

BAZI AĞIR METALLERİN ALKALİ SİYANÜR ÇÖZELTİLERİNDEKİ
DAVRANIŞI**Behaviour of Certain Heavy Metals in Alkaline Cyanide Solution**

Haluk ÇELİK °
Üner İPEKOĞLU (")
Hasan MORDOĞAN <*>

Anahtar Sözcükler: Ağır Metaller, Altın, Siyanür Liçi.

ÖZET

Günümüzde altın içeren cevherlerden altının kazanılmasında uygulanan en yaygın yöntem siyanür liçi yöntemidir. Bunun nedeni siyanür prosesinin çok ince taneli ve fakir cevherlerde yüksek verimle uygulanabilmesidir. Bununla birlikte siyanür bakır, demir, kurşun, çinko gibi metaller ile de metal-siyanür kompleksleri oluşturmaktadır. Bu metallerin siyanür ve/veya oksijen tüketerek altının çözünme oranını düşürdükleri için siyanürlü çözeltilerdeki davranışı önemlidir. Bu yazıda altın ve bazı ağır metallerin alkali siyanür çözeltilerindeki davranışları incelenmiştir.

ABSTRACT

The most common method for the extraction of gold from its ore is cyanidation mainly due to its unique property in exploiting the low grade invisible gold with high recovery. However, cyanide forms complexes with other metals such as copper, iron, lead, zinc etc. Behaviour of these metals in Cyanide solutions is important because of reacting with cyanide and/or oxygen, thus reducing the dissolution rate of the gold. In this paper behaviour of gold and certain metals in alkaline cyanide solutions was studied.

° Maden Y. Mühendisi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh.Fak., Maden Müh. Böl, İZMİR.

(") Prof.Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh.Fak., Maden Müh. Böl, İZMİR.

<*> Doç.Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh.Fak., Maden Müh. Böl, İZMİR

1. GİRİŞ

Bundan yaklaşık yüzyıl Önce McArthur ve Forrest kardeşler, altının cevherlerden siyanür liçi ve daha sonraki aşamada çinko çöktürme ile kazanımı metodunu yayımlamışlardı. Siyanür prosesi yüzyılı aşan bir süreden beri altın kazanımında başarılı bir yöntem olarak kullanılmaktadır. Siyanür liçi yönteminin çok ince taneli ve fakir cevherlerde yüksek verimle uygulanabilmesi, operasyon açısından basit bir yöntem olması ve endüstriyel açıdan bir alternatifinin bulunamayışı, bu yöntemin dünya çapında standart bir yöntem olarak kabul edilmesinde etkili olmuştur.

Altın içeren cevherlerin mineralojik yapısında yer alan bazı metal ve mineraller de alkali siyanür çözeltilerinde çözünmektedir. Bu çözünme tepkimelerinde siyanür ve oksijen tüketilmekte, aynı zamanda yeni kompleksler oluşmaktadır. Neticede altının liç verimi düşmekte ve oluşan metal-siyanür kompleksleri liç sonrasındaki aşamalarda bazı problemler yaratmaktadır (Bayraktar, Yarar 1985).

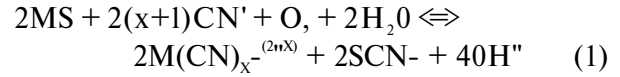
Bu yazıda altın ve altın ile birlikte bulunan bazı önemli minerallerin alkali siyanür çözeltilerindeki davranışları ve siyanür prosesi üzerindeki etkileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

Altın içeren cevherler altın ile birlikte metal sülfür, oksit, karbonat vb. mineralleri de mineralojik yapılarında bulundurmaktadır. Çizelge 1 'de altın ile birlikte en sık rastlanılan önemli mineraller verilmiştir.

Çoğu metal sülfürler yükseltgen ortamda alkali siyanür çözeltileriyle tepkiyerek metal iyonları, metal oksitleri veya metal-siyanür kompleksleri ve çeşitli sülfür içerikli türlere

(tiyosiyanat, tiyosülfat, sülfür gibi) dönüşmektedir. Metal sülfürlere ait genel çözünme denklemi aşağıda verilmiştir (Tepkime 1).



Burada M, metalleri simgelemektedir.

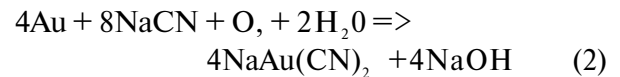
Çoğu metal oksitler, karbonatlar, silikatlar ve diğer bileşikler siyanür çözeltilerinde çözünmekte olup, çözünürlükleri özel çözelti şartlarına bağlıdır. Bu mineraller genel olarak metal sülfürlerden daha az siyanür ve oksijen tüketmektedir. Çünkü çözeltide oluşan anyonlar siyanür ile tepkimeye girmemektedir. Sonuç olarak bu metal bileşiklerinin parçalanma tepkimeleri altın çözünmesi üzerinde fazla olumsuzluk yaratmamaktadır. Fakat oluşan bu kompleksler, çökeltme tepkimesi ve prosesi genel verimi üzerinde etkili olabilmektedir.

Yukarıda açıklandığı şekilde oluşan önemli metal-siyanür kompleksleri Çizelge 2'de verilmiştir. Çizelge 3'te de bazı metal-siyanür komplekslerine ait denge sabitleri gösterilmiştir.

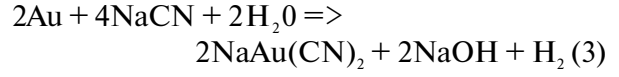
3. BAZI METALLERİN SİYANÜRLÜ ÇÖZELTİLERDEKİ DAVRANIŞLARI

3.1 Altın

Altının alkali siyanür çözeltilerindeki davranışı ilk olarak 1846 yılında Eisner tarafından incelenmiştir. Eisner atmosferik oksijenin altının siyanürlü çözeltilerde çözünmesi için gerekli olduğunu ortaya koymuş aşağıda verilmiş olan kimyasal tepkimeyi öne sürmüştür (Tepkime 2).



MacArthur ve Forrest kardeşler altının siyanür liçi prosesi ile cevherlerden kazanım yöntemini bulmuşlar ve altının siyanür liçi esnasında hidrojen çıkışının olduğunu Tepkime (3)'e göre öne sürmüşlerdir. Bu tepkime daha sonra Janin tarafından desteklenmiştir.



Sonraki araştırmacılar Eisner'in tepkimesini desteklemişler ve altın çözünmesi için oksijenin gerekli olduğunu savunmuşlardır.

Çizelge 1. Altın ile Birlikte En Sık Rastlanılan Önemli Mineraller (Smith Mudder 1991)

	Metaller	Sülfürler	Arsenitler	Antimonitler	Selenitler	Tellüritler
Demir		FeS pirotit FeS ₂ pirit, markasit	FeAsS arsenopirit			
Kobalt			CoAsS kobaltit			
Nikel		(Fe, Ni)As ₃ pentlandit				
Altın	Au nabit altın Au.Ag elektrum			AuSb ₂ aurostibnit		AuTe ₂ krennerit. kalaverit
Gümüş	Ag nabit gümüş Au.Ag elektrum	Ag ₂ S arjantit (Pb.Ag)S arjantiferrous galen	Ag ₃ As ₂ prostit (Cu.Fe.Ag)As ₄ Si ₃ arjantiferrous tennantit	Ag ₃ Sb ₃ pirarjirit (Cu.Fe.Ag)Sb ₄ S ₃ arjantiferrous tetrahedrit	Ag ₂ S naumannit	Ag ₂ Te hessit
Civa		HgS zinober				
Bakır	Cu nabit bakır	Cu ₂ S kalkozin CuS kovellin Cu ₅ Fe ₄ bornit CuFeS ₂ kalkopirit	Cu ₃ As ₄ enarjit (Cu.Fe)As ₄ S ₃ tennantit	(Cu.Fe) ₂ Sb ₄ S ₃ tetrahedrit		
Kurşun		PbS galen				
Çinko		ZnS sfalerit				
Karbon	C grafit/ amorf karbon					
Arsenik		AsS realgar As ₂ S ₃ orpiment				
Antimuan		Sb ₂ S ₃ stibnit				
Bizmut	Bi nabit bizmut	Bi ₂ S ₃ bizmutinit				Bi ₂ Te ₂ S tetradimit

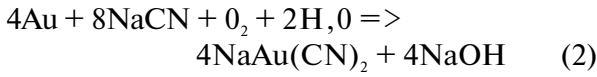
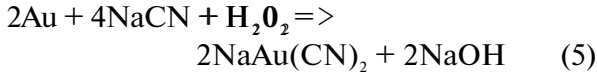
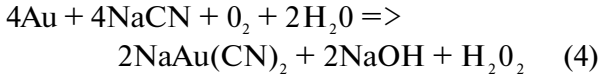
Çizelge 2. Önemli Metal-Siyanür Kompleksleri (Staunton, 1991) (Kaya ve ark., 1996)

Serbest Siyanür	HCN, CN ⁻
Basit Bileşikler a- Kolay Çözünür b- Nisbeten Çözünmez	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ , NH ₄ CN Zn(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ , AgCN, AuCN Fe ₂ Fe(CN) ₆ , Cu ₂ Fe(CN) ₆
Zayıf Kompleksler	Zn(CN) ₄ ⁻² , Cd(CN) ₃ ⁻ , Cd(CN) ₄ ⁻² , Zn(CN) ₂ (OH) ₂ ⁻²
Orta Kuvvetli Komp.	Cu(CN) ₂ ⁻ , Cu(CN) ₃ ⁻² , Cu(CN) ₄ ⁻³ , Ni(CN) ₄ ⁻² , Ag(CN) ₂ ⁻
Kuvvetli Kompleksler	Fe(CN) ₆ ⁻⁴ , Fe(CN) ₆ ⁻³ > Co(CN) ₆ ⁻⁴ , Au(CN) ₇ ⁻ Hg(CN) ₄ ⁻²
Diğer Reaksiyon Ürünleri	SCN ⁻ , CNO ⁻

Çizelge 3. Metal-Siyanür Komplekslerinin Denge Sabitleri (Klenk ve ark., 1987)

Ayrışma Denklemleri	P [^] -aynışına
[Pb(CN) ₄] ⁻² » Pb ⁺² + 4CN ⁻	10,3
[Cd(CN) ₄] ⁻² » [Cd(CN) ₃] ⁻ + CN ⁻	2,5
[Cd(CN) ₃] ⁻ o Cd ⁺² + 3CN ⁻	14,7=17,2
[Zn(CN) ₄] ⁻² o [Zn(CN) ₃] ⁻ + CN ⁻	1,0
[Zn(CN) ₃] ⁻ ⇌ Zn ⁺² + 3CN ⁻	17,9=18,9
[Ag(CN) ₂] ⁻ » Ag ⁺ + 2CN ⁻	20,9
[Ni(CN) ₄] ⁻² <> Ni ⁺² + 4CN ⁻	<<22
[Cu(CN) ₄] ⁻³ <^ [Cu(CN) ₃] ⁻² + CN ⁻	1,5
[Cu(CN) ₃] ⁻² « [Cu(CN) ₂] ⁻ + CN ⁻	5,3
[Cu(CN) ₂] ⁻ « Cu ⁺ + 2CN ⁻	23,9=30,7
[Fe(CN) ₆] ⁻³ « Fe ⁺³ + 6CN ⁻	<<36
[Au(CN) ₂] ⁻ « Au ⁺ + 2CN ⁻	<<37
[Hg(CN) ₄] ⁻² <^ Hg ⁺² + 4CN ⁻	40,5
[Fe(CN) ₆] ⁻⁴ o. Fe ⁺² + 6CN ⁻	<<42
[Co(CN) ₆] ⁻⁴ ⇌ Co ⁺² + 6CN ⁻	<<64
[Pt(CN) ₄] ⁻² « Pt ⁺² + 4CN ⁻	<<40
[Pd(CN) ₄] ⁻² « • Pd ⁺² + 4CN ⁻	<<42

Daha sonra Bodlander, altın çözünmesinin iki aşamalı bir proses olduğunu ve hidrojen peroksitin (H_2O_2) ara ürün olarak oluştuğunu ileri sürmüştür (Tepkime 4-5).

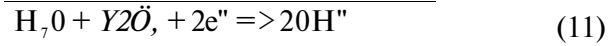


Boonstra altının siyanürlü çözeltilerdeki davranışının bir metalin korozyonuna benzer olduğunu belirtmiş ve bu işlem sırasında oksijenin H_2O_2 veya OH^- redüklendiğini belirtmiştir. Daha sonraları çoğu araştırmacı Boonstra'nın kavramını kabul etmiş ve altının anodik bir tepkime neticesinde elektron vererek çözündüğünü ve bu elektronların çözünmüş oksijeni katodik bir tepkimede hidroksil (OH^-) iyonlarına dönüştürdüğünü belirtmişlerdir. Şekil 1'de katı altından çözünmüş oksijene doğru olan elektron transferinin mekanizması gösterilmiştir. Siyanür (CN^-) ve oksijen (O_2) Nernst'in sınır tabakası içinde altın yüzeyine adsorblanmıştır. Altının çözünme oranı oksijen ve siyanürün sınır tabakasındaki difüzyonuna bağlıdır (Haque, 1992).

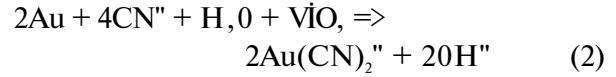
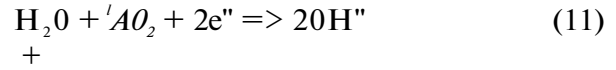
Anodik tepkimeler:



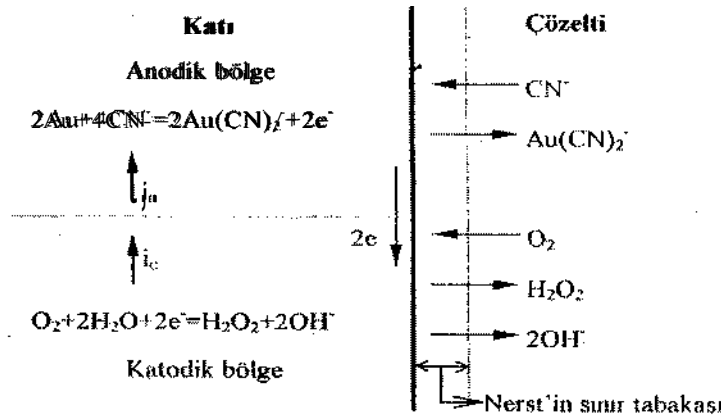
Katodik tepkimeler:



Tepkime (8) ve (11) in birleştirilmesi ile Elmsner'in denklemi elde edilmektedir.



Yukarıda açıklanan çözünme mekanizmaları ile oluşan altın-siyanür kompleksinin denge sabiti yüksek olduğu için altının siyanür liçi işleminde zayıf siyanür derişimlerine gereksinim duyulmaktadır.

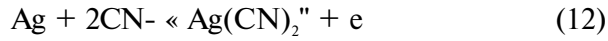


Şekil 1. Altın çözünmesinin elektrokimyasal mekanizmasının şematik gösterimi (Marsden ve House, 1992)

Diğer metal-siyanür komplekslerinin bulunmadığı bir liç işleminde 100 mg/l NaCN derişimi (yaklaşık 50 mg/l CN⁻) etkili altın kazanımı için yeterli olmaktadır. Bununla birlikte diğer metallerde siyanür ile ekonomik olmayan kompleksler meydana getirmekte ve çevresel bazı problemler oluşturmaktadır (Fell, ve ark., 1993).

3.2 Gümüş

Altın ile birlikte ekonomik miktarlarda bulunabilen gümüş minerallerinin siyanür çözeltilerindeki davranışları önemlidir. Siyanür çözeltilerinde altına benzer bir davranış gösteren metalik gümüşün anodik çözünme tepkimesi şu şekildedir (Tepkime 12).



Bu tepkime için $E^\circ=0,31\text{V}$ dur.

Çok yüksek siyanür derişimlerinde $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ ve $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ kompleks iyonları oluşabilmektedir, ancak bu duruma nadiren rastlanılmaktadır.

Optimum altın çözünmesi için kullanılan şartlar altında gümüşün çözünme oranı, altının çözünme oranından daha düşüktür. Örneğin 0,0025M NaCN derişiminde gümüş için çözünme altının yaklaşık yarı değerine eşittir. Siyanür derişiminin artması ile birlikte, çözünme değerleri arasındaki bu fark düşmektedir. (Marsden ve House 1992).

Gümüş-siyanür kompleksi altın-siyanür kompleksinden daha zayıf olduğu için daha kuvvetli siyanür derişimleri ve/veya daha uzun liç zamanları uygulanır. Diğer liç şartlarının eşit olduğu durumlarda altın ile aynı miktarda çözünürlük değerlerinin elde edilebilmesi için gümüş liçinde 10 kat daha fazla siyanür derişimine ihtiyaç duyulur. Bu şartlar altında

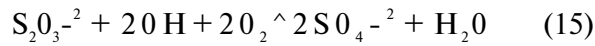
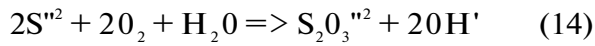
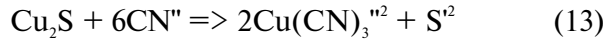
altın için gerekli olan liç zamanı gümüşe göre iki kat daha kısadır. Gümüş kazanma verimini yükseltmek için siyanür derişiminin artırılması, diğer metalik minerallerin de çözünürlüğünü arttıracak, dolayısı ile çözeltilerdeki metal iyonları derişimini yükseltecek, siyanür tüketiminde artış sağlayacak ve altına olan selektiviteyi düşürecektir. Yükselen siyanür ve metal iyonları derişimi atıkların arıtılma maliyetinde yükselmelere sebep olacaktır. Bu nedenlerden dolayı gümüş kazanımının yükseltilmesi istendiğinde, siyanür sarfiyatı ve atıkların arıtılma maliyeti ekonomik değerlendirme sırasında gözönünde tutulmalıdır (Smith ve Mudder, 1991).

3.3 Bakır

Bakır minerallerinin önemli bir kısmı siyanürlü çözeltilerde yüksek çözünürlük oranlarına sahiptir (kalkopirit %5,6 gibi düşük çözünme oranından dolayı hariç). Bakır siyanür ile çok çeşitli kompleksler oluşturduğu için $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$ gibi önemli bir siyanür tüketici metaldir. Bu komplekslerin içerisinde $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ kompleksine daha sık rastlanılmaktadır. Ayrıca bakır altın kazanım prosesinin tüm aşamalarını geçerek külçe altına kârşabilmektedir. Çizelge 4, %100 ü 150 mikronun altına öğütülen ve %0,1 NaCN çözeltilisinde liç işlemine tabi tutulan çeşitli bakır minerallerinin toplam çözünme miktarlarını yüzde olarak göstermektedir.

Bakır sülfürler (Cu_2S gibi) siyanür ile tepkimeye girdiklerinde bakır-siyanür kompleksleri ve suda çözünür sülfür iyonuna (S^{2-}) dönüşürler (Tepkime 13). Sülfür iyonu oksitlenerek sülfat iyonlarını oluşturur. Sülfür iyonu aynı zamanda oksijenin de etkisi ile siyanür ile tepkimeye girerek tiyosiyanata dönüşmektedir (Tepkime 14-16). Bunların yanında sülfür iyonu (S^{2-}) altının çözünmesini

engelleyecek şekilde altın yüzeyini kaplayabilir ve altının çözeltiye geçmesini yavaşlatabilir. Sülfür iyonlarının bu olumsuz etkisi, suda çözünür kurşun veya civa tuzlarının kullanılıp PbS ve HgS şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmaları ile azaltılabilir (Haque, 1992).



Çizelge 4'de verilen mineraller içinde kalkopirit çözünürlüğü en düşük olan bakır mineralidir. Kalkozin, bornit, enarjit, kovellin (Çizelge'de verilmemiştir) ve bakır oksitler/karbonatlar yüksek çözünürlüğe sahiptir ve üç verimini olumsuz şekilde etkileyebilmektedirler. Siyanür çözeltilerinde oldukça kolay bir şekilde çözünebilen nabit bakırın çözünürlüğü altın ve gümüşün çözünürlük değerlerinden daha düşüktür.

Bakır siyanür bileşiklerinin altını çözme kabiliyetleri sınırlıdır. Bakırın olumsuz etkisi, altının çözünme oranını yükseltmek için çözeltilerin serbest siyanür derişimini yeterli miktarda tutulması ile giderilebilir. Bu amaç için moleküler NaCN/bakır oranının 4,5/1 den yüksek tutulması gerekmektedir. (Marsden ve House, 1992).

3.4 Demir

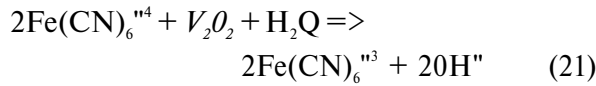
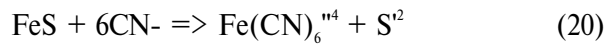
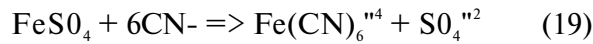
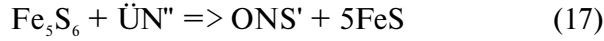
Altın cevherlerinde demir, oksitli veya sülfürlü bileşikler halinde sıkça bulunmaktadır. Siyanür prosesine kırma ve öğütme devrelerinden metalik demirinde karışması söz konusudur. Siyanür, çeşitli demir mineralleri ile (markasit, pirotit «Fe₅S₆ gibi) . kolaylıkla tepkimeye girmektedir. Pirit (FeS₂) altın cevherlerinde en sık rastlanılan demir sülfür mineralidir, ancak altının siyanür liçi prosesinde nadiren olumsuzluklar oluşturmaktadır.

Markasit ve pirotit siyanür ile kolaylıkla tepkimeye girmekte ve demir-siyanür kompleksleri ve suda çözünür sülfür iyonlarına dönüşmektedir (Tepkime 17-21). Suda çözünür sülfür (S²⁻) oksidasyona uğrar ve

Çizelge 4. %0.1 NaCN Çözeltilisinde Bakır Minerallerinin Çözünürlükleri (Marsden ve House 1992)

Mineral	Formülü	Çözünen Toplam Bakır Yüzdesi	
		23C°	45C°
Azurit	2CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	94,5	100,0
Malakit	CuCO ₃ .Cu(OH) ₂	90,2	100,0
Kalkozin	Cu ₂ S	90,2	100,0
Metalik Bakır	Cu	90,0	100,0
Kuprit	Cu ₂ O	85,5	100,0
Bornit	FeS.2Cu ₂ S.CuS	70,0	100,0
Enarjit	Cu ₂ As ₄ S ₄	65,8	75,1
Tetrahedrit	(Cu.Fe) ₁₂ Sb ₄ S ₁₂	21,9	43,7
Krisocolla	CuSiO ₃	11,8	15,7
Kalkopirit	CuFeS ₂	5,6	8,2

çeşitli oksidasyon ürünlerine dönüşür (Tepkime 14-16). Demir sülfürler de bakır sülfürler gibi siyanür ve oksijen tüketimine sebep olurlar. Suda çözünür sülfürün altın çözünmesi üzerindeki olumsuz etkisi ön havalandırma ve/veya suda çözünür kurşun veya civa tuzlarının kullanılması ile düşürülebilir (Haque, 1992).



Hematit (Fe_2O_3), manyetit (Fe_3O_4), götit (FeOOH), siderit (FeCO_3) ve demir silikatlar alkali siyanür çözeltilerinde hemen hemen çözünmezler. Demir karbonatlar ve diğer kompleks karbonat mineralleri düşük alkaliteye sahip ($\text{pH} < 10$) çözeltilerde parçalanmaktadır. Fakat altının siyanür liçinde kullanılan yüksek pH değerlerinde bu minerallerin reaktiviteleri önemli oranda düşmektedir.

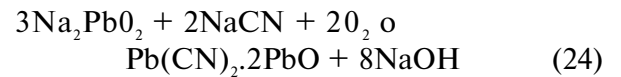
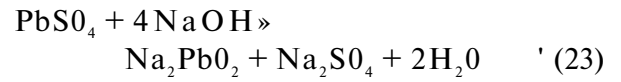
Siyanür çözeltisinde bazı önemli demir sülfür minerallerinin parçalanma oranları şu şekilde sıralanmaktadır.

Pirotit \gg Markasit $>$ Arsenopirit $>$ Pirit

Demir sülfürler alkali siyanür çözeltilerinde yüzeylerinde oluşabilecek olan $\text{Fe}(\text{III})$ hidroksit tabakası ile pasivize edilebilir. Fakat çözünmez demir oksit/hidroksitlerin oluşumu çoğu durumda istenmez. Çünkü altın taneciklerini de pasivize ederek, liç veriminin düşmesine neden olabilirler (Marsden ve House, 1992).

3.5 Kurşun

Çeşitli kurşun mineralleri bulunmasına rağmen altın cevherlerinde en sık rastlanılan kurşun minerali galendir (PbS). Galen siyanür iyonlarına karşı aktif bir mineral değildir, fakat yüzey oksidasyonu neticesinde PbSO_4 oluşumu gerçekleşmektedir. Alkaliliği yüksek olan çözeltilerde PbSO_4 suda çözünür plumbatın (Na_2PbO_2) oluşumuna sebep olur. Bu bileşik ise siyanür ile aşağıda gösterilmiş bulunan tepkimeler neticesinde, çözünebilir kurşun-siyanür kompleksleri oluşturmaktadır (Tepkime 22-24).

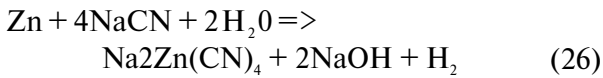
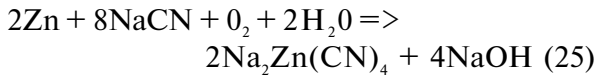


Anglesit (PbSO_4) içeren cevherler düşük alkali ortamda siyanür liçine tabi tutularak, suda çözünür plumbatın oluşumu azaltılabilir. Kurşun mineralleri kavurma işlemi sırasında değerli metallerin üzerlerini kaplayacak olan çözünmez oksit bileşiklerinin oluşumuna neden olabilirler. Bu problem ise kavurma ürününün siyanür liçi öncesi tuzlu su (brine) ile yıkanması ile giderilebilir (Haque, 1992).

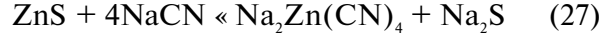
3.6 Çinko

Çeşitli çinko mineralleri arasında altın cevherlerinde en sık rastlanılan çinko minerali sfaleritdir (ZnS). Sfalerit siyanür ile tepkimeye girerek suda çözünür çinko-siyanür kompleks iyonu ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) ve sülfür iyonu (S^{2-}) oluşur. Çinko siyanür kompleksinin denge sabiti Çizelge 3'ten görüldüğü üzere düşüktür ve bu nedenle altının siyanür liçi esnasında ortama siyanür iyonu (CN^-) vermektedirler (Haque, 1992).

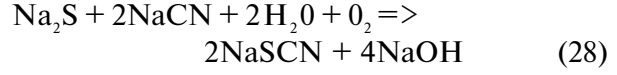
Günümüzde halen önemli sayıdaki siyanür proseslerinde değerli metallerin siyanürlü çözeltilerden çöktürülmesi suretiyle kazanımda metalik çinko tozu kullanılmaktadır (Merill-Crowe prosesi). Çökeltme işlemi sırasında çinko, siyanür çözeltisi içinde çözünerek çinko siyanür, sodyum veya kalsiyum çinko siyanür, çinko tiyosiyanat ve çinko ferrosiyandır gibi çeşitli siyanür kompleksleri oluşturmaktadır. Çinkonun siyanür çözeltilerindeki çözünürlüğü oksijene bağımlı değildir ve çözünme tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir (Tepkime 25-26).



Çinkonun siyanür çözeltilerindeki varlığı sadece çökeltme prosesi neticesinde olmayıp, çoğu değerli metal cevherleri sfalerit (ZnS), marmatit ($\text{ZnS} + \text{FeS}$), simitsonit (ZnCO_3) ve villemmit (Zn_2SiO_4) gibi çeşitli çinko mineralleri içerebilmektedir. %0,197 NaCN derişimli siyanür çözeltisindeki çeşitli çinko minerallerinin çözünürlükleri Çizelge 5'te verilmiştir. Sfaleritin siyanürlü çözeltilerdeki çözünmesi Tepkime 27'de gösterilmektedir.

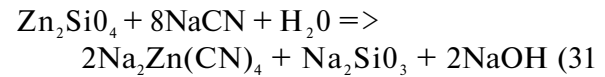
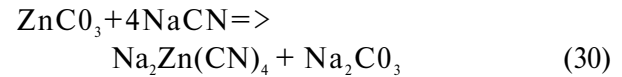
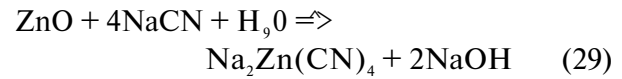


Na_2S daha sonra NaCN ile aşağıda gösterilen Tepkime 28'e göre çözünmektedir.



Bu yüzden sfalerit, altın çözünmesi için gerekli olan siyanürü ve oksijeni tüketerek üç verimini olumsuz etkilemektedir. Ancak daha önce belirtildiği gibi çinko-siyanür kompleksinin denge sabiti düşüktür ve bu nedenle çinko-siyanür kompleksleri altının siyanür liçi işlemi için gerekli CN^- iyonu kaynağı olarak düşünülebilir.

Siyanürlü çözeltilerdeki çinko oksit minerallerinin çözünme tepkimeleri ise aşağıda gösterilmiştir (Tepkime 29-31) (Jones ve Staunton, 1991).



Çizelge 5. Bazı Çinko Minerallerinin Siyanürlü Çözeltilerdeki Çözünürlükleri (Jones ve Staunton, 1991)

Mineral	Formül	%Çözünürlük
Villemmit	Zn_2SiO_4	13,1
Hemimorfit	$\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$	13,4
Sfalerit	ZnS	18,4
Franklinite	$(\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Zn})\text{O} \cdot (\text{Fe}, \text{Mn})_2\text{O}_3$	20,2
Hidrozinke	$2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$	35,1
Zinke	ZnO	35,2
Smitsonite	ZnCO_3	40,2

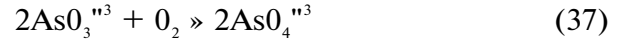
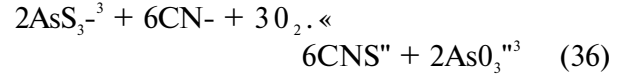
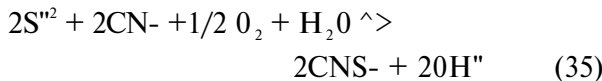
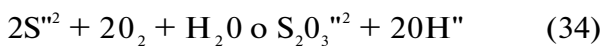
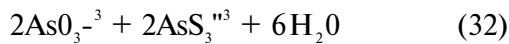
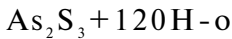
3.7 Civa

Civa içerikli altın cevherlerine çok sık rastlanılmamaktadır. Civa siyanür ile sağlam kompleksler ($\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$) verdiği için önemli miktarlarda siyanür sarfiyatına sebep olur. Genellikle çözülmüş civa karbon adsorpsiyonu ve sıyırma kademelerinde altın ile birlikte hareket etmektedir. Ergitme aşamasında altından ayrılırlar. Çözülmüş civa, liç çözeltisinin sodyum veya kalsiyum sülfür ile muamelesi ile civa sülfür bileşiği (HgS) şeklinde çökeltilerek uzaklaştırılabilir (Haque, 1992).

3.8 Arsenik ve Antimuan

Arsenik ve antimuan altın cevherleri veya konsantrelerinde arsenopirit (FeAsS), orpiment (As_2S_3), stibnit (Sb_2S_3) ve realgar (As_2S_2) şeklinde bulunmaktadır.

Arsenopirite altın cevherlerinde oldukça sık rastlanılmaktadır. Bazı arsenopiritik altın taneleri ince öğütmeden sonra siyanür prosesi ile kazanılabilmektedir. Altın arsenopirit içerisinde çok ince saçılımlar halinde veya bu mineral içerisinde kapanım halinde değil ise arsenopirit, altının siyanür liçi için bir problem teşkil etmemektedir. Çeşitli oksidasyon ürünlerinin oluşması halinde, orpiment ve realgar kimyasal olarak arsenopirite göre $\text{pH} > 10$ da daha aktiftirler. Orpimentin siyanürlü çözeltilerdeki tepkimeleri aşağıda gösterilmiştir (Tepkime 32-37).



Benzer tepkimeler stibnit içinde geçerlidir. Yukarıdaki tepkimelerden görüldüğü gibi arsenik ve antimuan mineralleri oksijen ve siyanür tüketimine sebep olmaktadır. Tiyoarsenit (AsS_3^{3-}), tiyoantimonit (SbS_3^{3-}) ve tiyoantimonat (SbS_4^{3-}) gibi oksidasyon ürünleri altın taneçiklerinin üzerini kaplayarak altın yüzeyini pasivize ettikleri gibi ayrıca kuvvetli birer oksijen tüketicileridir. Bu yüzden altının siyanür ile kazanılma verimini önemli oranda azaltmakta veya hatta durdurmaktadırlar. Ayrıca bu minerallerin ve/veya oksidasyon ürünlerinin liç pülpünün E_h potansiyelini altın çözünmesini durdurabilecek noktalara düşürmelerinde söz konusudur.

Bu minerallerin altın çözünmesi üzerindeki olumsuz etkileri pülpün, düşük alkali ($\text{pH} < 10$) siyanür liçi öncesinde ön havalandırılması ile giderilebilir veya azaltılabilir. Ön havalandırma ve düşük alkali siyanür liçi Hemlo Altın Madeni'nde (Kanada) halen uygulanmaktadır (Haque, 1992).

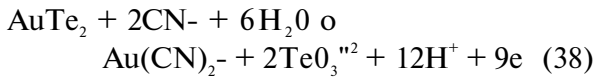
Bu minerallerin parçalanmaları çok sıkı bir şekilde pH a bağlılık göstermektedir. Yükselen pH değerleri ile birlikte, çözünürlükleri de artmaktadır. Örneğin $\text{pH} = 12$ de orpiment (As_2S_3), stibnit (Sb_2S_3), ve realgar (AsS) önemli oranlarda çözünürken, $\text{pH} = 10$ da sadece orpiment önemli derecede çözünürlüğe sahiptir. Siyanürle altın liçinde uygulanan pH şartlarında, arsenik ve antimuan minerallerinin altının çözünmesi üzerindeki etkileri şu sıralamaya göre azalmaktadır (Marsden ve House, 1992).

Stibnit >> Orpiment > Arsenopirit > Realgar

3.9 Tellür

Kalaverit, krennerit, silvanit ve hessit gibi altın içerikli tellür bileşikleri genel olarak altının siyanür içinde herhangi bir probleme neden olmazlar. Bununla birlikte eğer bir olumsuzluk-yaratmaları söz konusu ise, hafif oksitleyici ön işlemler ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$ ile oksidasyon gibi) altının ekonomik kazanımı için yeterli olacaktır (Haque, 1992).

Altın-tellür minerallerinin ($\text{Au}^+\text{Te}^{2-}$) alkali siyanür çözeltilerindeki çözünürlükleri oldukça yavaştır. Ancak çözünme mekanizmaları yeterince araştırılmamış ve bu konuda yeterli bilgi bulunmamaktadır. Yeterli oksitleyici özellikteki alkali siyanür çözeltilerinde altın-tellür, altın(I)-siyanür kompleksini oluşturmakta ve tellürat formuna dönüşmektedir (Tepkime 38).



Siyanürlü çözeltilerde altın-tellürün çözünme hızları nabit altın ve altın-gümüş alaşımının çözünme hızlarından düşüktür ve üç verimleri farklı mineral yapıları için değişiklik göstermektedir. Tane boyutuna bağlı olmak üzere liç zamanları bazı cevher tiplerinde 14 günü aşmaktadır. İnce öğütme ile liç verimleri artırılabilir. Örneğin tellür içeren flotasyon konsantrasyonunun çok ince öğütülmesi (%90<10 mikron) ile altının liç verimi, öğütme yapılmadan elde edilen %80 verim değerinden, %94 kazanma verimlerine yükseltilmiştir. Diğer bir uygulamada tellür konsantrasyonunun (220 g/t Au, %0,04 Te) %98 inin 75 mikron, altına öğütülmesi ve 2 g/l CaO, 2 g/l NaCN ve 1,5 kg/t. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ içerikli bir çözeltide liç işlemine tabi tutulması suretiyle, altın 144 saat liç süresinde %92 verimle kazanılmıştır. Oksitleyici olarak hava yerine oksijenin kullanılması da liç verimini arttırmaktadır. Çoğu tellür yatakları için çok ince öğütme

yeterli olmamakta ve bu tür cevher veya konsantrelerden altının ekonomik miktarlarda kazanılabilmesi için kavurma veya klorlama gibi ön iyileştirme işlemlerinin kullanılması gerekmektedir (Marsden ve House, 1992).

4. ŞONUC

Günümüzde altının cevherlerinden kazanılmasında en yaygın kullanılan yöntem siyanür liçi prosesidir. Bu yöntem ile altının çözündürülmesinde cevherin mineralojik bileşimi yanında, çözeltilinin siyanür ve oksijen derişimi, pH, tane boyutu vb. gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu yüzden cevherin mineralojik yapısında bulunabilecek olan bazı metaller altının çözünme verimini düşürecek yönde etki yapmaktadır. Örneğin bazı bakır, demir, arsenik ve antimuan mineralleri oksijen ve siyanür tüketerek altının liç verimini olumsuz etkilemektedir. Ayrıca bazı bakır ve demir minerallerinin liç ortamına verdikleri sülfür iyonları (S^{2-}) ve arsenik ve antimuan minerallerinin ortama verdikleri tiyoarsenit (AsS_3^{3-}), tiyoantimonit (SbS_3^{3-}) ve tiyoantimonat (SbS_4^{3-}) gibi oksidasyon ürünleri altın taneciklerinin üzerini kaplamak suretiyle altın yüzeylerini pasivize etmektedir. Civa ise siyanür tüketimine sebep olmakta ve karbon adsorbsiyon ve sıyırma kademelerinde altın ile birlikte hareket etmektedir. Civanın altın ile bu birlikteliği ergitme aşamasında son bulmaktadır. Çinko gibi bazı metallerin siyanür ile yaptıkları bileşiklerin çözünürlük sabitleri düşük olduğu için bu metaller altının siyanür liçi esnasında fazla bir problem oluşturmamaktadır. Ayrıca proses atıklarındaki bazı metal-siyanür kompleksleri parçalanarak metal iyonları ve serbest siyanüre dönüşebilmektedir. Çevresel açıdan problem teşkil edebilecek olan metal iyonları ve serbest siyanürün derişimleri, kullanılacak olan arıtma yöntemleri ile kabul edilebilir seviyelere indirilebilmektedir.

Siyanür liçi yöntemi ile altının ekonomik olarak kazanılmasında diğer metallerin liç sırasındaki davranışları önemlidir. Bu nedenle söz konusu metallerin prosesin planlanması aşamasında kalitatif ve kantitatif olarak saptanması ve gerekli önlemlerin alınması, proses açısından önem arz etmektedir.

KAYNAKLAR

Bayraktar, İ., Yarar, B., 1985; "Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi ve Altının Ekstraksiyonu", Türkiye Madencilik Bilimsel ve Teknik 9. Kongresi, TMMOB Maden Müh. Odası Yayını, 6-10 Mayıs 1985 Ankara.

Fell, R., Miller, S., Ambrosis, L., 1993; "Seepage and Contamination From Mine Waste", Proceedings of the Geotechnical Management of Waste and Contamination, 1993 Balkema, Rotterdam, s. 253-311.

Haque, K.E., 1992; "The Role of Oxygen in Cyanide Leaching of Gold Ore", CIM Bulletin, Vol. 85, No. 963, s. 31-38, Sept. 1992.

Jones, K., Staunton, W., 1991; "Basic Cyanide Chemistry", Fate of Cyanide in the Environment Near Mine Tailings, AMIRA Project P277, Final Report Volume 1:Review.

Kaya, M., Kurama, H. ve Öz, D., 1996; "Comparison of the Current Cyanide Destruction Methods", The First International Symposium on Mine Environmental Engineering, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi, Temmuz 1996, s. 275-282.

Klenk, H., Griffiths, A., Huthmacher, K., Itzel H., Knorre H., Voigt C, Weiberg O., 1987; "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH Verlagsgesellschaft, P.O. Box 1260/1280, D-6940 Weinheim, Germany.

Marsden, J., House, I., 1992; "The Chemistry of Gold Extraction", Ellis Horwood Limited Publication, England.

Smit, A., Mudder, T., 1991; "The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes", Mining Journal Books Ltd., 60 Worship Street, London, EC2A 2HD, England.

Staunton, W., 1991; "Treatment of Gold Mine Waste Containing Cyanide", Fate of Cyanide in the Environment Near Mine Tailings, Amira Project P277, Final Report Volume 1 :Review.