

**SİYANÜRLÜ ALTIN ÜRETİM TESİSİ ATIKLARINI ARITMA
YÖNTEMLERİ**

A Review Of Treatment Methods For Gold Processing Effluents Containing
Cyanide

Haluk ÇELİK⁰
Hasan MORDOĞANT'
ÜnerİPEKOĞLIT*¹

Anahtar Sözcükler: Siyanürlü Atıkların Arıtımı, Kimyasal Arıtma Prosesleri, Altın Madeni Atıklar

ÖZET

Bu yazıda, siyanür ve metal-siyanür içerikli atıkların arıtılmasında kullanılan yöntemler ile bu yöntemlerden önem arz edenlerin, kimyasal mekanizması ve dünyadaki bazı uygulamalarına ait performans verilen verilmiştir.

ABSTRACT

This article reviews basic information on the processes used for treating cyanide and metal-cyanide complexes from gold leaching operations and the related chemical mechanisms. It also presents typical performance results of commercial installations of widely used treatment processes.

^(*) Maden Y. Mühendisi, Doku/. Eylül Üniversitesi, Müh.Fak.. Maden Müh. Böl, İZMİR

^(**) Doç.Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh.Fak., Maden Müh. Böl, İZMİR

^{^^} Prof.Dr., Dokuz Eylül Üniversitesi, Müh.Fak., Maden Müh. Böl, İZMİR

1.GİRİŞ

Gravimetrik yöntemlerle zenginleştirilemeyecek kadar ince taneli altın içeren cevherlerin değerlendirilmesinde 100 yılı aşan bir süreden beri başarı ile kullanılan siyanür prosesi, dünya çapında kabul görmüş standart bir yöntemdir. Siyanürizasyonun kimyasal mekanizmasının iyi bilinmesi, basit ve ekonomik bir proses oluşu yöntemin hızlı bir şekilde yayılmasına sebep olmuş, fakat yüksek toksik etkiye sahip olması yüzünden siyanür kullanımı, özellikle son yıllarda artan çevre bilincinden dolayı büyük tepkilerle karşılaşmıştır. Teknolojik ve ekonomik yönden çok uygun olan siyanür kullanımı, çevresel kaygılar ve riskler yüzünden hassas bir konuma gelmiştir. Bu durum siyanür artımının önemini ve güncelliğini arttırmaktadır. Siyanür artımı açısından siyanür içerikli tesis atıklarının atık barajlarında depolanıp doğal bozunmaya bırakılması önceleri yaygın bir şekilde uygulanmaktaydı. Ancak bu yöntemin başarısının çok sayıda değişkenlere bağlı olması, yavaş ilerlemesi, doğal olaylardan (asit yağmurları, aşırı yağış, deprem vb.) etkilenme olasılığı ve çevreci grupların artan baskıları kimyasal arıtma yöntemlerinin kullanımını yaygınlaştırmıştır. 1982' lere kadar siyanürlü atıkların arıtılmasında en çok kullanılan kimyasal bir proses olan alkali klorürleme, gerek ara ürün olarak oluşan çok zehirli bir bileşik olan siyanojen klorür'den (CNC1) dolayı gerekse demir siyanür gibi dayanıklı kompleksleri parçalamadaki yetersizliği ve ayrıca daha güvenlidir ve ekonomik arıtma yöntemlerinin bulunması nedeniyle, kullanımı yok denecek kadar azalmıştır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan kimyasal arıtma prosesleri SCWHava ve H₂O₂ olup, AVR, Bakteriyel Oksidasyon vb. gibi başka prosesler de geliştirilmeye başlanmıştır (Bayraktar, 1996). Temiz çözeltilere başarı ile uygulanabilen H₂O₂ yönteminin bulamaçlarda etkisinin azalması ve ortam koşullarında hızlı bozunması nedeniyle kullanımında bazı sınırlamalar bulunmaktadır. SOyHava metodunun işletme kolaylığı, güvenilirliği, düşük maliyeti ve siyanür uzaklaştırmadaki

üstün performansının olduğu ileri sürülmektedir (Devuyst ve ark., 1989).

Bu yazıda sözü edilen arıtma yöntemlerinin kimyasal mekanizmaları ve dünyadaki bazı uygulamalarının performans verileri incelenmiştir.

2. GENEL BİLGİLER

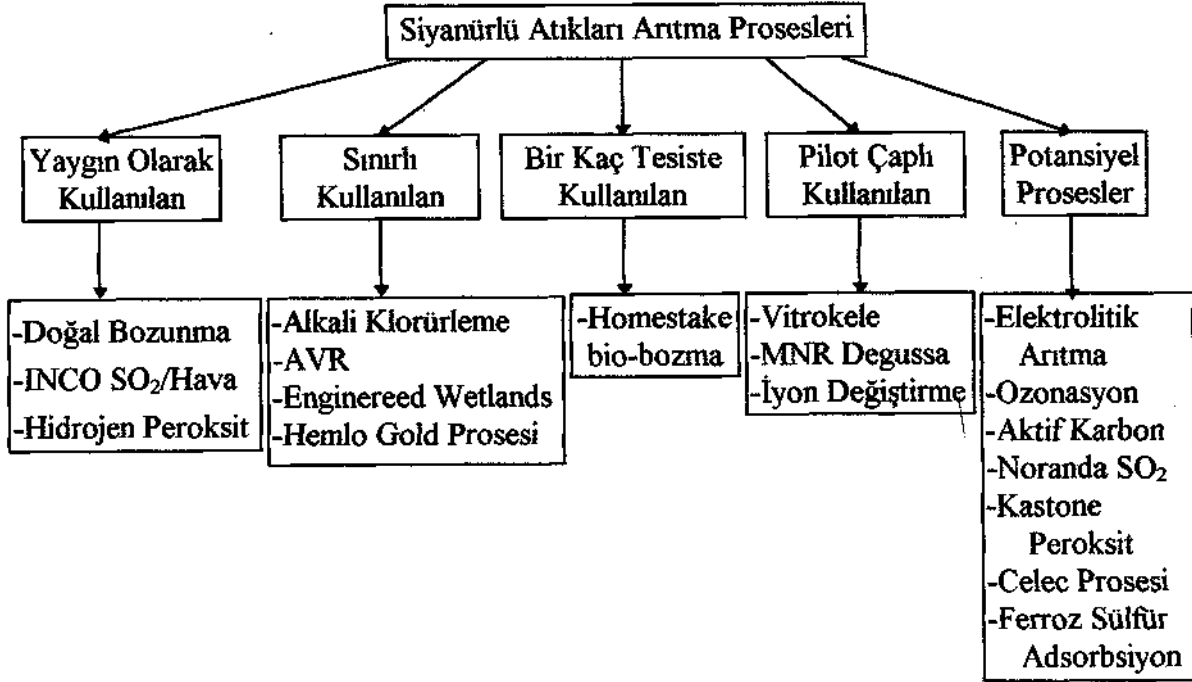
Siyanür içerikli tesis atıklarına uygulanan kimyasal arıtma yöntemleri ile siyanür ya bozundurulmuş zararsız bileşiklere dönüştürülür veya tekrar kullanım için gen kazanılabilir. Doğal bozunma haricinde kimyasal arıtmayı gerektiren sebepler şu şekilde sıralanabilir ;

- Atıklarda istenilen siyanür derişimi,
- Buharlaşımadan fazla çökeltmenin olduğu yörelerde atık barajından suyun boşaltılma gerekliliği. Örneğin Kuzey Amerika' da uzun ve soğuk kış ayları doğal bozunma için uygun olmayan koşullar yaratır,
- Göller, ırmaklar gibi taze su kaynaklarına olan yakınlık,
- Cevherin mineralojisinden kaynaklanan aşırı siyanür sarfiyatı siyanürün geri kazanılmasını zorunlu kılabilir,
- Atıklardaki metal içeriğini düşürmek için arıtma gerekebilir.

Çizelge 1'de genel olarak siyanürlü atıkların arıtılmasında kullanılan prosesler, Çizelge 2'de önemli metal siyanür bileşikleri gösterilmiştir. Çizelge 1'de verilen potansiyel prosesler ekonomik olmayışları, iyi performans göstermemeleri ve yeterince geliştirilmemiş olmalarından dolayı şu anda kullanılmamaktadırlar. Atıkların arıtılması için proses seçiminde göz önünde tutulması gerekli kriterler şunlardır:

- Cevherin mineralojisi,
- Atıklarda olması istenilen siyanür ve ağır metal içeriği,
- Prosesin uygulanabilirliği,
- Kullanılacak olan reaktiflerin maliyeti ve tüketimi,
- Bazı reaktiflerin kullanımına getirilen sınırlamalar.

Çizelge 1. Siyanürlü Atıkları Arıtma Prosesleri (.....,1991)



Çizelge 2. Önemli Metal-Siyanür Kompleksleri (Staunton ,1991)

Serbest Siyanür	HCN, CN ⁻
Basit Bileşikler	
a- Kolay çözümlü	NaCN, KCN, Ca(CN) ₂ , Hg(CN) ₂ , NH ₄ CN
b- Nisbeten çözümlü	Zn(CN) ₂ , CuCN, Ni(CN) ₂ , AgCN, AuCN Fe ₂ Fe(CN) ₆ , Cu ₄ 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 ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁻³
Kuvvetli Kompleksler	Fe(CN) ₆ ⁻⁴ , Co(CN) ₆ ⁻⁴ , Au(CN) ₂ ⁻ , Hg(CN) ₄ ⁻²
Diğer Reaksiyon ürünleri	SCN ⁻ , CNO ⁻

Bunların yanında arıtılıp tesiste geri kullanılacak olan suyun metalurjik prosesi etkileyip etkilemeyeceği de önem arz etmektedir. Tesiste işlenecek olan cevherin minerolojisine bağlı olarak çeşitli metal siyanür kompleksleri oluşacaktır (Staunton, 1991).

Metal-siyanür komplekslerinin denge sabitleri büyüdükçe, siyanürü parçalamak veya geri kazanmak için daha kuvvetli koşullara ve daha uzun tepkime zamanına gereksinim duyulur.

Çizelge 3'de metal-siyanür komplekslerinin denge sabitleri gösterilmiştir.

Çoğu siyanür bozma veya geri kazanma prosesleri, atığın serbest siyanür veya zayıf asitte ayrışabilen siyanür içeriği ile ilgilidir. Bunlardan sadece birkaçında demir-siyanürler çöktürmek suretiyle uzaklaştırılırlar. Toksik etkisi olmayan tiyosiyanatın parçalanması ilave reaktif sarfiyatına sebebiyet verdiği için çoğu durumda istenmez. Konunun daha iyi anlaşılması için aşağıdaki tanımlamaların bilinmesi gerekmektedir.

Serbest siyanür (Free Cyanide); HCN ve CN⁻ ü içerir,

Zayıf asitte ayrışabilen siyanür (Weak Acid Dissociable Cyanide) (CN_w); serbest siyanür ve denge sabitleri demir-siyanürün denge sabitinden daha küçük olan metal siyanürlerinden (Ni, Zn, Cu in siyanür bileşikleri gibi) oluşur.

Toplam siyanür (Total Cyanide) (CN_t); serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilen siyanüre ek olarak, demir siyanür gibi kuvvetli metal siyanür komplekslerinden oluşur.

3. SİYANÜRLÜ ATIKLARIN ARITILMASI

Çizelge 3'de görüldüğü üzere, tesis atıklarındaki siyanürü arıtmak için çeşitli prosesler vardır. Ancak bunlardan sadece birkaçı laboratuvar ölçekli kullanımdan öteye gidebilmiş, tesis çapta uygulama alanı bulabilmiştir. Tesis çapında en yaygın kullanılan prosesler şunlardır.

Çizelge 3. Metal-Siyanür Komplekslerinin Denge Sabitleri (Staunton, 1991)

$$(3_n = \log ([M (CN)_n] / [M] [CN]^n))$$

n=	1	2	3	4	5	6
Cd ⁺²	5.5	10.6	15.2	18.4		
Co ⁺²	2.7					19.1
Co ⁺³						64.0
Cu ⁺	6.5	15.3	19.0	21.6		
Cu ⁺²	5.7	16.0	26.5	28.7		
Au ⁺		38.3				
Au ⁺³				56.0		
Fe [~]					32.8	37.0
Fe [~]						42.0
Pb ⁺					10.3	
tv ²	18.0	34.7	38.5	41.4		
Ni ⁺				26.0		
AK	7.9	18.7	19.4	18.3		
Zn ⁺	6.0	10.4	15.6	19.2		

3.1. Doğal Bozulma

Önceleri altın tesisi atıklarının arıtılmasında yegane yöntem olarak kullanılan doğal bozunma prosesinde, siyanür ve metal-siyanür kompleksleri sızdırmadığı sağlanmış atık barajlarında doğal olarak gelişen tepkimeler neticesinde zehirsiz türlere dönüşmektedir. Ortaya çıkan metal iyonları, genelde hidroksitler halinde, bazen çözünmez metal-siyanür kompleksleri halinde çökelirler. Siyanürlü bileşikler fiziksel, kimyasal ve biyolojik proseslerin kombinasyonu neticesinde atık barajlarında bozunmaya bırakılırlar. Doğal bozunmada şu faktörler etkili olmaktadır:

- pH' nın atmosferik CO₂ in absorpsiyonu neticesinde düşmesi.
- buharlaşma.
- kimyasal parçalanma,
- fotokimyasal tepkimeler,
- çökeltme,
- kimyasal ve biyolojik oksidasyon,
- hidroliz ve adsorpsiyon.

Bunlardan HCN in buharlaşma ve metal-siyanür komplekslerinin parçalanma prosesleri

siyanürün doğal bozundurulmasında en etkili rolü oynamaktadır. Siyanürlü komplekslerin parçalanması bileşiklerin stabilitelerine bağlıdır. Demir-siyanür gibi kuvvetli komplekslerin bozunmasında güneşten gelen ultraviyole ışınlar etkili olmaktadır. Doğal bozunmaya tesir eden faktörler ise siyanür komplekslerinin derişimi ve stabilitesi, pH, sıcaklık, bakteriler, güneş ışığı, havalandırma ve baraj şartları (barajın alanı, derinliği, baraj pülpünün bulanıklığı, türbülansı ve buz örtüsü) şeklinde sıralanabilir.

Sıcak aylarda siyanürün doğal bozunması hızlı olurken, sonbahar aylarında ve kış mevsiminde bozunma çok yavaş veya hiç gerçekleşmemektedir. Bu nedenle atık barajları Ekim ile Temmuz-Ağustos ayları arasındaki 9-10 aylık süre içindeki tesis atığını depolayabilecek kapasitede olmalıdır (Scott, 1989).

İklim şartlarına bağlı olarak barajdaki siyanür derişimi birkaç ay ile birkaç yıl arasında değişen sürelerde önemli ölçüde doğal bozunma ile düşmektedir. Bu süre ve son derişim değerleri çevresel sınırlamalar nedeniyle kabul edilmez ve/veya açık arazilere anı boşaltma söz konusu olabilirse, kimyasal arıtma yöntemleri ile siyanürün bozundurulmasına gidilebilir (İpekoğlu, Mordoğan, 1993).

3.2. Kimyasal Arıtma Yöntemleri

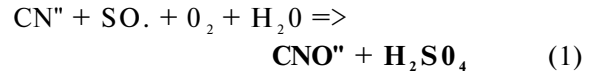
3.2.1. Inco SO₂/Hava Yöntemi

Inco ve Noranda şirketleri SO₂ kullanarak siyanür ve metal-siyanür bileşiklerini oksitlemek üzere iki farklı proses geliştirmişlerdir. 1984 Yılında G.J.Borbely ve arkadaşları tarafından patenti alınan Inco SO₂/Hava yöntemi diğer proseslere karşı önemli avantajlara sahiptir. Siyanür uzaklaştırma oranının yüksekliği, işletme kolaylığı, güvenilirliği ve düşük reaktif ihtiyacı ve maliyeti bu prosesin dünya çapında kabul görmesine sebep olmuştur. Halen başta ABD ve Kanada olmak üzere dünyada 45 altın işletmesinde arıtma yöntemi olarak uygulanmaktadır (Robbins, Devuyt, 1995)

Inco SO₂-Hava yöntemi bir karıştırma tankının içinde pH 8-10'da siyanürün SO₂-Hava

kullanılarak siyanata oksitlenmesi esasına dayanır. SO₂ sıvı formda veya SO₂ verebilen sodyum sülfid (Na₂SO₃), sodyum bisülfid (NaHSO₃), sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₄) gibi katı formlar halinde veya tesiste mevcut ise SO₂ içerikli kavurma gazı da reaktöre verilebilir. 1 kg CN⁻ için SO₂ ihtiyacı 2.47 kg'dır. Optimum oksidasyon verimi havadaki konsantrasyonu %1-2 SO₂ ile elde edilmektedir.

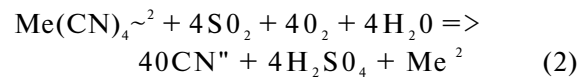
Siyanürün siyanata oksidasyonu Tepkime 1' de gösterilmiştir.



Cu²⁺ katyonu bu proseste hem katalizör etki göstermekte, hemde ferro siyanür bileşiklerinin çökmesinde önemli rol oynamaktadır. Eğer beslemede yetersiz derişimde bakır(+2) iyonu mevcut ise, reaktöre çözünmüş bakır(+2) iyonu (CuSO₄ halinde) ilavesi gerekecektir.

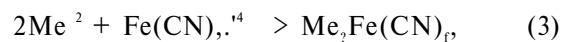
Tepkime 1 için oksijen gereksinimi tanklara bol hava verilmesi ile sağlanır. Oksijenin suda çözünmesi çok yavaş olduğundan tankların tabanından verilen havadaki oksijenin çok azı suya geçebilmektedir. Oksijenin yeterli olmaması bozundurma işlemini sınırlar.

Zayıf asitte , ayrışabilen metal-siyanür kompleksleri ise aşağıdaki tepkimeler neticesinde siyanata oksitlenirken H₂SO₄ ve metal iyonları oluşmaktadır.



burada Me²⁺ = Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ vb.

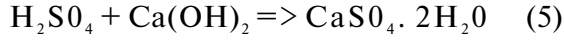
Yukardaki tepkimeye göre oksitlenmeyen, kuvvetli demir-siyanür kompleksleri, açığa çıkan metal iyonları tarafından (özellikle bakır iyonları) çözünmez ferrosiyanür tuzları halinde çöktürülürler (Tepkime 3).



Çözeltide kalan diğer metal iyonları ise hidrosit bileşikleri halinde çökeirler (Tepkime 4).



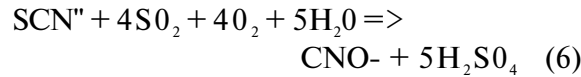
Oksidasyon tepkimesi neticesinde oluşan asiti (H_2SO_4) ntrleştirmek için, reaktöre aynı zamanda kireç verilmelidir. Bunun neticesinde Tepkime 5' de gösterildiği gibi jips oluşacaktır.



Artılacak olan çözelti veya pülpün bileşimine bağlı olmakla birlikte, reaktörde alıkonma zamanı 20 dakika ile 2 saat arasında değişmektedir.

Tepkimelerden görüldüğü üzere, proses neticesinde zehirli ara ürün oluşmamaktadır. Bu yöntemle genel olarak altın madenciliğinde, boş çözeltilerdeki CN_T 420 mg/l den 0.11 mg/l derişim değerine, li atık plpndeki CNT 240 mg/l derişim miktarından 0.30 mg/l miktarına indirilebilmektedir (Robbins, Devuyt, 1995).

Tiyosiyanat çok yavaş ilerleyen Tepkime 6'ya göre oksitlenir.



Ancak Tepkime 6'nın yavaş kinetik özelliğinden dolayı tiyosiyanat miktarının ancak % 10-20 si oksitlenebilmektedir. İleri tiyosiyanat oksitlenmesi istendiğinde reaktörde alıkonma zamanı arttırılmalı veya daha fazla reaktif ilavesine gidilmelidir.

Çizelge 4'de, Kanada' da faaliyetde bulunan bazı SO_2 /Hava nitelerinin aylık ortalama performans verileri (mg/l) ve 1 gr. CN için SO_2 , O_2 ve kireç sarfiyatları (gram bazında) verilmiştir. Mc Bean madenindeki tek kademeli arıtma reaktöründe CN_T 370 mg/l derişim miktarından 0.2 mg/l değerine düşürülmektedir. Bu tesiste siyanürün oksidasyonu için gerekli SO_2 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ halinde reaktöre verilir ve sarfiyatı 4-5 g SO_2 /g CN_T dır. Lyngold tesisinde arıtma ünitesine verilen atık barajı dekantasyon suyu CN_T miktarı 100 mg/l'den 0.6 mg/l'ye indirilirken 6.0 g SO_2 ve 0.1 g Cu, 1 gr. CN_T başına sarfedilmektedir. CİP artığının artıldığı Coliseum altın madeninde tek kademeli 400 W' lk reaktörde CN_T 375 mg/l'den 0.4 mg/l'ye indirilmekte ve

sıvı SO_2 sarfiyatı 5.6 g/g CN_T şeklinde gerçekleşmektedir. Equity Silver altın madeninde kurulu bulunan SO_2 /Hava nitesinde CNT 150 mg/l derişim değerlerinden 1-5 mg/l değerlerine 560 m³' lk tek kademeli reaktörde indirilmektedir. Sıvı halinde verilen SO_2 5.4 g/g CN_T miktarlarında sarfedilirken Cu^{*2} iyonu sarfiyatı 0.27 g Cu^{*2} /g CN_T şeklinde dir. Çizelge 4'den de hesaplanabileceği üzere CNT bazında arıtma verimi % 96.7 ile 99.9 arasında değişmektedir.

şekil 1'de ise tipik bir SO_2 /Hava arıtma ünitesinin şematik gösterimi verilmiştir.

Inco/ SO_2 arıtma prosesinin avantajları ve dezavantajları şöyledir (Smith, Mudder, 1991).

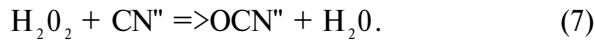
- Siyanür ve metal içerikli atıkların arıtımında kendini kanıtlamış bir yöntemdir,
- Boş çözeltilere ve plpe karşı uygun bir arıtma yöntemidir,
- Proses kesikli veya sürekli çalıştırılmaya uygundur, Siyanürün tüm bileşikleri (demir siyanür dahil) artılabilir,
- Yatırım ve işletme maliyeti diğer kimyasal proseslere göre düşüktür,
- Ağır metaller hidroksitler halinde kltlerek uzaklaştırılırlar,
- Proseste kullanılacak olan SO_2 ye karşı önlemlerin alınması gerekmektedir,
- Reaktif maliyeti ve tüketimi yüksek olabilir,
- Siyanür geri kazanılamaz,
- Kalsiyum sülfat istenmiyen miktarlarda oluşabilir,
- Prosesin kullanılabilmesi için patent hakkının ödenmesi gerekmektedir,
- Arıtma nitesi deşarjındaki CN_T , tiyosülfat, siyanat, metal, amonyum derişimleri aşırı çevresel sınırları aştığında ilave arıtmaya gereksinim duyulabilir.
- Proses parametrelerinin çok sıkı kontrolü gerekmektedir. Bu durum işletme maliyetini arttırabilir.

Çizelge 4. Çeşitli SO ₂ /Hava Ünitelerinin 1				rformans Verileri (mg/l) (Scott, 1989)					
Tesis	Atık Türü		pH	CN _T	CU	Fe	S0 ₂	Cu	Kireç
McBean	Boş solüsyon	Giren	11.5	370	" 30	20	4.0		4.0
		Arıtılan	9.0	0.2	0.7	0.2			
Lynngold	Baraj üst suyu	Giren	8.7	100	10.0	2.0	6.0	0.1	8.0
		Arıtılan	9.5	0.6	0.1	0.1			
Colloseum	CİP artığı	Giren	10.6	375	129	2.2	5.6	0.11	2.9
		Arıtılan	8.7	0.4	1.5	0.2			
Equity Silver	CİP artığı	Giren	İTİİ	150	35	2.0	5.4	0.27	0.0
		Arıtılan	9.0	1-5	2-5	0.2			

3.2.2. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) Yöntemi

Dünyanın en büyük hidrojen peroksit ve sodyum siyanür üreticilerinden biri olan Degussa şirketi tarafından 1984 yılında Papua Yeni Gine' deki Ok Tedi altın madeninde ilk defa kullanılan bu yöntem o günden günümüze kadar siyanürlü atıkların arıtılmasında başarı ile uygulanmaktadır.

Serbest siyanür Tepkime 7'de gösterildiği gibi tek kademede siyanata oksitlenir.



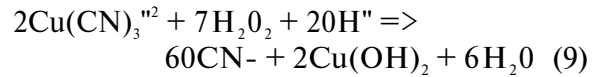
Nisbeten yavaş ilerleyen bu tepkime bakır veya formaldehit tarafından kataliz edilebilir. 1974 yılında geliştirilen Kastone prosesinde her iki katalizör birlikte kullanılırken (H₂O₂ %41 çözelti halinde kullanılmaktaydı), Degussa şirketi tarafından geliştirilen diğer bir proseste formaldehid ilavesine gerek görülmemiş, H₂O₂ ve bakır sülfat değişen

değişimlerde kullanılmıştır (Smith, Mudder, 1991).

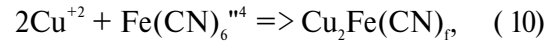
Tepkime 7 neticesinde oluşan siyanat hidroliz sonunda, amonyum ve karbonata kadar bozunur (Tepkime 8).



Bakır, çinko ve kadmiyum gibi zayıf asitte ayrışabilen siyanürler, siyanata oksitlenirler. Ağır metal iyonları ise hidroksitler halinde çökeirler (Tepkime 9).



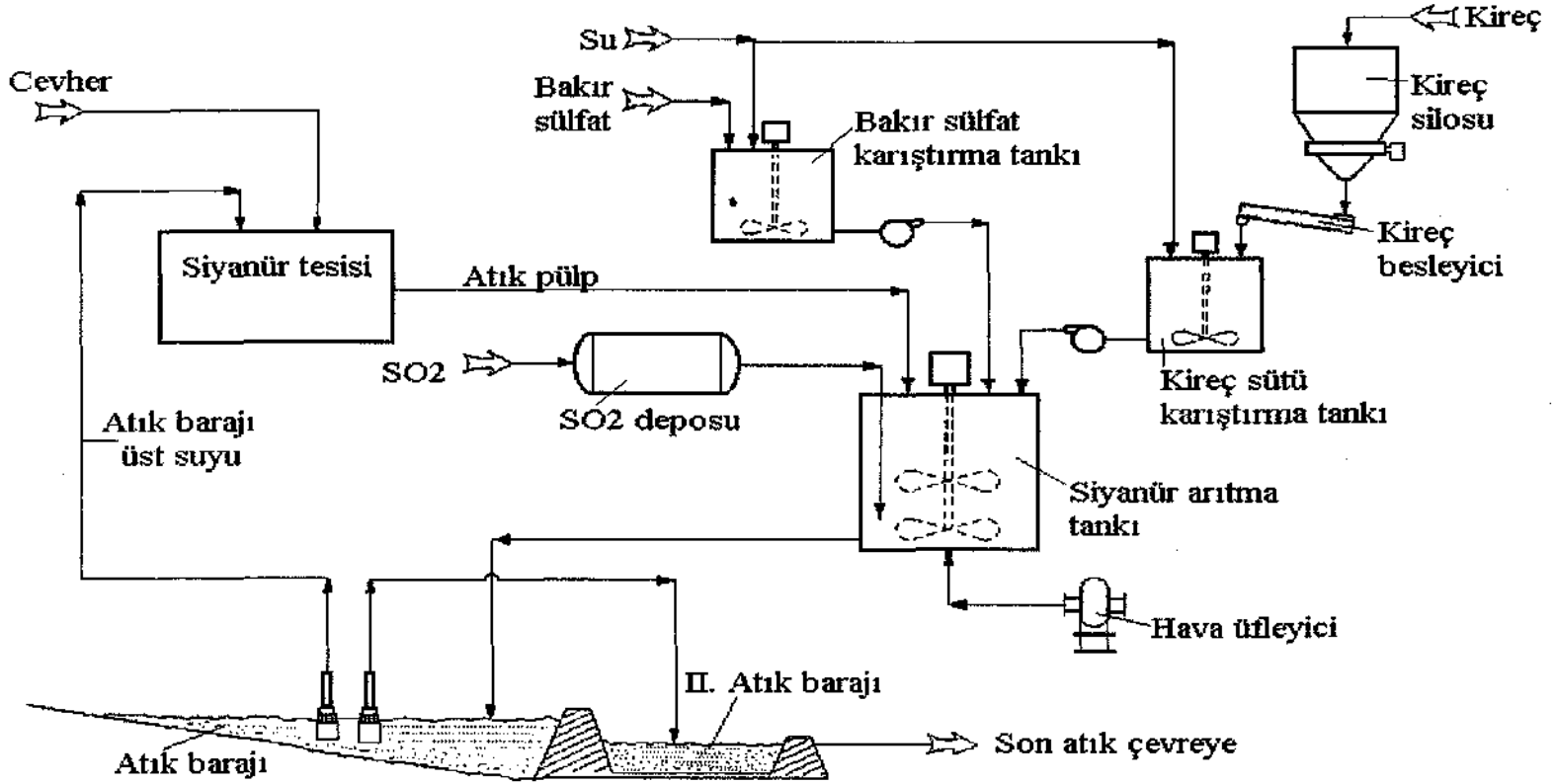
Demir-siyanür kompleksleri ise çözünmez bakır ferrosiyanür (Cu₂Fe(CN)₆) şeklinde çökeirler.



Metal iyonlarının uzaklaştırılması için optimum pH 9.0-9.5 iken, demir siyanür bileşiğinin çökertilmesi için pH<9 en uygun değerdir. Ancak genelde metallerin arıtılması demir siyanürlerden daha fazla önem arz ettiği için yüksek pH değerleri tercih edilir.

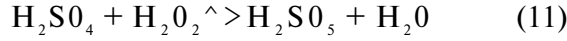
Teorik olarak 1 mol siyanürü oksitlemek için 1 mol H₂O₂ gereksinimi vardır. Prosesin verimliliği sıcaklık, ilk siyanür derişimi, hedef siyanür derişimi, parçalanmış katalizör metal kasyonlarının varlığı gibi faktörlere bağlıdır. Artıkdaki siyanür derişimi oranı çok düşük istendiği durumlarda daha yüksek oranlarda H₂O₂ ye ihtiyaç duyulur. Çünkü reaksiyon hızındaki gecikme ve parçalanmaya bağlı artan H₂O₂ kaybı buna sebebiyet vermektedir (2H₂O₂ => O₂ + 2H₂O).

Acil durumlarda H₂O₂ direk olarak atık barajına verilebildiği gibi, siyanür denşimini 0.2 mg/l nın altına düşürebilecek bir arıtma ünitesinin kurulması da mümkündür.



Şekil 1. Tipik SO₂/Hava arıtma ünitesi (.....,1991)

Peroksimonosülfirik asitin bu proseste kullanımı H_2O_2 sarfiyatını aza indirmektedir. Bu asit tesiste özel dizayn edilmiş generatörlerde oluşturulabilir. H_2O_2 den daha kuvvetli bir oksitleyici olan ve serbest ve zayıf asitte ayrışabilen siyanürleri basan ile bozabilen bu yönteme ait tepkimeler aşağıdaki gibidir (Norcross, Steiner, 1995).



Çizelge 5'de Kanada'da H_2O_2 arıtma yöntemini kullanan 4 altın madenine ait performans verileri gösterilmiştir. Con altın madeninde faaliyette olan H_2O_2 arıtma ünitesinde atık barajı dekantasyon suyundaki CN_T derişimi 3.0 mg/l den 0.28 mg/l iegerine indirilmektedir. David Bell H_2O_2 ünitesinde CN_T 5.45 mg/l den 0.55 mg/l ye, bakır derişimi 0.84 mg/l değerinden 0.38 mg/l miktarına indirilmektedir. CİP artığının arıtıldığı Hope Brook madeninde 311 mg/l CNT değerinden 1.0 mg/l CN_T derişim değerine arıtılan artıkdaki ağır metal derişimleri 1 mg/l nin altındadır. Çizelge 5'den de hesaplanabileceği üzere CN_T bazında arıtma verimi % 81.9-99.7 arasında değişmektedir.

Şekil 2'de Teck-Corona altın madeninde (Kanada) faaliyette olan H_2O_2 ünitesinin akım şeması gösterilmiştir. Bu tesiste CİP boş pülpü atık barajına gönderilmekte, doğal bozunma ile önemli ölçüde arıtılan baraj üst suyu H_2O_2 ünitesine verilmektedir. Bu üniteye H_2O_2 ve $CuSO_4$ a ilave olarak $Fe_2(SO_4)_3$ arsenik ve antimuanı çöktürmek için kullanılır. Reaktör temizleyicisi alt akımı atık barajına gönderilirken, üst akımı amonyumun toksik etkisini H_2SO_4 ile aza indirmek için pH değeri 7.5 ile 8.5 arasında düşürüldükten sonra Lim Gölüne boşaltılmaktadır.

H_2O_2 prosesinin avantaj ve dezavantajları şöyledir (Smith, Mudder, 1991)

- Yatırım ve işletme maliyeti diğer kimyasal proseslere göre düşük veya eşittir,
- Sistemin dizayn ve operasyonu nisbeten kolaydır,
- Proses kesikli veya sürekli çalıştırılmaya uygundur,
- Siyanürün tüm bileşikleri (demir siyanür dahil) artırarak çevresel limitlerin altına indirilebilir,
- Ağır metal katyonları çökeltilerek uzaklaştırılırlar,
- pH in çok sıkı kontrolüne gerek yoktur,
- Otomasyon gereksizdir, ancak istendiğinde kurulabilir,
- Prosesin kullanımı için lisans ödemelerine gerek yoktur.
- Temizlenmiş boş çözeltilere karşı iyi sonuçlar verirken, atık pülpelerde aynı sonuçlar alınamamaktadır (___,1991),
- H_2O_2 ve $CuSO_4$ fiyatları ve tüketimi fazla olabilir,
- Tiyosiyanat ve amonyum uzaklaştırılmaz,
- Arıtma ünitesi dışındaki tiyosülfat, metal iyonları, amonyum derişimleri aşırı çevresel sınırları aştığında ilave arıtmaya gereksinim duyulabilir, Siyanür geri kazanılmaz.

3.2.3. Alkali Klorürleme

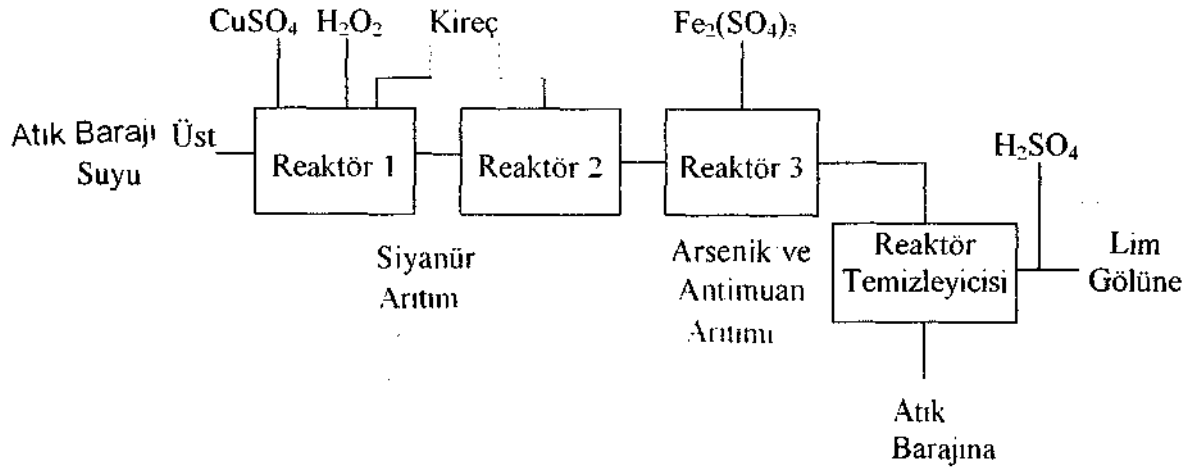
Madencilik sektöründe geniş çaplı uygulama alanı bulan ilk ve en eski yöntemdir. Şu anda sadece birkaç madencilik uygulamalarında ve özellikle kaplamacılık sektöründe kullanılmaktadır. Madencilik sektöründe arıtılacak olan artığın miktar olarak fazlalığı ve değişken ve kompleks yapısı, alkali klorürlemenin kontrolünde güçlükler çıkarmıştır. Bu yöntemde siyanür tiyosiyanat (SCN^-), siyanat (CNO^-), amonyak ve nitrat haline dönüştürüldükten sonra uzaklaştırılmaktadır (Smith, Mudder, 1991).

Alkali klorürleme ile serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilir siyanürlerin oksidasyonu ve bozun durulması alkali şartlarda (pH 10.5-115) gerçekleşir. Klorür sıvı halde veya katı sodyum veya kalsiyum hipoklorit (katı klorürler konsantre solüsyon haline getirildikten sonra pullanılırlar) halinde ortama verilm

Çizelge 5. Çeşitli H₂O₂ Ünitelerinin Performans Verileri (mg/l) (Scott, 1989)

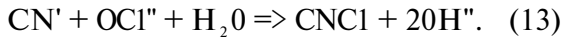
İşletme	Artık türü		CN _T	As	Cu	Fe	Zn
Con	Atık Barajı üst suyu	Giren	3.0	21.0	3.1		
		Aritılan	0.28	0.33	0.15		
David Bell	Atık Barajı üst suyu	Giren	5.45	0.02	0.84	1.29	
		Aritılan	0.55	0.001	0.38	0.56	
Hope Brook	CIP Artığı	Giren	311		99.3	8.1	0.63
		Aritılan	1.0		0.5	0.3	0.10
*Teck Corona	Atık Barajı üst suyu	Giren	2.92		0.89	1.10	0.04
		Aritılan	0.53		0.47	1.00	0.006

*(Staunton, 1991) den alınmıştır.

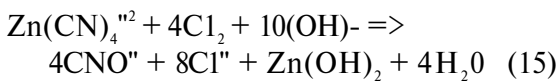


Şekil 2. Teck-Corona hidrojen peroksit akım şeması (Smith, Mudder, 1991)

Proses tepkimesi iki aşamalıdır, ilk aşamada bir ara ürün olarak oluşan siyanojen klorür, ikinci kademede siyanata dönüşür (Tepkime 13,14) (Staunton; 1991).



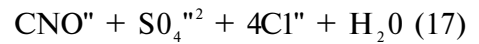
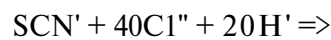
Zayıf asitte ayrışabilen siyanür bileşikleri Tepkime 15'de gösterildiği gibi bozunur ve metal iyonları hidroksitler halinde çökelir (Scott; 1989).



Fazla hipoklorit iyonu siyanatı azot ve karbonata dönüştürür (Tepkime 16).



Siyanojen klorür uçucu ve çok zehirli bir bileşiktir, bu nedenle tepkime koşulları bu bileşiğin siyanata çabuk dönüşümünü sağlayacak şekilde ayarlanmalıdır. Tercihen pH 10.5 veya daha yüksek tutulmalıdır. 1 kg Siyanür (CN⁻) için 2.73 kg klor gereksinim duyulur. Ancak klor tüketimi redükleyici sülfür bileşiklerinden dolayı (özellikle tiyosiyanat (SCN⁻)) ve diğer oksitlenebilir malzemelerden dolayı daha fazladır. Tiyosiyanat Tepkime 17'ye göre siyanata dönüşür.



Organik bileşiklerde aynı zamanda hipoklorid ile tepkime verirler ve tüketimi artırırlar. Bu tepkime sonucu oluşan klorürlü organik

bileşikler siyanürden daha zararlıdır (Staunton, 1991).

Alkali klorürleme prosesi ile serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilen siyanürlerin tüm bileşikleri bozundurulurken, daha dayanıklı demir, kobalt-siyanür bileşikleri için aynı sonuçlar alınmamaktadır. Yükseltelen sıcaklık ve ultraviyole ışıkların ilavesi ile dayanımlı metal-siyanür kompleksleri bozundurulabilir, ancak bu yöntem gerek pratik olmaması gerekse maliyeti arttırmasından dolayı uygulama alanı bulmamıştır. Bu nedenle çevreye zararlı seviyelerde demir, kobalt-siyanür bileşikleri içeren atıkların iyileştirilmesinde bu proses dezavantaja sahiptir.

Bu yöntemin en önemli dezavantajı oksitleyicilerin amonyak ile reaksiyonu neticesinde oluşan kloraminlerdir. Bu bileşikler suda yaşayan canlılar için son derece zehirlidir ve böylesi atıkların boşaltılmasından önce deklorürleme işlemi ile uzaklaştırılması gerekmektedir (Smith, Mudder; 1991).

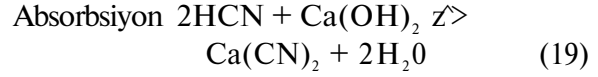
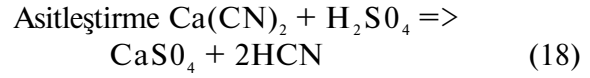
Kanada' daki dört altın madenindeki klorürleme tesislerinin performans verileri Çizelge 6'da gösterilmiştir.

3.2.4. Siyanür Geri Kazanma Yöntemleri

Maden işletmesi atıklarındaki siyanürü geri kazanmak için çok çeşitli yöntemler bulunmasına karşın, bunlardan sadece asitleştirme/buharlaştırma/nötürleme (AVR) prosesi tesis çapta kullanıma sahiptir.

Orjinal ismi Mille-Crowe AVR prosesi olan bu yöntem iyi bilinmekle birlikte, sadece bir kaç uygulama alanı bulmuştur. Hidrojen siyanür (HCN) son derece uçucu bir bileşiktir ve bu özelliğinden dolayı çözeltilerden özellikle düşük pH değerlerinde kolaylıkla kazanılabilir. AVR prosesinin içeriği, siyanür içerikli atık çözeltilerin veya pülpün pH mı H₂SO₄ ile 2-3'e indirilmesi, oluşan HCN ün sıyrılması ve HCN ün alkali çözeltilerde (NaOH veya Ca(OH)₂) absorblanması kademelerinden oluşmaktadır. Kazanılan HCN ise siyanürizasyon tesisine geri verilmektedir. Çözeltideki metal iyonları (Cu⁺², Ni³⁺, Zn²⁺ gibi) sonraki nötürleştirme

aşamasında hidroksitler halinde çöktürülürler. Bu prosese ait tepkimeler aşağıdaki gibidir.



Çevresel baskılar ve artan sodyum siyanür (NaCN) fiyatları bu prosesin son 20 yıl içinde daha fazla ilgi görmesine neden olmuştur.

Siyanür komplekslerinin çeşidine göre pH değeri değişmektedir. Serbest ve çok zayıf kompleksler için (Zn-siyanür gibi) pH 4.5 ile 8.5 arasında uygun olurken, zayıf asitte ayrışabilen siyanürler için pH değeri 4'e düşürülmelidir. Demir-siyanür gibi kuvvetli kompleksler için pH 2 veya çok daha düşük olmalıdır.

Tasmania' daki Golconda-Beaconsfield altın işletmesindeki AVR ünitesinin çalışma prosedürü şöyledir. Atık barajı dekantasyon suyu H₂SO₄ kullanılarak asitleştirilir ve pH değeri 2-3'e indirilir. Bu işlem sırasında oluşan katı partiküller, temizleme ve kum filtrasyon kademelerinde uzaklaştırılır. Hava sıyrma kulesinde HCN sıyrılır ve rejenerasyon ünitesine gönderilir. Burada havadan %10 NaOH solüsyonuna absorblanan HCN, NaCN çözeltisi halinde tesise geri beslenir. Havalandırma ünitesinden çıkan boş çözelti, altın kazanımı amacıyla ve aynı zamanda siyanür konsantrasyonunu daha aza indirmek amacıyla karbon kolonlarına beslenir. Bu birimi terk eden son çözelti ise ırmağa boşaltılır. Bu tesiste kurulu bulunan AVR ünitesine ait performans verileri Çizelge 7. de verilmiştir (Scott, 1989, Staunton, 1991).

4. SONUÇ

Günümüzde dünya altın üretiminin %85 i siyanür kullanarak gerçekleştirilmektedir. 100 yılı aşan bir süreden beri altın, gümüş, çinko, bakır gibi bazı metallerin cevherlerinden ekstraksiyonunda kullanılmasıyla birlikte, siyanüre karşı kaygılarda çevre bilincine paralel olarak artmıştır.

Siyanürlü atıklar, genel olarak doğal bozunma ve/veya kimyasal arıtma yöntemleri ile detoksifiye edilerek çevrenin, özellikle yeraltı ve yerüstü sularının kirletilmesinin önüne geçilir. Doğal bozundurmada siyanürlü atıklar taban ve kenarları geçirimsiz kil ile kaplı ve özel olarak yapılan atık barajlarında toplanır. Atık barajları içinde üstünde ve etrafındaki ortamlarda serbest, kompleks siyanürler ortam koşullarına (güneş ışığı, buharlaşma, bakteriler vb.) bağlı olarak fiziksel, kimyasal, biyolojik dönüşümlere uğrayarak bozunurlar ve derişim ve toksik özellikleri azalır.

Çok sayıda kimyasal arıtma yöntemi olmasına karşın, yaygın olarak kullanılan yöntemlerden olan SÜ₂/Hava ve H₂O₂ yöntemleri, serbest ve kompleks siyanürleri oksitleyerek zehirsiz tür olan siyanata dönüştürürler. H₂O₂ yöntemi bulamaçların antımındaki düşen veriminden dolayı dezavantaja sahiptir. Siyanür içerikli tesis atıkları doğal bozunma ve kimyasal arıtma yöntemlerinin birlikte kullanılması durumunda siyanür denşimi 0.5 mg/l nin altına kadar indirilerek çevreye deşarj edilebilecek duruma getirilmektedir.

Ülkemizde altın madenciliğinin işletme aşamasına gelmesi ve siyanürlü prosesin kullanılacak olması çeşitli çevrelerin aşırı tepki göstermelerine sebep olmuştur. Ancak siyanür hakkındaki pratik bilgilerin verilmesi ve arıtma yöntemlerinin siyanür uzaklaştırmadaki başarılarının anlatılması ile bu tepkiler azaltılabilir.

Uygun arıtma proseslerinin kullanılması ile birlikte, etkin önlemler ve denetimler yapıldığı takdirde siyanür kullanımının çevreye zarar vermesi önlenmiş gibi, üretilen değerli metaller ekonomiye önemli bir katkı sağlayacaktır.

KAYNAKLAR

BAYRAKTAR İ., 1996; " Çevre ve Altın Üretimi ", 21. Yüzyıla Girerken Türkiye Madenciliği, 20-22 Haziran 1996 Sivas, TMMOB Maden Mühendisleri Odası Yayını s.63-83

DEVUYST E.A., CONARD B.R., ROBBINS G, VERGUNST R, 1989; 'The Inco SO₂/Air Process" Proceeding of 'Gold Mining Effluent Treatment" Seminar Compte-Rendu, 15-16 Şubat 1989, Ontario, Kanada.

İPEKOĞLU Ü., MORDOĞAN H., 1993; "Altın Üretim Tesislerindeki Siyanürün Türleri, Toksik Etkileri ve Atık Barajındaki Davranışı", Madencilik, TMMOB Maden Müh. Odası Yayın Organı, Ankara, Mart 1993, cilt 32, sayı 1, s. 37-46

NORCROSS R, STEINER N., 1995; 'Degussa's Peroxide Process", Mining Environmental Management, Haziran 1995, s. 7-8.

ROBBINS G, DEVUYST E., 1995, 'Inco's SO₂/Air Process", Mining Environmental Management, Haziran 1995, s.8-9.

SCOTT J.S., 1989; "An Overview of Gold Mining Effluent Treatment", Proceeding of 'Gold Mining Effluent Treatment" Seminar Compte-Rendu, 15-16 Şubat 1989, Ontario, Kanada.

SMITH A, MUDDER T., 1991; 'The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes", Mining Journal Books Ltd. Yayını, 60 Worship Street London, EC2A 2HD, İngiltere.

STAUNTON W., 1991; 'Treatment of Gold Mine Waste Containing Cyanide" 'Fate of Cyanide in the Environment Near Mine Tailings", Australian Mineral Industries Research Association Limited (AMIRA), Kasım 1991, P227.

....., 1991 ; 'Best Available Pollution Control Technology", Ontario Ministry of the Environment Metal Mining Sector, Kilborn Inc., December 1991, Kanada.

Çizelge 6. Çeşitli Alkali Klorürleme Ünitelerinin Performans Verileri (mg/l) (Staunton, 1991)

	Mosquito Creek		Baker		, Carolin		Giant Yellowknife	
	Giren	Aritılan	Giren	Aritılan	Giren	Aritılan	Giren	Aritılan
As							12.1	0.14
CN _T	310	25	2000	8.3	1000	170	7.5	0.15
CN _w	220	0.49	1900	0.69	710	0.95	7.1	0.09
CNS	330	n.a.	1100	n.a.	1900	n.a.	6.3	
Cu	10.0	0.33	290	5.0	97	0.38	6.7	0.03
Fe	9.4	8.0	2.4	2.8	150	53	<0.1	<0.1
Zn	93	1.4	740	3.9	110	5.8	0.1	<0.1
% Art.								
CN _T		91.9		99.6		83.0		98.0
CN _w		98.8		99.9		99.9		98.7

n a. Interferenslerden dolayı analiz edilemedi

Çizelge 7. Galconda-Beaconsfiekt daki AVR Ünitesinin Performans Verileri (mg/l) (Staunton, 1991)

Numune	CN	CN _T	Cu	Fe	Zn	Au	Ag
Dekantasyon Suyu	10-30	200	200	50-100	5-301	.05-.08	.05-0.2
Temizlenmiş solüsyon	110	115	<1	<1	<1	0.08	<0.02
Rejenerasyon deşarjı	2	5	<1	<1	<1	0.08	<0.02
Havalandırma deşarjı	0.2-0.5	2-4	<1	<1	<1	0.08	<0.02
Karbon kolonu deşarjı	0.1-0.5	1-2	<1	<1	<1	0.01	<0.02
Nehire boşaltılan	<0.05	<0.1	<1	<1	<1	<0.01	<0.02

