzeyindeki elektriksel nötrlüğü korumak için çözeltideki OH<sup>-</sup> ve diğer iyonlar karbon yüzeyine adsorbe olurlar. Hidrojen peroksit oluşumuna bağlı olarak bazı karbonlar Fe<sup>2+</sup>'nin Fe<sup>3+</sup>'e ve sülfüroz asitin sülfürik asite yükseltgenmesini katalize ederler. Yukarıdaki tepkime (24), H-tipi karbonların saf su içerisinde karıştırıldığında ortam pH'sının neden bazik bölgeye kaydığını açıklamaktadır. Bu pH değişimi, aşağıda açıklanacağı gibi, karbonlar sulu çözelti ile temas halinde olduğunda önemli bir rol oynamaktadır.

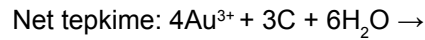
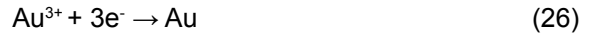
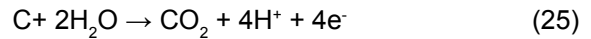
\* **Metal iyonları ile tepkime:** Kompleks oluşturucu reaktiflerin bulunmadığı durumda ve düşük pH değerinde, metal iyonu sorpsiyonu gerçekleşmez. Ancak, nötr veya zayıf asidik çözeltilerdeki (>pH 4) civa, bakır, kobalt, nikel veya kurşun gibi metal iyonları H-tipi karbonların yüzeyine indirgenirler çünkü bu karbonların sulu süspansiyonları genellikle baziktir. Bir kilogram karbon yaklaşık 2 g metal iyonu adsorplar. Bu

nedenle de, aktif karbonlar metal iyonları içeren yüzey sularının temizlenmesinde kullanılırlar.

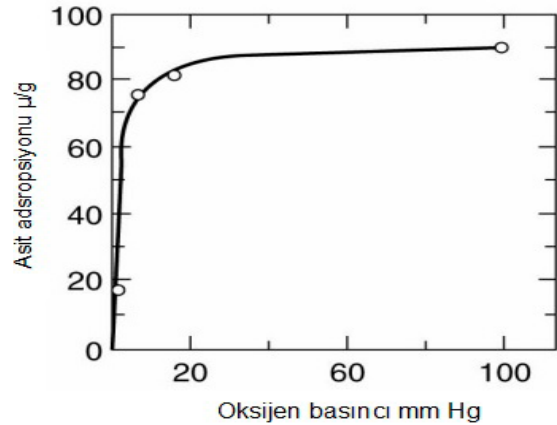


Şekil 8. Aktif karbonun yüzeyinde olduğu öngörülen bazı yüzey oksitlerin yapıları

\* **İndirgenme özellikleri:** L-tipi karbonlar, ortam sıcaklığında Au<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup> ve Hg<sup>2+</sup> tuz çözeltilerini kolaylıkla metaller indirgeyebilirler. Örneğin:



Bu işlem, eskiden uygulanan klor liç çözeltilerinden altın kazanımının esasını oluşturmaktadır.



Şekil 9. Aktif karbon üzerine asit adsorpsiyonuna oksijenin etkisi (Frumkin vd, 1931)

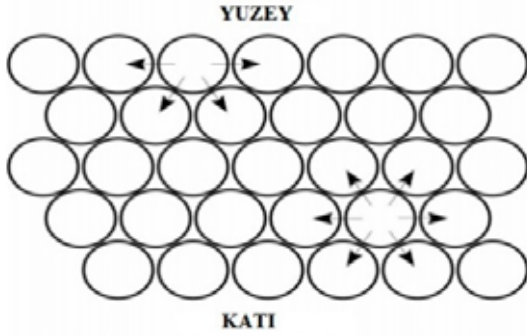
### 3.1.3. Adsorpsiyon Mekanizması

Adsorpsiyon, bir yüzey atomuna etki eden atomlar arası kuvvetlerin katı içindeki atoma etki eden kuvvetlere göre daha az olmasından ileri gelir. Bir yüzey atomuna etki eden ve yönü katı içine doğru olan net bir bileşke kuvvet oluşmaktadır (Şekil 10). Bu nedenle, katı yüzeyi doymamış haldedir ve molekülleri adsorplar.

Sıcaklığın adsorpsiyona etkisi araştırıldığında, gerçekleşen bazı süreçlerin sıcaklık artışıyla arttığı bazıları azaldığı bulunmuştur. Fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki tür adsorpsiyondan bahsedilebilir:

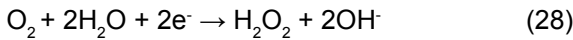


\* **Fiziksel adsorpsiyon:** Bu adsorpsiyon türünde süreç egzotermik olduğundan dolayı, denge anında adsorbe olan madde miktarı sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Bu nedenle, sıcaklık artırıldığında desorpsiyon gerçekleşir, yani süreç tersinirdir. Moleküller yüzeye zayıf van der Waals ve hidrojen bağları ile tutunmaktadırlar. Şekil 11'de gümüşün siyanür çözeltilerinden aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda sıcaklığın etkisi gösterilmiştir.



Şekil 10. Aktif karbonun yüzeyindeki atomların davranışı

\* **Kimyasal adsorpsiyon:** Burada süreç endotermik olduğundan dolayı denge anında adsorplanan madde miktarı, sıcaklığın artışı ile beraber artmaktadır. Bu adsorpsiyon türü kemisorpsiyon olarak da isimlendirilir. Kemisorpsiyon, esasen katı yüzeyinde gerçekleşen kimyasal bir tepkimedir ve, iyon değişimi ve indirgenme süreçlerini içerebilir. Tersinir bir işlem değildir. Kemisorpsiyon işlemi adsorbantın yüzeyinden içine doğru ilerleyebilir ve bu da adsorpsiyonun olağan bir heterojen tepkime olduğunu gösterir. Altın siyanür kompleksi karbon üzerine fiziksel olarak adsorbe olur. Önceden de bahsedildiği gibi oksijen varlığı şarttır çünkü, oksijen karbon yüzeyinde aşağıdaki tepkimeye göre indirgenir:

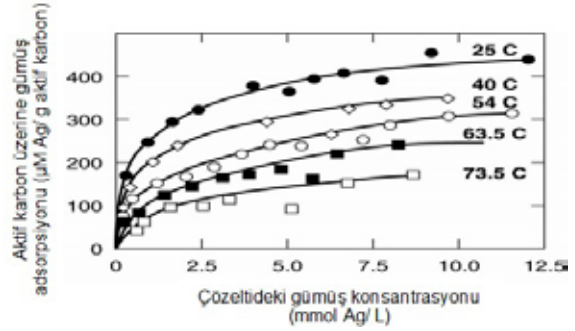


Elektronlar karbon tarafından sağlanır. Bu nedenle, karbon pozitif yük kazanır iken bunun bir sonucu olarak negatif yüklü altın siyanür kompleksi  $(Au(CN)_2)^-$  pozitif yüklü karbon yüzeyine doğru çekilir. Sadece anyonlar adsorplanır. Katyonlar yüksek pH değerinde yüzeyde çöker.

### 3.1.4. Organik Çözücülerin Etkisi

Asetonun altın siyanür kompleksinin adsorpsiyonunu azalttığı belirlenmiştir. Desorpsiyonla ilgili çalışmalar incelendiğinde, alkollerin adsorpsi-

yonu olumsuz etkilediği görülmektedir. Metanol, etanol, izopropil alkol ve asetonitril gibi alkollerin karbon yüzeyinden altının desorpsiyon hızını artırdığı bulunmuştur. Örneğin, %20 etanol içeren %0,1 NaCN ve %1 NaOH çözeltisinde  $93^\circ C$ 'de yüklü karbondan altın kolayca desorbe olurken, alkol olmadığı durumda altının desorpsiyonu zorlaşmaktadır (Şekil 12). Tipik bir aktif karbon, ağırlığının yaklaşık %12'si kadar etanol adsorplayabilmektedir. Desorpsiyon, sıcaklığın artışı ile beraber artmaktadır (Şekil 13).



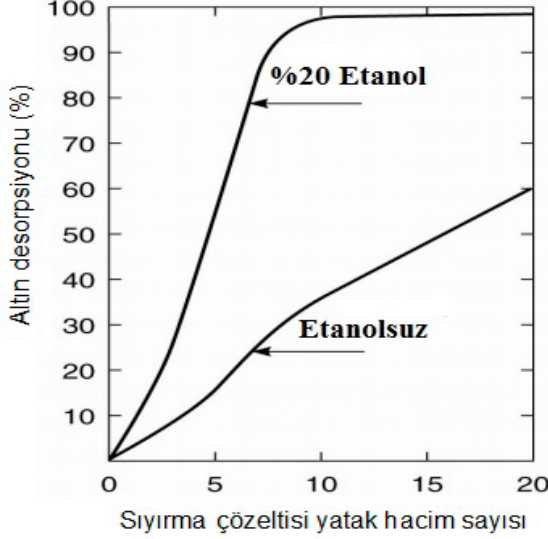
Şekil 11. Gümüş siyanürün aktif karbona adsorpsiyon izotermi (Dixon vd, 1978)

Alkollerin adsorpsiyon üzerindeki olumsuz etkileri, alkollerin düşük di-elektrik sabitleriyle açıklanabilir. Alkollerin di-elektrik sabitleri sıcaklığın artışıyla daha da azalmaktadır. Bir ortamın di-elektrik sabiti polaritesi ile bağlantılıdır. Su molekülleri yüksek derecede polardır. İki zıt yüklü tane arasındaki elektrostatik çekim kuvveti ortamın di-elektrik sabitiyle ters orantılıdır. Sulu çözeltideki altın siyanür kompleksi için (yüksek di-elektrik sabiti) negatif yüklü siyanür kompleksi ile pozitif yüklü  $K^+$  veya  $Na^+$  arasındaki çekim kuvveti düşüktür. Bu nedenle, kompleks halindeki altın iyonu serbestçe hareket edebilir ve karbona tutunabilir. Fakat alkol varlığında (düşük di-elektrik sabiti) durum tam tersi yönde gelişmektedir.

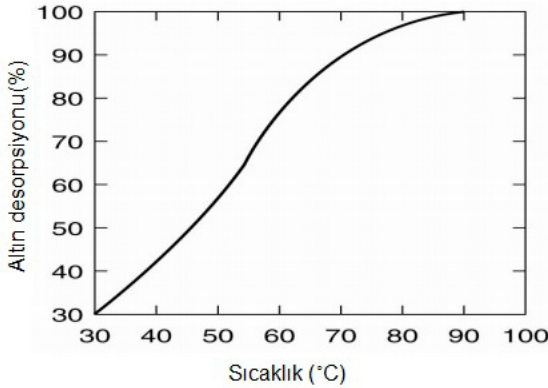
### 3.1.5. Yabancı İyonların Etkisi

Çözeltide  $CN^-$  veya  $OH^-$  gibi anyonların konsantrasyonu arttıkça siyanür çözeltisinden altının adsorpsiyonu olumsuz etkilenmektedir (Şekil 13). Çünkü bu anyonlar da karbona adsorbe oldukları için tüm iyonlar pozitif yüklü karbon yüzeyine tutunmak için rekabet halindedirler. Pozitif yüklü iyonlar ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  gibi) adsorplanmadıkları için altın adsorpsiyonu üzerine etkileri bulunmamaktadır. Liç işlemi esnasında pH ayarlamada CaO kullanıldığından dolayı  $CaCO_3$  karbon yüzeyine çöker. Çözeltinin havadan absorpladığı  $CO_2$  de bu çökelmeyi hızlandırır. Ayrıca, liç çözeltisinde

$H_2O_2$  bulunduğundan dolayı kalsiyum peroksit ( $CaO_2$ ) de karbon yüzeyine çökelir. Bu çökelekler karbonun gözeneklerini kapladığı için rejenerasyon aşamasında bu çökelekleri çözmek için genellikle asit liçi uygulanır.



Şekil 12. Etanolün altın adsorpsiyonuna etkisi (%1 NaOH, %0,1 NaCN, 93°C) (Heinen vd, 1976).



Şekil 13. Metanol içeren alkali siyanür çözeltisinden altın desorpsiyonuna sıcaklığın etkisi (%20 metanol, %1 NaOH, % 0,1 NaCN) (Heinen vd, 1976)

### 3.1.6. Desorpsiyon

Altını aktif karbondan sıyırmak (desorpsiyon) için genellikle sıcak konsantre alkali sodyum siyanür çözeltisi kullanılarak sıyırma işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemin yüksek sıcaklıkta gerçekleştirilmesi zorunludur. Çünkü, suyun di-elektrik sabiti sıcaklık artışıyla azaldığı için karbon ve altın-siyanür kompleksi arasındaki elektrostatik kuvvet de azalmış olur. Sıyırma işlemi için yüksek alkali koşullar ve yüksek siyanür konsantrasyonu gereklidir çünkü  $OH^-$  ve  $CN^-$  iyonları karbona öncelikli olarak adsorplanırlar. Diğer bir

sıyırma yönteminde ise alkollü sodyum siyanür çözeltisi kullanılır çünkü alkol sudan daha düşük di-elektrik sabitine sahiptir. Eğer bu yöntemde sıcaklık artırılırsa, di-elektrik sabiti değeri daha da düşer ve sıyırma işlemi daha kolay gerçekleşir. Ancak bu yöntem, yüksek maliyeti nedeniyle henüz endüstriyel olarak kullanılmamaktadır.

Klor ve siyanür liçi yöntemlerinde altının karbon ile kazanım mekanizması birbirinden farklıdır. Klor ortamında altın yüzeyde indirgenerek çökelir, ancak siyanür ortamında ise altının adsorpsiyonu söz konusudur.

## 4. YENİ GELİŞMELER

Siyanür liçi prosesi keşfedildiği ilk zamandan bu yana uygulamada bir değişikliğe uğramamıştır. Bununla beraber, uygulamaya yönelik önemli gelişmeler yöntemi çok daha etkin bir hale getirmiştir. Bu gelişmelerin en önemlileri; yığın liçi uygulamasının hayata geçmesi, refrakter cevherlerin işlenmesi, aktif karbon adsorpsiyonu teknolojisinin kullanılması ve çevresel kirliliğin azaltılmasına dönük hassasiyetin artmasıdır.

### 4.1. Yığın Liçi Yöntemi

1970'li yıllarda altın fiyatlarındaki artış sayesinde, esasen düşük tenörlü bakır ve uranyum cevherleri için geliştirilmiş olan yığın liçi yöntemi ile 1 ppm'e kadar düşük tenörlü eski tesis atıkları değerlendirilebilmiştir. Yığın içinde çözeltinin akışını iyileştirmek için aglomerasyon yöntemi ile bazen ince taneli malzemeler su ve az miktar kireç ile karıştırılarak topaklaştırılır; iri boyutlu ve dar tane boyut dağılımına sahip malzeme haline getirilir. Daha sonra yığınlar oluşturularak alkali siyanür çözeltisi ile liçi işlemi gerçekleştirilir.

### 4.2. Kömür-Altın Aglomerasyonu

Serbest altın taneleri içeren altın cevherlerinin değerlendirilmesinde aglomerasyon yöntemini içeren bir proses önerilmiştir (House vd, 1988; Mosses ve Petersen, 2000). Bu proses, altın tanelerinin cevher içerisinde serbest halde bulunduğu durumlar için uygundur ve amalgamasyonun yerine kullanılacak yeni bir yöntemdir. Suda çözünmeyen ve hidrofobik özellikteki sıvılar (mineral yağı gibi) kömür tozuyla (hidrofobik) karıştırıldığında altın içeren aglomeratlar oluşur. Karıştırma ile yağlar tane yüzeyine yayılır ve temas sonucu oluşan sıvı köprüler aglomeratların altın tanelerini kaplamasını sağlar. Altın yüklü aglomeratlar, kömür ve yağı uzaklaştırmak ama-

cıyla yakılır ve geriye kül kalır. Kalan kısım ergitilerek külçe altın elde edilir. Altın aglomeratlarını flotasyon yöntemi ile ayırmak da mümkündür. Flotasyonun kullanıldığı pilot çaplı bir tesis BP Minerals şirketi tarafından 1987 yılında Ballarat'da (Avustralya) kurulmuştur.

#### 4.3. Refrakter Cevherlerin Değerlendirilmesi

Direkt siyanür liçine uygun olmayan altın cevherine "refrakter cevher" denilmektedir (Scheiner vd, 1972). Bu tip cevherlerde genellikle sülfürlü mineraller altın taneleri içerirler ve bu taneler ancak mikroskop altında görülebilir veya nano boyutlarda olup tesbiti zordur. Bu sülfürlü yapı genelde pirit ve arsenopiritten oluşmaktadır. Bu tip cevherlerden altını kazanabilmek için sülfürlü yapının bozundurulması altının serbestleşmesi ve çözünmesi sağlanmalıdır. Sülfürlü yapıyı bozurmada termal oksidasyon ve sulu oksidasyon yöntemleri mevcuttur. Termal oksidasyon yönteminde SO<sub>2</sub> gazı açığa çıkmaktadır ve bu gaz sülfürik asit üretimi için tutulmalıdır ve yüksek maliyetli bir seçenektir.

Sulu ortamda oksidasyon işlemi için aşağıda bahsedilen yöntemler kullanılabilir:

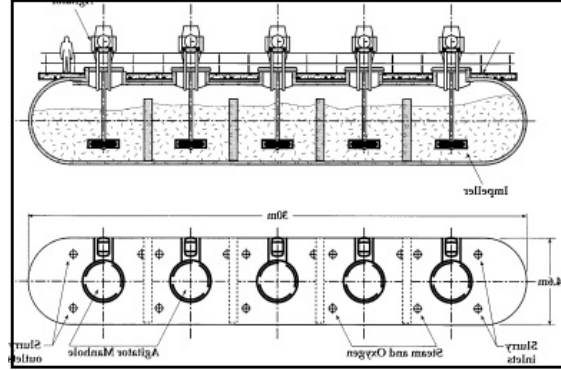
**-Bakteriyel oksidasyon (Biyoksidasyon):** Düşük yatırım maliyetine sahip bir yöntemdir ancak yavaş bir süreçtir. Yığılma uygulanıyorsa yaklaşık bir yıl, karıştırmalı tanklarda uygulanıyorsa birkaç gün sürmektedir.

**-Basınç oksidasyonu:** Yüksek maliyet gerektirir fakat hızlı bir süreçtir (1-2 saatte tamamlanır). Goldstrike firması piritik altın cevherlerini yüksek sıcaklık ve oksijen basıncı altında otoklavlarda liçe tabi tutmuştur. Yatay otoklavlar (30 m boyunda ve 5 m çapında) 160°C-180°C ve 2000 kPa koşullarında 20 dk. alıkonma süresi ile çalışmaktadırlar (Şekil 14 ve Resim 3). Bu otoklavlar, 8 cm kalınlıktaki karbon çeliğinden imal edilmiş ve 6 mm kalınlığındaki membrandan ve toplam kalınlığı 22,5 cm olan çift katlı asite karşı dayanıklı tuğla ile astarlanmıştır. Basınç liçinden sonra cevher, siyanür liçi için uygun hale gelmektedir (Thomas, 1994).

**-NaOCl üretmek için NaCl elektrooksidasyonu:** NaOCl, sülfürlü yapıyı ve organik maddeleri bozundurur (Şekil 15). Resim 4'te US Bureau of Mines tarafından başarılı bir şekilde çalıştırılan tesis görülmektedir.

Yukarıda anlatılan yöntemlerde sülfürler genellikle sülfata dönüşür. Oluşan sülfat jips olarak

çöktürülüp atılır. Oluşan asidik ortam siyanür liçi öncesinde nötrale edilmelidir. Eğer tiyosülfat, tiyoüre gibi yeni reaktifler kullanıldıysa nötralizasyona ihtiyaç duyulmaz. Özetle, refrakter altın cevherlerinin değerlendirilmesi iki aşamada gerçekleştirilir; kimyasal yöntemler kullanılarak altının serbestleşmesi ve sonrasında standart siyanür liçi.

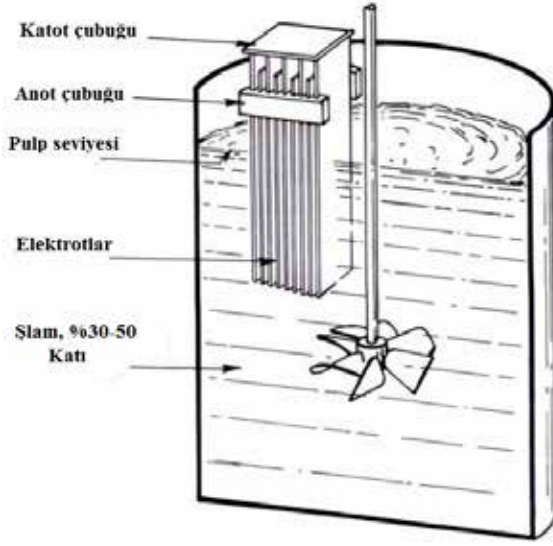


Şekil 14. Siyanür liçi öncesinde refrakter altın cevherlerinin ön işleminde kullanılan yüksek kapasiteli otoklavlar



Resim 3. Otoklav içerisine asite dirençli tuğlaların döşenmesi

Adsorplayıcı özelliğe sahip doğal organik ve inorganik karbon ve/veya mineraller içeren altın cevherleri de refrakter cevher sınıfına girmektedir. Bu tip cevherlerin değerlendirilmesi zordur çünkü hem altının bir kısmı organik madde ile ilişkilidir hem de çözülmüş altın, cevherdeki karbonlu malzemeler tarafından adsorplanarak atığa gitmektedir. Bu sorun, klor varlığında oksidasyon uygulanarak çözülmüştür. Bu işlem sırasında altının bir bölümü çözünebilir ancak klor oksidasyonunun asıl işlevi siyanür liçi öncesinde organik maddeleri oksitlemektir. Bu teknoloji Amerika'da Carlin-Nevada'da bir tesiste kullanılmaktadır (Guay, 1973). Bu soruna yönelik uygulanan diğer bir alternatif yöntem ise liç içinde karbon (carbon in leach, CIL) yöntemidir.



Şekil 15. Elektro-oksidadasyon reaktörü



Resim 4. Elektro-oksidadasyon pilot tesisi (A.B.D. Madencilik Bürosu, USBM)

#### 4.4. Refrakter Cevherlerden Doğrudan Altın Kazanımı

Yapılan yeni araştırmalar, altının herhangi bir kimyasal ön hazırlık işlemi gerektirmeden tek adımda refrakter cevherlerden kazanılabileceğini göstermiştir. Bu alanda iki teknoloji dikkat çekmektedir.

##### 4.4.1. Yüksek Sıcaklıkta Siyanür Liçi

Yüksek siyanür konsantrasyonu (~%1) ve sıcaklıkta (80°C), pH 10,5'da sülfürlü yapıyı yaklaşık bir saat içinde bozundurup serbestleşen altını kısa sürede çözmek mümkündür (Parga ve Valenzuela, 1999). Bu işlem sırasında, arsenopiri-

tin oksitlenmesiyle oluşan demir ve arsenik iyonları, sırasıyla demir hidroksit ve demir arsenat şeklinde çöklerler. Daha yüksek sıcaklıklarda çalışmak yüksek siyanür bozunmasından dolayı önerilmez. Filtrasyon sonrası siyanür çözeltisinden altın kazanımı için geleneksel yöntemler kullanılır. İşlem yüksek siyanür konsantrasyonunda gerçekleştirildiği için, ekonomik ve çevresel nedenlerden dolayı, açığa çıkan HCN'nin asitleştirme- absorpsiyonu ile atık çözeltiden siyanürün geri kazanılması zorunludur.

##### 4.4.2. Yüksek Sıcaklıkta Klorür Liçi

Hidroklorik asit veya sülfürik asit, sodyum klorür varlığında, yaklaşık 200°C'de sülfürlü yapıyı bozundurur. Serbest hale gelen altın, altın-klorür bileşimini oluştururken, demir hidrolize olup ferrik oksit formunda çöker (Topkaya, 1999). Çözeltideki altın, aktif karbon üzerine çöktürülerek (indirgenme) kazanılabilir (Şekil 16).

##### 4.5. Basınçlı Siyanür Liçi

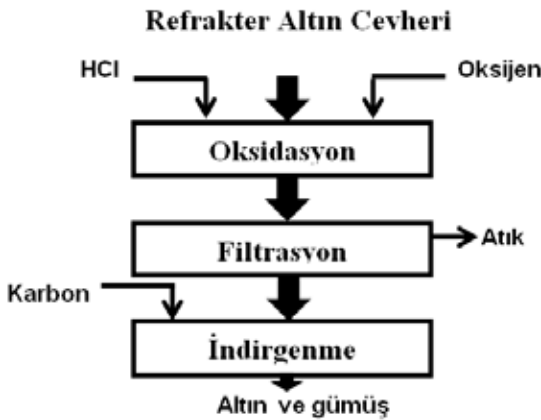
Yüksek oksijen basıncı altında siyanür liçi Güney Afrika'da Gravelloetin yakınlarında Murchison Madeninde ticari olarak uygulanmaktadır. Bu yöntem Lurgi tarafından Almanya'da 1,5 km uzunluğunda ve iç çapı 5 cm olan tüp tipi otoklavlar kullanılarak geliştirilmiştir. Liç işlemi ortam sıcaklığında ve yaklaşık 5 MPa oksijen basıncında gerçekleştirilmektedir (Monhemius, 1987; Pietsch, 1983). Sonuç olarak, sadece 15 dk. çözünme süresi sonunda %85 liç verimine ulaşılmıştır. Yüksek oksijen basıncı altında yüksek liç verimlerine ulaşmak için, siyanür konsantrasyonu yüksek seviyede tutulmalıdır. Uygulamada, liç çözeltisinin siyanür konsantrasyonu %0,2-0,5 NaCN'dir. Siyanürün yüksek basınç ve sıcaklıkta kolayca oksitlenebilmesine rağmen, kısa liç süresi bu dezavantajı önemsiz hale getirmektedir.

##### 4.6. Pulp İçinde Karbon (CIP) ve Liç İçinde Karbon (CIL) Yöntemleri

Granüler karbonlardan altının sıyırılmasının geliştirilmesi ile karbonların yeniden kullanımı mümkün hale gelmiştir ve bu da yöntemin bir çözelti zenginleştirme/saflaştırma aşaması olarak yaygınlaşmasını sağlamıştır (Habashi, 1988). Altının aktif karbona adsorpsiyonu genellikle kolonlara doldurulmuş granüler karbonlar arasından liç çözeltisinin süzülmesi ile gerçekleştirilir. Karbon yatakları doymun hale geldiğinde desorp-



siyon işlemi uygulanır. Daha sonra karbonlar, yıkanır, kurutulur ve aktifleştirilir. Liç çözeltisinin tamamen berrak olması gerekir çünkü askıda katı maddeler karbon yatağının tıkanmasına neden olur. Eğer şlam içeren cevherler liç edilecek ise, berrak çözelti elde etmek için filtrasyon uygulanması maliyetli olmaktadır. Bu nedenle pulp içinde karbon yöntemi (CIP) geliştirilmiştir. Bu proseste pulp, tank içinde pelet karbonlar ile birlikte karıştırılır. Adsorpsiyon tamamlandığında, yüklü karbonların ayrılması için pulp eleklere beslenir ve sonrasında karbonlar yıkanarak desorpsiyon işlemine tabi tutulur. Bu prosesin avantajı pahalı filtrasyon işlemine ihtiyaç duyulmamasıdır.



Şekil 16. Refrakter cevherlerden HCl muamelesi/liçi ile altın kazanımı

Liç içinde karbon (CIL) prosesi, karbonlu malzeme içeren altın cevherlerinin liçinde karşılaşılan zorlukların üstesinden gelmek amacıyla geliştirilen diğer bir yöntemdir. Bu tür cevherlerin liçinde düşük verimler elde edilmektedir çünkü altın siyanür kompleksi karbonlu malzemelere adsorbe olarak atığa gitmektedir. Bu proseste, pelet karbonlar liç işlemi sırasında ilave edilir ve böylece çözünmüş altın, karbonlu malzemelerden önce karbonlar tarafından tutulur. Liç işlemi sırasındaki havalandırma bu yöntem için de bir avantaj sunmaktadır çünkü aynı liç işleminde olduğu gibi aktif karbon üzerine adsorpsiyon işlemine de çözeltide oksijen bulunması gereklidir. Yöntemin diğer bir avantajı ise pulp içinde karbon (CIP) yönteminde olduğu gibi, altın yüklü karbonların elek yardımıyla ayrılması ve dolayısıyla filtrasyon işlemine gerek duyulmamasıdır.

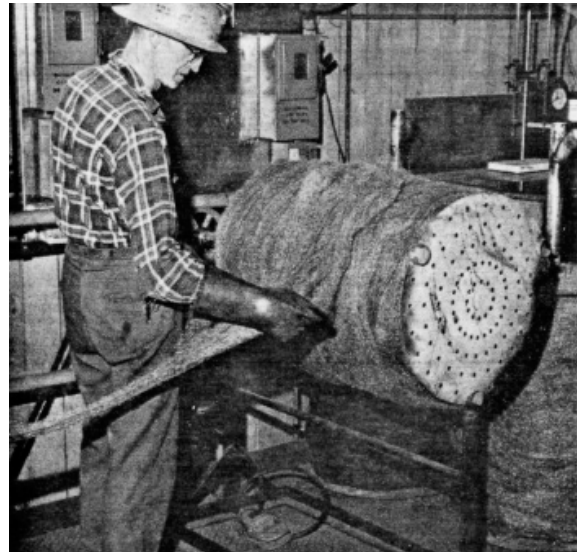
#### 4.7. Altının Elektrokazanımı

Aktif karbon adsorpsiyonu-desorpsiyonu yöntemleri ile saflaştırılmış/zenginleştirilmiş

yüklü siyanür çözeltisi elde edildikten sonra bu çözeltiden altının kazanımı için elektrokazanım prosesleri geliştirilmiştir:

\* Geliştirilen bir proseste geniş yüzey alanına sahip çelik yünden üretilmiş katotlar kullanılmaktadır (Resim 5). Altın kaplı çelik yün eritilerek külçe altın elde edilir. Yöntemin ekonomik olduğu kanıtlanmıştır (Zadra, 1950).

\* Diğer bir proseste ise paslanmaz çelik yünle altın indirgindikten sonra hücrenin kutupları tersine çevrilerek altının diğer elektrotta transferi sağlanır ve altın bu elektrottan kazanılır (Rojo, Kişisel Görüşme).



Resim 5. Çelik yün katotlu elektrolitik hücre (Zadra hücresi)

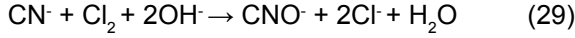
#### 4.8. Çevresel Kontrol

Çalışan bir siyanür liçi tesisinden kaynaklanabilecek iki çevresel sorun vardır. Bunlar; (i) tesisden çıkan boş siyanürlü çözelti ve (ii) liç edilmiş yığınlardır (Habashi, 1996).

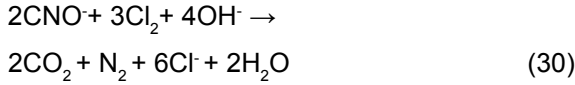
(i) Liç işlemi esnasında çözeltideki safsızlık miktarını uygun bir seviyede tutmak amacıyla çözeltinin bir kısmı atıksu olarak dışarı atılmalıdır çünkü siyanür çözeltisinin büyük bölümü sürekli liç işlemine beslenerek tekrar kullanılmaktadır. Atılan bu boş çözelti zararlıdır ve çevreye atılmadan önce bozundurulması şarttır. Bu amaçla oksidasyon, asitleştirme-absorpsiyon gibi yöntemler geliştirilmiştir.

\* **Oksidasyon:** CN<sup>-</sup> iyonunun CNO<sup>-</sup> iyonuna oksidasyonu, klor, hidrojen peroksit, ozon gibi diğer oksitleyici reaktifler ile gerçekleştirilen çevreye zararsız bir işlemdir.

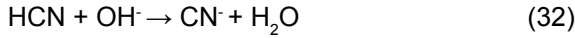




Aşırı miktarda klor, siyanat iyonunu ( $\text{CNO}^-$ )  $\text{CO}_2$  ve nitrojene oksitler.



\* **Asitleştirme-absorpsiyon:** Asitleştirme ile HCN açığa çıkar ve alkali çözeltide absorbe edilir. Bu çözelti ile alkali siyanür çözeltisi hazırlanarak tekrar liçe kullanılır:



Çözeltide bakır ve demir siyanürler mevcut ise, bakır ferrosiyanür olarak çökeler. Asit çözeltisinde kalan metal iyonları  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ile çöktürülür ve güvenli bir şekilde bertaraf edilir.

(ii) Yığın liçi ile altın kazanımını takiben, yığında arta kalan siyanürün bozundurulması gerekir.

Liç işleminde, siyanürün yerine toksik olmayan reaktiflerin (tiyoüre ( $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}=\text{S}$ ) gibi) kullanımı araştırılmaktadır. Ancak, henüz böyle bir ticari uygulama mevcut değildir.

#### 4.9. Robotik Analiz Laboratuvarı

Newmont Gold şirketi 1991 yılında Carlin (Nevada) şehrinde, donanım ve yazılım entegrasyonu, otomatik örnekleme, analitik ekipman arayüzü, gelişmiş yazılım ve MIS entegrasyonunu içeren bir otomatik robotik laboratuvarı kurmuştur. Bu otomatik ünite, 10 personeli ile günde 3000'den fazla örnek işlemektedir ve tutarlı bir şekilde doğru sonuçlar sağlamaktadır. Bu ünite, örnek tanımlayıcı barkot numaralandırma, otomatik örnek kurutma, bölme, krozeğe yerleştirme, asitle çözündürme, siyanür liçi, atomik absorpsiyon spektrometre analizi, sistem kontrolü ve veri temini yapılabilmektedir. Ayrıca saf su üretme sistemi, çıkış gazı temizleme sistemi, toz tutucu, kimyasal madde boşaltma, nötralizasyon, basınçlandırma (HVAC), yangın önleyici özellikleri de mevcuttur.

### 5. SONUÇ

Yaklaşık yüz yıl önce geliştirilen siyanür liçi prosesinin temeli 18. ve 19. yüzyıllardaki kimyagerlerin çalışmaları ile ortaya konmuştur. Kimyager-metalurjist John Stewart MacArthur ilk defa bu bilgileri altın cevherlerinin liçine uygulamıştır. Bu proses, modern hidrometalurji için bir dönüm noktasıdır ve halen ilk keşfedildiği haliyle

uygulanmaktadır. Bununla beraber, refrakter altın cevherlerine siyanür liçinden önce uygulanmak üzere yeni teknolojiler geliştirilmiştir. Altın tanelerinin pirit ve arsenopirit içinde kapanım halinde olduğu cevherlerin oksidasyonu amacıyla geliştirilen yüksek basınç reaktörlerin kullanımı yaygınlaşmıştır. Siyanür çözeltisinden altının aktif karbon adsorpsiyonu ile kazanımında da önemli gelişmeler olmuştur.

#### Teşekkür

Yazarlar, bu yayının Türkçeye çevrilmesine ve yeniden basılmasına izin ve destek veren Prof. Dr. Fathi Habashi'ye ve yardımlarından dolayı Prof. Dr. Hacı Deveci'ye (K.T.Ü., Maden Mühendisliği Bölümü) teşekkür eder.

#### Acknowledgement

The authors would like to express their sincere thanks to Prof. Dr. Fathi Habashi for his permission and encouragement for translation and reproduction of this paper and to Prof. Dr. Hacı Deveci (K.T.U., Dept. of Mining Eng.) for his help during the translation of this paper.

## KAYNAKLAR

Guay, W.J. and Peterson, D.G., 1973; "Recovery of gold from carbonaceous ores at Carlin, Nevada", *Trans. Soc. Min. Eng. AIME*, 254, 102-104.

Habashi, F., 1995; "Gold through the ages", *Bull. Can. Inst. Min. & Me.*, 88(990), 60-69.

Habashi, F., 1987; "One hundred years of cyanidation", *Bull. Can. Inst. Min. & Metallurgy*, 80(905), 108-114.

Habashi, F., 1988; "The adsorption of gold on activated charcoal", *Ciencias y Técnicas del Oro(La Paz)*, 4, 45-51 (in Spanish).

Habashi, F., 1993; "A textbook of hydrometallurgy", *Metallurgie Extractive Quebec*, 800 rue Alain #504, Sainte-Foy, Québec, Canada, G1X 4E7.

Habashi, F., 1967; "Kinetics and mechanism of gold and silver dissolution in cyanide solution" *Bulletin 59*, Montana Bureau of Mines. Butte, Montana.

Habashi, F., 1996; "Pollution problems in the mineral and metallurgical industries", *Metallurgie Extractive Québec*, 800 rue Alain #504. Sainte-Foy, Canada G1X 4E7.

House, I., Townsend, I., and Veal, C., 1988; "Coal – Gold Agglomeration", *International Mining*, September.

Moses, L. B. and Petersen, F.W., 2000; "Flotation as a Separation Technique in the Coal - Gold Agglomeration Process", *Minerals Engineering*, 13(3), 255-264.

Monhemius, A.J., 1987; "Recent advances in the treatment of refractory gold ores", *Proc. Second Meeting Southern Hemisphere Mineral Techn.*, Rio de Janeiro, 2, 280-302.

Mussati, D., Hager, J. and Martin, G.P., 1997; "Electrochemical aspects of the dissolution of gold in cyanide electrolytes containing lead", in *Aqueous Electrotechnologies*, edited by D. Dreisinger, TMS-AIME, Warrendale, Pennsylvania, 247-265.

Parga, J.R. and Valenzuela, J.L., 1999; "Single stage pressure oxidation/cyanidation and regeneration of cyanide with air-sparged technology", in *Solid/Liquid Separation Including Hydrometallurgy and the Environment*, 29th Annual Hydrometallurgy Meeting, the Metallurgical Society, Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Montreal, 315-328.

Pietsch, H.B., Turke, W.M. and Rathje, G.H., 1983; "Research of pressure leaching of ores containing precious metals", *Erzmetall*, 36(6), 261-265.

Rojo, J., El Callao, Kişisel görüşme, Venezuela.

Scheiner, B.J., Lindstrom, R.E., Guay, W.J. and Peterson, D.G., 1972; "Extraction of gold from carbonaceous ores: Pilot plant studies", *US Bureau Of Mines Report 7597*.

Thomas, K.G., 1994; "Research engineering design and operation of a pressure hydrometallurgy facility

for gold extraction", *Canadian Mineral Processors*, 555 Booth Street, Ottawa, Canada K1A 0G1.

Topkaya, Y. A., 1999; "Hydrochloric acid pressure-oxidation of a pyrite concentrate from the Vaal Reefs East Gold Mine", *CIM Bull.*, 92(1029), 70-74.

Zadra, J.B., 1950; "A process for the recovery of gold from activated carbon by leaching and electrolysis", *US Bur. Mines, Rept. Invest.* 4672.