



Siyanür ile Cevherden Altın Üretiminin Çevresel Etkileri

Environmental Effects of Cyanide Gold Production From Ore

Feray Koçan

Manisa Celal Bayar Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Şehit Prof. Dr. İlhan Varank, Yunusemre, 45140, Manisa TÜRKİYE

Başyuru/Received: 15/10/2020

Kabul / Accepted: 08/12/2020

Çevrimiçi Basım / Published Online: 18/01/2021

Son Versiyon/Final Version: 18/01/2021

Öz

Bu makalede, cevherden altın üretiminde son yıllarda yaygın olarak kullanılan siyanür liç prosesi ve bu proses atıklarının çevresel etkileri ile siyanür atıklarının arıtılmasında uygulanan INCO SO₂/Hava prosesi incelenmiştir. Altın cevheri oda sıcaklığındaki asit ve baz çözeltilerinde çözünmemesine rağmen oda sıcaklığındaki sulu siyanür çözeltisinde çok yüksek verim ile çözünmektedir. Ancak, sulu siyanür çözeltisi çevreye çok zararlıdır. Bu nedenle, hem siyanür liç çözeltisi ve hem de siyanür liç proses atıkları çevreye direkt verilmemelidir. Siyanür çözeltisi ve siyanür proses atıkları için bir arıtma tesisi kurulmalıdır. Günümüzde siyanür atıklarının arıtılması için tercih edilen en yaygın yöntem kimyasal INCO SO₂/Hava prosesidir. Çünkü, INCO Prosesi kullanılarak, atıklardaki toplam siyanür derişimi 1 ppm'in altına düşürülürken, toksik siyanürler amonyum ve karbonat gibi zararsız formlara dönüştürülmektedir.

Anahtar Kelimeler

“Altın, Cevherden altın üretimi, Siyanürizasyon, Siyanürün çevresel etkileri, Toplam siyanür derişimi, INCO SO₂/Hava prosesi”

Abstract

In this article, the cyanide leaching process, which has been widely used in the production of gold from ore in recent years, and the environmental effects of these process wastes and the INCO SO₂/air process used in the treatment of cyanide wastes are examined. Although gold ore is not dissolved in acid and base solutions at room temperature, it is dissolved with very high efficiency of gold ore in aqueous cyanide solution at room temperature. However, the aqueous cyanide solution is very harmful to the environment. Therefore, both cyanide leaching solution and cyanide leaching process waste should not be released directly to the environment. A treatment plant should be established for cyanide solution and cyanide process waste. In this treatment plant, the total cyanide concentration can be reduced to a maximum of 1 ppm. Today, the most common method of treatment for cyanide wastes is the chemical INCO SO₂/Air process. Using the INCO Process, the total cyanide concentration in waste is reduced to less than 1 ppm, while toxic cyanides are converted into harmless forms such as ammonium and carbonate.

Key Words

“Gold, gold production from ore, cyanidation, environmental impacts of cyanidation, total cyanide concentration, INCO SO₂/Air proces”

1. Giriş

Altın (Au) periyodik tabloda 1B grubunda bulunan bir geçiş metalidir. Oksidasyon dereceleri arasında en önemli olanları +1 ve +3'tür. Ancak kolayca elemental hale (Au⁰) indirgenebilir. Bir soy metal olan altın sahip olduğu özelliklerden dolayı fiziksel ve kimyasal açıdan çok kararlı olup, havadan ve sudan etkilenmez ve herhangi bir durumda paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz.

Altın metaller arasında en yüksek oksidasyon potansiyeline ve en yüksek elektron ilgisine sahip olan metaldir (Özsoy, 2015). Altın saf haldeyken yumuşak olup, tel veya levha haline getirilebilir. Altın başlıca mücevherat alanında olmak üzere tıp ve elektronik endüstrisinde yoğun olarak kullanılmaktadır.

Amerika Birleşik Devletleri Jeoloji Araştırmaları Kurumu (USGS, 2020) tahminlerine göre Dünya toplam işletilebilir altın rezervi 54000 tondur. Rezervin yarısından çoğu Avustralya, G. Afrika, Rusya, ABD, Peru ve Endonezya ülkeleri arasında paylaşılmaktadır. Dünya'daki tüm cevher rezervlerini düşünürsek, keşfedilen altın rezervleri, keşfedilmeyenlerin yanında oldukça az kalmaktadır. Türkiye'nin işletilebilir altın rezervi metal bazında toplam 1000 tondur.

Jeolojik yapısı ve dünyadaki altın oluşum modellerine dayanılarak yapılan hesaplama göre Türkiye altın potansiyelinin 6000-7000 ton olduğu tahmin edilmektedir. Türkiye'de yılda 38 ton altın üretilmesine rağmen yıllık altın talebinin karşılanabilmesi için 250-300 ton arası altın ithal edilmektedir. Halen ülkemizde, İzmir-Bergama-Ovacık, Balıkesir-Havran, Gümüşhane-Mastra, Manisa-Salihli-Sart, Erzincan-İliç, Eskişehir-Sivrihisar, Kayseri-Kocasinan ve Uşak-Eşme-Kışladağ'daki altın işletmelerinde altın üretimi yapılmaktadır (Enerji Bakanlığı, 2020).

Kükürt dioksit/hava ile siyanür bozundurma prosesi konusunda INCO Ltd şirketi 1984 yılında patent almış ve bu proses halen INCO Ltd şirketi tarafından pazarlanmaktadır. INCO prosesi, kontrollü bir pH'ta ve suda çözünebilir bir bakır katalizörü varlığında ve SO₂ ile hava karışımı kullanılarak zayıf asitte çözünebilir (weak acid dissociation, WAD) siyanür bileşiklerinin siyanata dönüştürülmesi esasına dayanmaktadır (Mudder v.d. 2001).

2. Altın cevherleri

2.1. Plaser Altın Cevheri

Tane boyutu 5 mm – 100 µm arasında olan plaser altın cevherlerinin yapısını oluşturan ana mineral kuvarstır. Kuvars içinde bulunan altın serbestleşmiş (altın taneleri ile gang mineral taneleri birbirine bağlı değildir) ve iri taneli olarak bulunur. Bu nedenle, cevherdeki altının serbestleşme derecesi yüksek ve serbest altın cevherleri fiziksel cevher hazırlama yöntemleri ile zenginleştirilebilir. Buna ek olarak, önışlem gerektirmeden siyanür liçi uygulanabilir (Mitchell v.d., 1997; Gupta and Mukherjee, 1990).

Plaser altın cevherine uygulanan en yaygın fiziksel zenginleştirme işlemi gravite ile ayırmadır. Gravite ile ayırma sayesinde sallantılı masa, multi gravite seperatör, knelson ve falcon gibi cihazlar kullanılarak saf altın metali elde edilebilir. Ancak cevher tane boyutu ve tane boyut dağılımı söz konusu cihazların kullanılmasını belirleyen iki önemli faktördür.

Gravite ile ayırmada cevher tane boyutu dağılımı aralığı dar olmalıdır. Bu nedenle, birbirine yakın elek boyutları seçilir ve cevher bu eleklerde elenerek dar tane boyut dağılımı elde edilebilir.

Sonuç olarak, çok sayıda elek fraksiyonları oluşacaktır. Her bir elek fraksiyonu ayrı bir sallantılı masaya beslenerek dar tane boyutuna göre ayırma sağlanabilir. Böylece, altın ayırma verimi artacaktır.

Örneğin 2000, 1000, 500, 250 ve 100 µm eleklerde altın cevheri elenmiştir. Elek fraksiyonları +1000 – 2000, +500 – 1000, +250 – 500 ve +100 – 250 µm olmak üzere dört farklı fraksiyon dört farklı sallantılı masaya beslenerek altın zenginleştirme verimi yükseltilebilir. Sallantılı masa ile zenginleştirilen plaser altın cevherine siyanür liçi kolaylıkla uygulanmaktadır.

2.2. Free-Milling (Öğütme ile Serbestleşen) Altın Cevheri

Bileşimindeki ana minerali kuvars olan free-milling (öğütme ile serbestleşen) cevherindeki altın taneleri, kuvars içinde kilitli halde olup, bu taneler yaklaşık 40 µm boyutunda olabilir (Mitchell v.d., 1997; Gupta ve Mukherjee, 1990).

Geçirdiği kırma ve öğütme işlemleri sonucunda söz konusu tane boyutu 38 µm'ye düşer. 38 µm'ye öğütülmüş free-milling cevherinden, oda sıcaklığında atmosferik tank siyanür liçi ile çok yüksek verimle altın kazanılmaktadır.

Türkiye'de İzmir-Bergama-Ovacık'taki altın cevheri free-milling altın cevherine örnek verilebilir.

2.3. Kompleks Altın Cevheri

2.3.1. Siyanür harcayan altın cevherleri

Altın cevheri içerisinde bulunan bazı metaller siyanür çözeltilisinde çözünmektedir. Siyanür çözeltilisinde çözünen bu metaller, çözeltideki siyanürün bir kısmını harcadığı için altın çözünme hızını azaltmaktadır.

Siyanürizasyon sırasında siyanür tüketimini arttıran mineraller arasında sfalerit (ZnS), kalkozin (Cu₂S), kuprit (Cu₂O), malakit (Cu₂(CO₃)(OH)₂), azurit (Cu₃(CO₃)₂(OH)₂), pirotit (Fe_{1-x}S) yer almaktadır (Marsden ve House, 2006).

2.3.2. Oksijen harcayan altın cevherleri

Altın cevherinin siyanür liç verimini yükseltmek için siyanür çözeltilisine oksijen verilmektedir. Çözeltide bulunan bazı mineraller bu oksijeni harcar. Böylece çözeltide bulunan altın tanesinin çözünmesinden önce bu mineraller çözünerek oksijenin azalmasına yol açarlar. Bu nedenle, altın kazanma verimi düşük olmaktadır.

Oksijen harcayan mineraller arsenopirit (FeAsS), realgar (As₂S₂), orpiment (As₂S₃), stibnit (Sb₂S₃) gibi minerallerdir (Marsden ve House, 2006).

2.3.3. Altın harcayan altın cevherleri

Siyanür liç çözeltilisinde, altın iyonlarını adsorbe eden bazı malzemeler altın cevheri içerisinde bulunabilmektedir.

Altın tüketen altın cevherlerinde çözülmüş altın, altın-siyanür anyonu (Au(CN)₂⁻) halinde karbon katı yüzeyinde adsorbe edildiği için liç işleminden sonra yapılan katı-sıvı ayırımı sonucunda katı faza geçen altın nedeni ile altın kayıpları görülmektedir.

Söz konusu cevherler ikiye ayrılır (Marsden ve House, 2006).

- Orta düzeyde karbon içeren cevherler: Toplam karbon miktarı %1 değerinin altında olan cevherlerdir. Cevherdeki karbon kaynakları organik veya grafitik olabilir.
- Yüksek düzeyde karbon içeren cevherler: Toplam karbon miktarı %1 değerinin üzerinde olan cevherlerdir. Bu cevherde bulunan karbon kaynakları siyanür çözeltilisindeki çözülmüş altını çok güçlü bir şekilde absorbe ettiği için, cevherden siyanür liçi ile altın kazanma verimi % 80 değerinin altındadır (Marsden ve House, 2006).

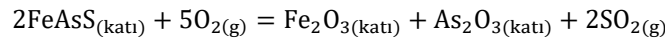
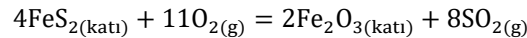
2.4. Refrakter Altın Cevheri

Pirit (FeS₂) ve arsenopirit (FeAsS) gibi demir sülfür mineralleri içerisinde bulunan altın cevherlerine refrakter altın cevheri adı verilmektedir.

Bu cevherlerin oda sıcaklığında sulu siyanür çözeltilisindeki çözünürlüğü (% 80 den az) çok düşüktür. Bu nedenle, cevherdeki demir sülfür mineralleri (pirit, arsenopirit) cevhere kavurma yoluyla oksidasyon işlemi uygulanarak, katı formda hematite (Fe₂O₃) ve gaz formda kükürt dioksit (SO₂) dönüştürülür.

Pirit ve arsenopirit mineralleri oksijen varlığında ve 650 °C sıcaklıkta ısıtılarak kavrulur. Ancak, daha yüksek sıcaklıklarda yapılan kavurma, kristal büyümesi ve sinterleşmeye yol açarak, hematitin özgül yüzey alanını küçülterek, altın liç verimini düşürür. Bu nedenle, kavurma sırasında oksijen basıncı ve sıcaklık kontrol edilmelidir.

Pirit ve arsenopirit minerallerinin kavrularak oksitlenmesi sonucu hematite dönüşüm reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



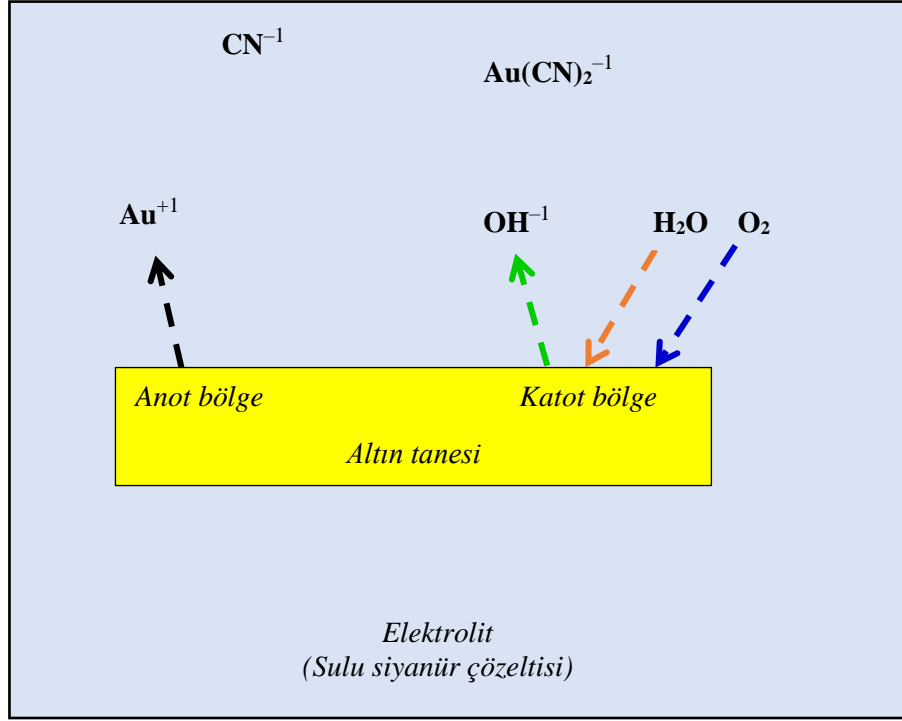
Kavurma sonucunda oluşan katı hematitin gözenekliliğinin fazla olmasından dolayı özgül yüzey alanı oldukça büyüktür. Bu nedenle, siyanürizasyon sonucunda, refrakter altın cevherlerinden altın kazanma verimi çok yüksektir. Bunun yanında, kavurma sırasında sülfürün suda çözünebilir sülfata dönüşmesi söz konusuysa, sülfatlar suyla yıkanarak ortamdan uzaklaştırılır ve kireç ve siyanürden tasarruf edilmesi sağlanır.

3. Altının Siyanürde Çözünme Mekanizması

Altın metali çok sıcak ve derişik asitlerde ve bazlarda çözünmez. Ancak çok sıcak kral suyunda (3HCl+HNO₃) ve seyreltik sulu siyanür çözeltililerinde (100-500 ppm) tamamen çözünmektedir (Sarıkaya, 2018). Siyanürün temel kaynağı, başlıca hidrojen siyanür (HCN) ve bundan üretilen, sodyum siyanür (NaCN), potasyum siyanür (KCN) ve kalsiyum siyanürdür (Ca(CN)₂).

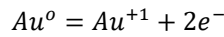
HCN'den üretilen ticari bileşiklerin hepsi siyanürizasyonda kullanılabilir (Mustafa Öztürk, 2018). Ancak en çok tercih edilen siyanür çözeltisi sodyum siyanürdür. Düşük tenörlü cevherlerden altın kazanılması ve siyanürün reaktif olarak maliyetinin düşük olması, siyanürün tercih edilme nedenleri arasında yer almaktadır (Yılmaz v.d., 2019). Siyanürün altın çözmesindeki gizemi yıllar sonra çözülmüş ve bu olayın elektrokimyasal bir süreç olduğu anlaşılmıştır (Baş v.d., 2013).

Altın metalinin elektrokimyasal (korozyon) reaksiyonu ile çözünme mekanizması Şekil 1 de verilmiştir.

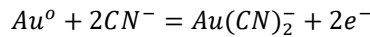


Şekil 1. Altın metalinin elektrokimyasal (korozyon) reaksiyonu ile çözünme mekanizması

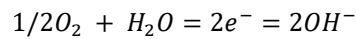
Altın cevherlerinin siyanürizasyon mekanizması korozyon ile açıklanabilir. Korozyon elektrokimyasal bir reaksiyondur. Alkali ortamda metal korozyonunda oksijen derişiminin az olduğu bölge anot olurken, oksijen derişiminin çok olduğu bölge katot olur. Anot bölgede meydana gelen yükseltgenme reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Altın anot bölgede çözünerek altın anyonuna (Au^{+1}) dönüşür. Bu Au^{+1} iyonu ortamda bulunan CN^- iyonu ile $Au(CN)_2^-$ bileşimini oluşturur. Altının çözünmesi sonucu oluşan elektronlar katodik bölgeye taşınır. Elektrolize ait net reaksiyon sonucunda altın siyanat anyonu oluşmaktadır.



Elektroliz reaksiyonunun gerçekleşmesinde çok önemli bir role sahip olan oksijen, katot bölgede su ile reaksiyona girer ve hidroksit iyonu oluşur. Alkali ortamda suyun indirgenmesine ilişkin katodik bölgede meydana gelen reaksiyon aşağıda verilmiştir.



Ortamdaki oksijen derişiminin azaldığı veya bittiği zaman katot bölge aktifliğini yitirir. Böylece, katot ve anot bölgelerindeki reaksiyonlar durur. Anot bölgede, altın metali de çözünmez.

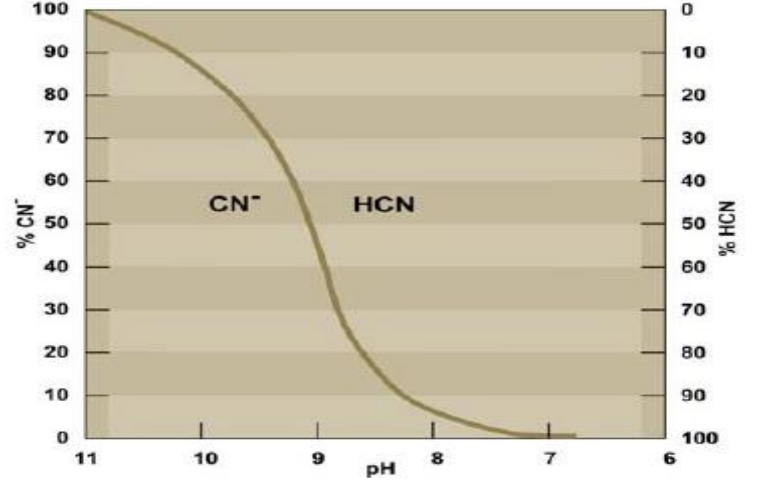
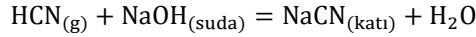
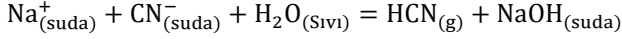
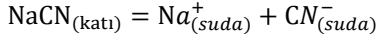
4. Siyanür Kimyası ve pH

Altın liçinde sodyum siyanür (NaCN), potasyum siyanür (KCN) ve kalsiyum siyanür ($Ca(CN)_2$) gibi siyanür çözeltileri kullanılabilir. Ancak uygulamada NaCN sulu çözeltisi kullanılmaktadır. Her bir siyanür bileşiminin sudaki çözünürlükleri ve yüzde (%) olarak içerdiği siyanür miktarı farklıdır. Bu bileşiklerden sodyum ve potasyum siyanür sırasıyla % 53,1 ve % 40 siyanür içerirken kalsiyum siyanür % 56,5 siyanür içerir ancak nötral veya nötrale yakın çözeltilerde moleküler HCN halinde ayrışır. Bu yüzden sodyum siyanür

gerek saflığının yüksek olması gerekse taşınma ve dağıtım açısından en çok kullanılan liç reaktifidir. Genel olarak, siyanür bileşiğinin seçimi uygulama yöntemine, maliyetine ve tedarik edilebilme kolaylığına göre değişmektedir (Sarıkaya, 2018).

pH'a bağlı olarak CN⁻/HCN dengesi Şekil 2 de verilmiştir.

NaCN suda çözüldüğü zaman iyonlaşır ve sulu çözelti ortamında Na⁺ ve CN⁻ iyonları oluşur. CN⁻ iyonları ise hidrolize uğrar, hidrojen siyanür (HCN) gazı ve hidroksil (OH⁻) iyonu meydana gelir. Nötr ve asidik ortamdaki hidroliz tepkimesi aşağıda verilmiştir.



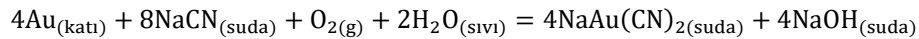
Şekil 2. pH'a bağlı olarak CN⁻/HCN dengesi (Logsdon v.d., 1999)

HCN gazı çok zehirli ve yüksek buhar basıncına sahip bir gazdır (26°C'de 100 kPa) kolayca buharlaşır. Çözeltide oluşan HCN gazı atmosfere gittiği için çözeltide siyanür kaybı görülür. Siyanürün sulu ortamlarda buharlaşma miktarını etkileyen faktörler başta toplam siyanür derişimi ve pH, bunun yanında çözeltinin yüzey alanı, derinlik, sıcaklık ve karıştırmadır (Logsdon v.d., 1999).

Altın liçinde siyanür çözeltisinin pH değişimi ve siyanür bileşiklerinin ilişkisi Logsdon v.d. (1999) tarafından çalışılmıştır. Bu çalışmada, sulu siyanür çözeltisinin pH değerinin değişmesi ile HCN ve CN⁻ iyonlarının miktarının değiştiği rapor edilmiştir. HCN gazının oluşumunu önlemek için, çözelti ortamı bazik düzeyde tutulur. HCN zayıf bir asittir ($K_a = 6,2 \times 10^{-10}$ 25°C de ve $pK_a=9,31$). Asidik ortamda HCN miktarı fazla iken, CN⁻ iyonlarının miktarı azdır. Fakat pH arttıkça ortamdaki HCN miktarı azalırken, CN⁻ iyonlarının miktarı artar. Böylelikle, hem HCN zehirli etkisini kaybeder hem de liç verimi artmış olur.

Logsdon ve arkadaşları liçte siyanür kaybını azaltmak için en uygun pH değerinin minimum 10 olması gerektiğini rapor etmişlerdir (Logsdon v.d., 1999). HCN buharlaşarak havaya karıştığı için çalışma ortamındaki personelin kapalı ortamda yüksek konsantrasyonda HCN'e maruz kalmaması için pH kontrol altında tutulmalıdır. Siyanür liçi düşük tenörlü altın cevherlerinin zenginleştirilmesinde oldukça yüksek verim sağlamaktadır.

Altın liçine ait Elsener's eşitiği aşağıda verilmiştir (U.S. EPA, 1994).



Liç sırasında pH 9,5–11 arasında olup, tercihen 10,5 'ta sabit tutulur. Bazik şartlarda yürütülen altın liçi yavaş ve birkaç haftadan birkaç aya uzanan uzun sürelerde gerçekleşmektedir (U.S. EPA, 1994). Liç sürecinde, altının iyonlaşması için yükseltgen olarak oksijen kullanılır. Çözeltideki her bir altın iyonu 2 tane siyanür (CN⁻) iyonu ile çözülebilir $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleksini oluşturur. $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ siyanürizasyon sırasında oluşan en kararlı altın siyanür kompleks iyonudur (Altın-tepe, 2003).

Altın içeren çözeltiye yüklü çözelti denir. Yüklü çözeltideki altın karbon adsorpsiyon yöntemiyle veya çinko çöktürme yöntemlerinden uygun olan biri ile geri kazanılır. Altını alınmış yüksüz çözelti ise ya prosese geri gönderilerek tekrar liçe tabi tutulur yada atık arıtma tesisine gönderilerek bertaraf edilir (Logsdon v.d., 1999).

5. Siyanürle Altın Liçi Yöntemleri

5.1. Yığın Liçi

Ton başına 2 g'dan daha az altın içeren düşük tenörlü altın cevherlerine yığınla siyanür liçi uygulanabilir. Yığın liçi yönteminde cevher iri boyutta kırılır ve prosesin en maliyetli olan öğütme aşaması yapılmaz. Bu durum, cevherdeki altın tanelerinin yeterince serbestleşmesine engel olur ve bunun sonunda cevherin çözünme verimi % 70-80 arasındadır (Saymer, 2012). Yığın liçinde, cevher sızdırmaz bir tabaka üzerine oldukça geniş bir alana serilir. Liç yığınının yüksekliği 3 m - 15 m arasında değişebilir. Yığının üzerine yağmurlama şeklinde püskürtme veya damlama yöntemi ile % 0,05-0,1 NaCN çözeltisi verilir. Liç sırasında ortamda HCN gaz çıkışını önlemek için, çözeltiye kireç ilave edilerek pH=10,5'ta sabit tutulur. NaCN çözeltisi cevher taneciklerinin arasından ve

gözeneklerinden geçerek, altını bünyesine katar ve bu çözeltiliye ‘‘yükli çözeltili’’ adı verilir. Liç devam ederken, yığın alt tarafına süzülen yükli çözeltili havuzlarda toplanır. Genellikle, yükli çözeltilinin ton başına düşen altın onsu 0,005’in altına düşünce siyanür çözeltilisinin damlaması durdurulur (U.S. EPA, 1994). Çözeltilideki altın karbon üzerine adsorpsiyonla (CIC–Carbon in Column) alınır. Yüksüz çözeltili atık havuzlarında toplanır. Türkiye’de Uşak-Kışladağ’da bulunan tesis yığın liç yöntemiyle işletilmektedir. Bu tesiste, siyanür liçi sonrası altın kazanımı kolonda karbon yöntemiyle ve kolondaki altın Zadra sıyırma prosesleri ile kazanılmaktadır (Heinen v.d., 1978). Ülkemizdeki bir diğere altın madeni işletme tesisi olan Erzincan-Çöpler altın madeni ve Kayseri-Himmetdede altın madenlerinde de yığın liçi tatbik edilmektedir (Ünal, 2016).

5.2. Tank Liçi

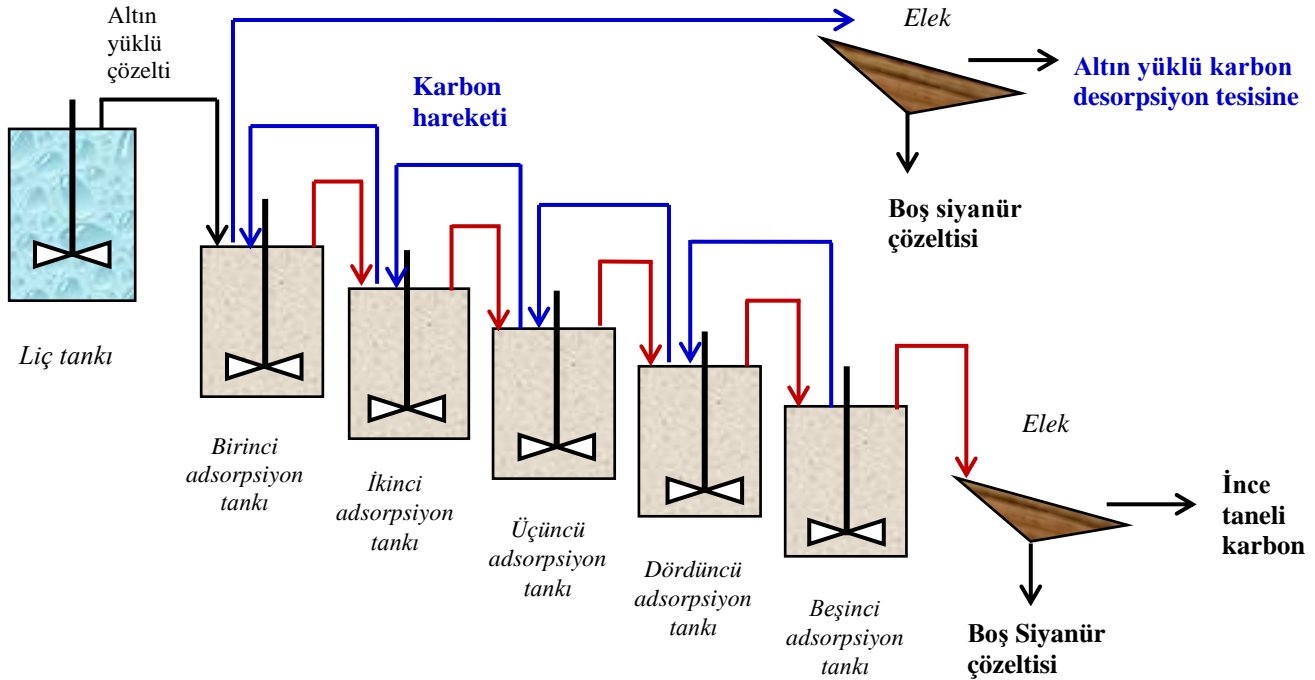
Tank liçi ince taneli ve yüksek tenörlü altın cevherlerine uygulanan bir liç yöntemidir. Siyanürle tank liçi genellikle çelik tanklarda yapılır (Ünal, 2016). Tank liçinde cevher kırıldıktan sonra mutlaka öğütülerek, altının serbestleşmesi sağlanır. Ve cevher pulp halinde, 100-500 ppm derişimli siyanür çözeltilisi, oksijen veya hava içeren tank ortamına beslenir. Liç sırasında $\text{HCN}_{(g)}$ gazı oluşumunu önlemek için tank ortamının pH 10,5-11,5 olacak şekilde kireç (Ca(OH)_2) ilave edilir. Tanktan alınan yükli çözeltiliye pulpta karbon (Carbon in pulp, CIP) adsorpsiyonu uygulanarak, altın kazanımı yapılır. Liç süresi 16-24 saat arasında ve liç verimi % 95’in üzerindedir (Saymer, 2012). Ülkemizde Bergama-Ovacık, Gümüşhane-Mastra ve Eskişehir Kaymaz altın madeni işletme tesislerinde tankla siyanür liçi yapılmaktadır (Ünal, 2016).

6. Siyanür Liçinde Yükli Çözeltilinin Rafinasyonu

6.1. Altının Yükli Liç Çözeltilisinden Adsorpsiyonu

Altın üretim tesislerinin çoğunda, adsorpsiyon malzemesi olarak aktif karbon tercih edilmektedir. Aktif karbonun yapısındaki gözenek sayısı çok fazla olduğundan dolayı, yüzey alanı da çok büyüktür.

Altın siyanür adsorpsiyonu CIP akım şeması Şekil 3 de verilmiştir.



Şekil 3. Altın siyanür adsorpsiyonu CIP akım şeması

Altın üretiminde kullanılacak aktif karbonun özellikleri aşağıda verilmiştir.

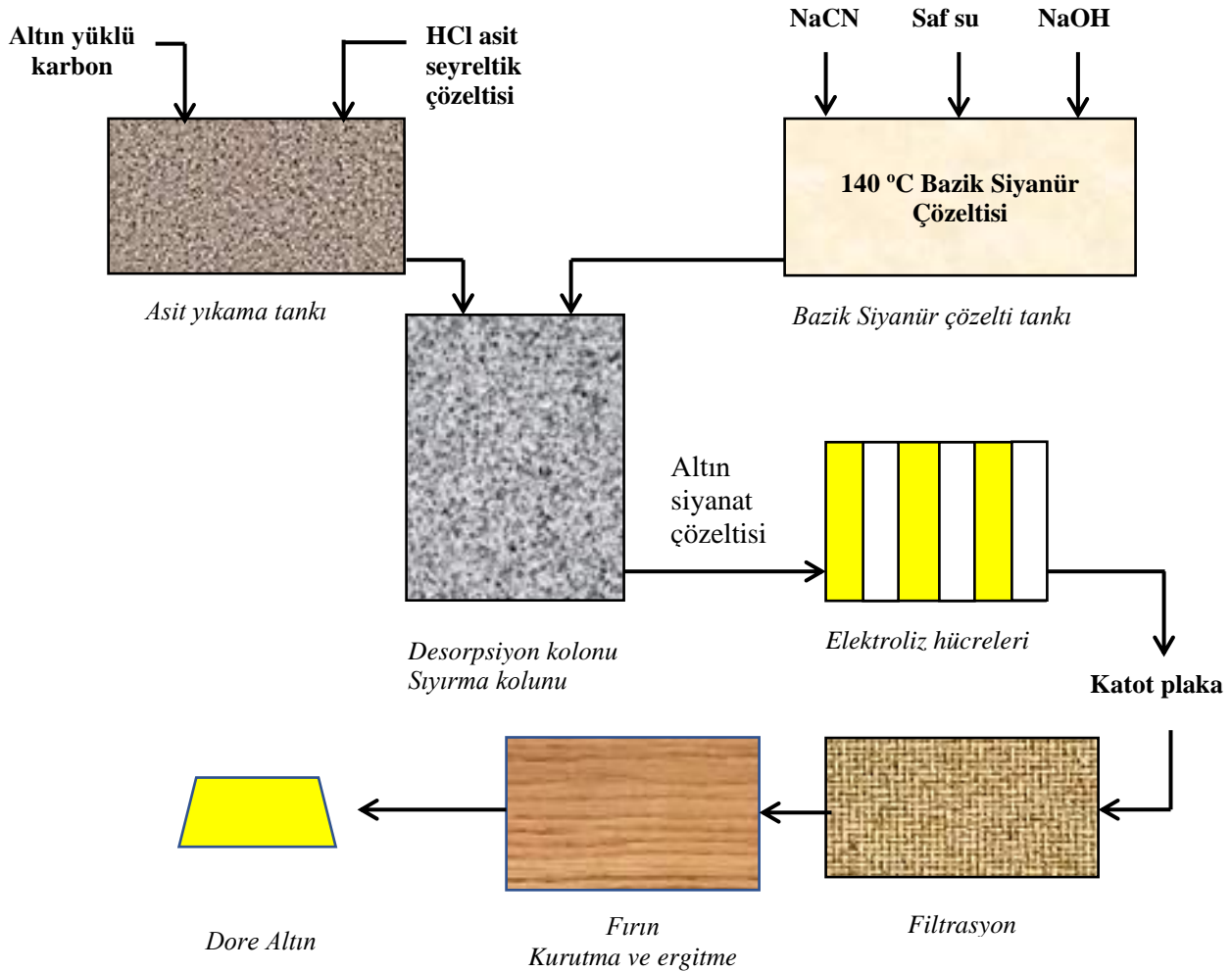
- Aktif karbonun yüzey alanı $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ civarında olmalıdır.
- Adsorpsiyon kapasitesi yüksek olmalıdır. Aktif karbon en kısa sürede, maksimum düzeyde altın adsorplanmalıdır.
- Aktif karbonun mekanik mukavemeti yüksek olmalıdır. Tekrar kullanılması için, aktif karbonun kırılma dayanımı da yüksek olmalıdır.
- Aktif karbonun tane boyutu mm boyutunda olmalıdır.

Yüzey alanı 1200 m²/g (BET) olan hindistan cevizi kabuğu aktif karbon endüstrisinde en çok kullanılan aktif karbondur. Uygulamalarda +1,18 – 3,35 mm tane boyutu aralığındaki aktif karbon kullanılmaktadır (Mpinga, 2012). Aktif karbonla adsorpsiyon yöntemi olarak pulpta karbon (CIP) kullanılmaktadır. CIP tesisine 5 ppm derişimli altın siyanür çözeltisi yüklenmesi sonucunda, karbon kolonu üzerinde 5000 g/t altın adsorplanmaktadır. Bir altın siyanür adsorpsiyon CIP tesisinde 5–7 adet adsorpsiyon tankı bulunabilir. Şekil 3 de altın siyanür adsorpsiyonu CIP akım şeması verilmiştir. Siyanür liçi sonrası tankta çözünebilir altın içeren siyanat çözeltisi oluşur. Bu altın siyanat çözeltisi aktif karbon dolu adsorpsiyon tankına beslenir. Birinci adsorpsiyon tankına beslenen altın siyanat çözeltisinin aktif karbona tutunma işlemi bu aşamada başlar. Karbon hareketi beşinci adsorpsiyon tankından birinci tanka doğrudur (Heinen v.d., 1978). Boş (yüksüz) siyanür çözelti hareketi birinci adsorpsiyon tankından beşinci tanka doğrudur ve buradan eleğe beslenir.

6.2. Altın Adsorpsiyonlu Karbon Kolonun Desorpsiyonu (Sıyırılması)

Altın yüklü karbon asit yıkama tankına alınır ve seyreltik HCl asit çözeltisi ile yıkanır. Altın yüklü karbon kolon, altın yanında taşıdığı kalsiyum, magnezyum, nikel ve demir gibi asitte çözünen empüritelere çözülür, kolondan sıvı faz olarak ayırmak için % 3'lük HCl asit çözeltisi ile yıkanır.

Desorpsiyon ve elektroliz akım şeması Şekil 4 de verilmiştir.

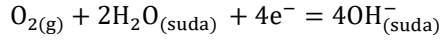
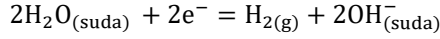
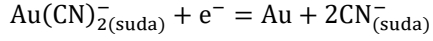


Şekil 4. Desorpsiyon ve elektroliz akım şeması

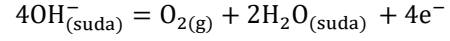
Asitle yıkama sonucunda, altın kolonda katı faz halinde kalırken, empüritelere sıvı faz halinde asit çözeltisine geçer. Bu noktadan sonra, asitle yıkanan karbon kolon desorpsiyon (sıyırma) tankına gönderilir. Tankta derişik NaOH ve NaCN çözeltisi ile 130 – 140 °C sıcaklığa ısıtılır ve desorpsiyon tankındaki altın yüklü karbon üzerine eklenir. Bu tanktaki desorpsiyon süresi sonunda elde edilen altın siyanat çözeltisi elektroliz hücrelerine beslenir (Heinen v.d., 1978). Desorpsiyon kolondaki altın derişimi ihmal edilecek düzeye gelinceye kadar devam eder.

Elektroliz desorpsiyondan bağımsız olarak yürütülür. Sıyırma çözeltilerinden altının kazanılması sırasında elektrokimyasal bir hücrenin anot ve katodunda meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir (Sarıkaya, 2018).

Katot reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Anot reaksiyonu aşağıda verilmiştir.



Sıyırma yüksek sıcaklıkta yapılarak, suyun dielektrik sabiti düşürülür. Böylelikle $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ iyonu ile kolonun yapısını oluşturan karbon arasındaki elektrostatik kuvvet azalır. Sonuç olarak, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kolondan sıyırılmış olur. Bir diğer önemli nokta ise, sıyırma sırasında derişik NaOH ve NaCN kullanılarak, OH^- ve CN^- iyonları karbona adsorbe olurken öncelik kazanır. Sıyırma çözeltisi olarak alkollü sodyum siyanür çözeltisi de kullanılabilir. Alkolün dielektrik sabiti suyun dielektrik sabitinden daha küçük olduğundan dolayı, sıcaklığın artmasıyla, alkolün ve suyun dielektrik sabitleri daha da düşer. $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ün kolondan ayrılması kolaylaşır. Ancak bu sıyırma yönteminin maliyeti yüksek olup, endüstriyel olarak tercih edilmemektedir (Baş v.d., 2013).

6.3. Filtre Kekinin Ergitilmesi ile Dore Altın Üretimi

Paslanmaz çelik katot üzerine biriken altın alaşımı katot plaka olarak filtrasyon ünitesine gönderilir. Filtrasyon ile katot keki elde edilir. Katot keki bir fırında kurutma ve ergitme işlemleri ile cüruf olarak ayrılır. Fırından çıkan altın, platin, gümüş, bakır ve çinko gibi diğer metallere oluşan alaşıma dore altın denir. Saf altın elde etmek için bu dore altın tekrar saflaştırma işlemine tabi tutulmaktadır.

7. Siyanür ve Yaşam

Siyanür, karbon ve azot içeren bir grup kimyasal maddeye verilen genel bir isimdir. Siyanür bileşikler hem doğal olarak bulunan hem de insanlar tarafından üretilen (antropojenik) kimyasallardan oluşur. Kendine özgü özellikleri nedeniyle siyanür, metal parçalar ile plastikler, sentetik kumaşlar, gübreler, bitki zararlıları için ilaçlar, boyalar ve ilaçlar gibi çok sayıdaki genel organik ürünlerin imalinde kullanılır. Eklem bacaklılar, böcekler, bakteriler, yosunlar, mantarlar ve daha üst yapıdaki bitkilerin çeşitli türleri dahil siyanürün iki binden fazla doğal kaynağı bulunmaktadır. Gaz halindeki hidrojen siyanür ile katı haldeki sodyum ve potasyum siyanür insanlar tarafından üretilen siyanürün başlıca biçimleridir. Hidrojen siyanürün (HCN) doğal kaynağı amigdalin adı verilen şekerimsi bir bileşik olup, kayısı, fasulye filizi, mahun cevizi, kiraz, kestane, mısır, kuru fasulye, mercimek, nektarin, şeftali, yer fıstığı, pecan cevizi, antep fıstığı, patates, soya fasulyesi ve ceviz dahil pek çok meyve, sebze, çekirdek ve kabuklu yemişte bulunur. Acı bademin çekirdeğinde amigdalin şeklinde yaklaşık 1 mg HCN bulunur. Siyanürün doğal olarak bulunan bu şekillerine ilâve olarak, araçlardan kaynaklanan egzoz gazı (7–9 mg/km), sigara dumanı (0,5 mg/kg vücut ağırlık) hatta yollara dökülen tuz ile sofraya tuzu (20 mg/kg vücut ağırlık) gibi hergün karşılaşılan yapay kaynaklarda da siyanür bileşikler bulunmaktadır (Logsdon v.d., 1999).

Siyanür doğanın bir parçasıdır. Günlük hayatta gerek insanlar gerekse serbest dolaşan hayvanlar ya da çiftlik hayvanları tükettikleri gıdalar sayesinde siyanüre maruz kalmaktadırlar. Siyanür denince ilk akla gelen altın madenciliği olsa da, canlılar başlıca siyanojenik gıdalar nedeniyle siyanürden etkilenmektedir (Eisler and Wiemeyer, 2019). Süregelen bir yaşam döngüsünden siyanürden uzak kalmak neredeyse imkansızdır.

8. Altın Madenciliğinde Siyanür

Siyanürizasyon altın cevherlerinden altın elde etmek için kullanılan en yaygın kimyasal zenginleştirme prosesidir. Altın liçi sırasında altın ve gümüş kazanılırken mineralojik yapısına bağlı olarak cevherde bulunan bakır (Cu), çinko (Zn), nikel (Ni), demir (Fe) ve kobalt (Co) metallerini içeren minerallerde çözünerek, çeşitli siyanür-metal komplekslerini oluşturmaktadır. Oluşan bu kompleksleri içeren atık siyanür çözeltileri atık havuzlarında toplanmaktadır. Bu noktada, söz konusu komplekslerin cinsi ve özellikleri gerek işletme gerekse çevreye vereceği zararın minimuma inmesi için çok önemlidir (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993). Çevre açısından çok tehlikeli olan altın liç atıkları bozundurulurken, yasal sınırlara indirilir. Avrupa Birliği'ne üye olan ülkelerde atıklardaki toplam siyanür (CN_{WAD}) derişimi 10 ppm'den az olmalıdır. Türkiye'de bu derişim esas alınmaktadır (Yılmaz v.d., 2019). Dünya bankasına göre, atık havuzuna ve çevreye boşaltılacak zayıf asitte ayrılan siyanür bileşiklerinin derişimi sırasıyla 50 ve 0,5 ppm'den az olmalıdır (Kuyucak ve Akçıl, 2013).

Doğada bulunan her cevher birbirinden farklı özellikler gösterir ve her bir altın cevherinin siyanürizasyona karşı vereceği tepki de farklıdır. Ancak genellemeler yapılarak, siyanür liçi sonunda, atıklardaki siyanür **i)** serbest siyanür, **ii)** kompleks halinde bulunur. Komplekslerde kararlılık sabitlerine göre zayıf siyanür kompleksleri ve kuvvetli siyanür kompleksleri olarak ayrılmaktadır. Zayıf siyanür kompleksleri (CN_{WAD}) ve kuvvetli siyanür kompleksleri (CN_{SAD}) toplamına "toplam siyanür" adı verilir. Genel olarak, tesis atıkları serbest ve kompleks siyanürler halinde 50-400 ppm arasında siyanür içermektedir. Gelişmiş ülkelerde, toplam siyanür derişimi ($\text{CN}_{\text{TOPLAM}}$) için standart, siyanürlü atıkların açık arazilere boşaltılabilmesi için 0,5-2,0 ppm, içme suyu için 0,2 ppm ve Uluslararası Çalışma Örgütüne (International Labour Organization, ILO) göre havada olması gereken HCN derişimi maksimum 10

ppm'dir (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993). Kısaca, yaşayan canlılar ve çevre sağlığı açısından altın tesislerinde meydana gelen atıklardaki siyanür derişimi oldukça düşürülmelidir. Siyanürü bozma veya geri kazanma prosesleri, atığın serbest siyanür veya zayıf asitte ayrışabilen siyanür içeriği ile ilgilidir (Çelik v.d., 1997). Metal-siyanür bileşiklerinin denge sabitleri büyüdükçe, söz konusu bileşiğe sahip atıkları bozundurmaya zorlaşır ve çevreye verdikleri zararın ömrü uzar (Çelik v.d., 1997).

a) Serbest siyanür: HCN ve CN^- 'ü ifade etmektedir. Altın zenginleştirme tesislerinde NaCN, KCN ve $Ca(CN)_2$ bileşikleri gibi serbest siyanürler kullanılır. Cevherlerden altın için katyonların değil yalnızca siyanür iyonunun derişimi önemlidir (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993). Asidik çözeltilerde ($pH \leq 7$) CN^- iyonu HCN'e dönüşmektedir. Bazik çözeltilerde ($pH > 10,5$) ise tüm siyanür CN^- halinde bulunur. Siyanürizasyon, bazik ortamda gerçekleşmektedir (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993). Serbest siyanürler en toksik siyanürlerdir. Yüzeysel sularının $pH \approx 8$ civarında olduğundan dolayı, ortamda bulunan HCN buharlaşarak havaya karışır. Ve HCN yüzeysel sularında toksik etki yapmaz. Ancak altın madenciliğinde siyanürün HCN halinde buharlaşarak siyanür kaybını önlemek için, $pH \approx 10.5$ tutulur. Tesislerde çalışan işçilerin yüksek derişimli HCN gazına maruz kalması önlenmiş olur (Logsdon v.d., 1999)..

b) Zayıf siyanür bileşikleri (CN_{WAD}): Siyanürün çinko ve kadmiyum gibi metallerle oluşturduğu bileşiklere zayıf asitte çözünebilir (weak acid dissociation; CN_{WAD}) bileşikleri denir. CN_{WAD} bileşiklerinin kompleks sabitleri küçük olduğu için, sulu ortamda iyonlaşır ve çevresel açıdan önemli sayılacak serbest siyanür konsantrasyonları oluştururlar (Logsdon v.d., 1999). Çevre sağlığı açısından atık barajlarındaki $CN_{WAD} < 50$ ppm olmalıdır (Oleson, 2003).

c) Kuvvetli siyanür bileşikleri (CN_{SAD}): Siyanürün altın, kobalt, demir ve gümüşle ile yaptığı bileşiklere kuvvetli asitte çözünebilir bileşikleri (Strong Acid Dissociable; CN_{SAD}) bileşikleri denir. CN_{SAD} bileşikleri kuvvetli ve duraylıdır. Çözeltide oluşan Au-CN kompleksi en kararlı altın kompleksi olduğu için liç sırasında ortamdaki yapısını değiştirmez (Logsdon v.d., 1999). Kobalt altın cevherlerinde neredeyse eser miktarda bulunur ancak demir bol miktarda bulunur ve toplam siyanürdeki CN_{SAD} bileşiklerini demir siyanürler oluşturur (Logsdon v.d., 1999). Kuvvetli kompleksler kararlılık sabitlerinin çok büyük olmasından dolayı çok zor ayrışır ve serbest siyanür oluşturmaları neredeyse imkansızdır (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993).

9. Siyanür Bileşikleri ve Toksikite

Siyanür doğada çeşitli formlarda fiziksel ve kimyasal süreçlerle ortaya çıkan toksisitesi yüksek olan bileşiklerdir. Bu yapıların atmosfer, hava, su ve topraktaki var oluş şekilleri ve ekosisteme etkileri de farklıdır. Altın madenciliğinde, altının kazanılmasından sonra kurşun, demir, civa, kobalt, kadmiyum ve kurşun gibi siyanürle kompleks oluşturan metalleri de içeren yüksüz liç çözeltisi atık barajlarında veya havuzlarında biriktirilir. Buradaki en büyük sorun, barajlarda zemini oluşturan geçirimsiz tabakanın deprem, heyelan, kuraklık ve taşma gibi doğal felaketler sonucu hasar alması, sonrasında atık siyanür çözeltisinin toprağa, yer altı sularına, içme sularına karışma riskidir. Altın madenciliğini ve siyanürü toplum nazarında bir kabusla dönüştüren en büyük faktör, siyanürün günlük yaşama entegre olma korkusudur. Bu gayet normal bir fobidir zira siyanür insan, kuş ve balık gibi sucul habitatlar üzerinde öldürücü etkilere sahiptir. Siyanür madenciliğini ekosisteme en az zarar verecek hale getirmek için, atık çözeltilerindeki siyanür ve bileşiklerini en zararsız hale getirerek, bozundurmaya gereklidir. Bir diğer kritik nokta, atık barajlarının yapım ve kontrolüdür. Atık barajları doğal afetlere dayanıklı, sosyal yaşamdan uzak tenha yerlerde inşa edilmelidir. Ve taban sızdırmaz özellikteki malzemelerden yapılmalıdır (Hiçdönmez, 1997).

En toksik siyanür formu serbest siyanürlerdir (CN^- , HCN, NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$). Siyanür iyonlarının doğadaki başlıca kaynağı hidrojen siyanürdür. Madenciler, itfayeciler, metalürji ve galvanik endüstrisinde çalışanlar yüksek oranda siyanür zehirlenmelerine maruz kalırlar (Jaszczak v.d., 2017). Siyanürler atmosfere endüstriyel prosesler ve yangınlarla karışır. HCN ise sentetik polimer, yün ve ipeklerin yanması ve azot oksitlerin (N_xO_y) katalitik indirgenmesi sonucu ve otomobillerde yakıtların yanma ürünü olarak oluşur. HCN'ün atmosferde asılı kalma süresi yaklaşık 5 aydır (Karlsson ve Botz, 2004). Siyanürün su kirliliklerine sebep olan kaynakları fabrikalar (elektrokaplama prosesi, ilaç ve plastik endüstrisi), altın madenciliği atıkları ve kentsel yaşamdır (Jaszczak v.d., 2017).

Mantar ve mikroorganizmalar glukoz varlığında aerobik solunumları sırasında ferrosiyanür bileşiklerini azot ve karbon kaynağı olarak kullanırlar. Hem aerobik hem de anaerobik solunum sonucunda amonyak (NH_3), karbon dioksit (CO_2) ve format (HCO_2^-) oluşur. Siyanür iyonlarının biyobozunurluluğunu sağlayan en iyi şartlar $pH=5$ ve $0,0465$ g/L derişimidir. Kömür oluşumu toprakta yüksek derişimli siyanürün ortaya çıkmasına neden olur. Siyanür toprakta genellikle ferrosiyanür ($Fe(CN)_6^{4-}$) ve ferrisiyanür ($Fe(CN)_6^{3-}$) kompleksleri halinde bulunur. Ferrosiyanür kompleksleri, ferrisiyanür komplekslerinden daha toksiktir. Güneş ışığına maruz kalmadıkça, bu bileşikler yavaş bozunur ve toksisiteyi düşüktür. Ancak güneş ışığında bozularak çok toksik serbest siyanürlere dönüşürler (Jaszczak v.d., 2017).

Bitkilerdeki kanserojen glikozidin tüketimi siyanür zehirlenmelerine sebep olmaktadır. Glikozid yaygın olarak, elma, erik, şeftali, badem ve kiraz gibi meyve çekirdeklerinde bulunur (Donald, 2009). Yetişkin bir insan için serbest siyanürün öldürücü dozu solunum yoluyla $50-200$ mg'dır ($1-3$ mg CN^- kg/vücut ağırlığı). Uzun süreli etkileşimde halsizlik, hipotiroidizm, böbrek hasarı ve düşük yapmalara sebep olmaktadır (Jaszczak v.d., 2017).

Deri üzerinden absorpsiyon ile metabolizmanın yarısı için serbest siyanür öldürücü dozu 100 mg/kg vücut ağırlığıdır. Maden işçilerinde solunum yolu ile 100-300 ppm derişim aralığında HCN alımı 10-60 dakika içinde ölüme sebep olurken, tankların üzerinde kalabilen çok düşük derişimdeki siyanür ise baş ağrısı meydana getirir (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993). Siyanür liç atıklarının sucul ortamlara (ırmak, dere, nehir) tahliye edilmesi ve sucul ortamların beslediği temiz su kaynaklarının siyanürle kontaminasyonu, atık barajlarının doğal afetler ve yapımında mühendislik hatalarından dolayı su ekosistemi oldukça zarar görmektedir (Eisler ve Wiemeyer, 2019). Siyanür atıklarının su kaynaklarına zarar vermemesi için, siyanür derişiminin 5 pg CN⁻/L (pikogram (pg)=10⁻¹² gram) küçük olacak bozundurulması gereklidir (Zaranyika v.d., 1994).

Su ekosisteminde siyanüre karşı en duyarlı canlı, balıklardır. Balıklar 5-7,2 pg serbest CN⁻/L derişimli siyanüre maruz kaldığında, yüzmeye ve üreme sistemleri zarar görürken, 20-76 pg serbest CN⁻/L derişimli siyanüre maruz kaldığında ise ölüm riski taşırlar. Siyanürün su canlıları üzerindeki etkisi, suyun pH'ına, sıcaklığına, sudaki çözünmüş oksijen miktarına ve siyanürün başlangıç dozuna bağlı olarak değişir (Eisler ve Wiemeyer, 2019).

Siyanür liçi atık havuzlarının taşması sonucunda siyanürle kirlenen su kaynaklarının kullanılması su kuşları, kıyı kuşları, yırtıcı kuşlar ve göçmen kuşlarının ölümüne sebep olabilmektedir. Sadece siyanürle kontamine olan suların kullanımı değil havadaki serbest siyanürün varlığı da kuş türlerinin zarar görmesine sebep olmaktadır. Kuş ölümlerine yol açan serbest siyanür değerleri havada 0,12 ppm, akut 2,1-4,6 mg/kg vücut ağırlığı, damar içinden 1,3 mg/kg vücut ağırlığıdır. Siyanür zehirlenmesinin belirtileri 0,5-5 dakika arasından başlar. Bu belirtiler arasında, kesik nefes alıp-verme, göz kırpma, uyuşukluk ve tükürük salgılama yer almaktadır. 15 dakikadan ise sonra ölümler başlamaktadır. Altın liç havuzlarındaki siyanür derişimi ölümcül dozun altında olsa bile ölüme neden olabilmektedir. Yaban hayatı da siyanür liçinden nasibi almaktadır. Atık baraj veya havuzlarındaki yüzlerce kemirgen, yarasa, çakal, porsuk, kunduz, tilki, tavşan, kokarca, sincap, sığır, evcil kedi ve evcil köpeklerin ölü olarak bulunduğu rapor edilmiştir. Memeli hayvanlarda akut oral ölümcül eşik doz değerleri 4,1-28 mg HCN/kg vücut ağırlığıdır. İnsanlarda su kaynaklarına bağlı olarak siyanür zehirlenmelerine sıkça rastlanmamaktadır. Ancak sıvı HCN ciltte ülsere yol açar (Eisler ve Wiemeyer, 2019).

Zayıf (WAD) ve kuvvetli (SAD) siyanür kompleksleri kararlılık sabitlerinin büyük olmasından dolayı kararlıdır ve düşük hız sabitlerine sahiptir. WAD komplekslerinin, SAD komplekslerine göre serbest siyanürlere dönüşümü daha hızlıdır. Siyanür formlarının toksisite açısından sırası: Serbest siyanürler > zayıf siyanür (CN_{WAD}) kompleksleri > Kuvvetli siyanür (CN_{SAD}) kompleksleridir. Komplekslerin ayrışma hızları büyük ölçüde ortamın pH değerine bağlıdır. Asidik ortamlarda metal-siyanür komplekslerinin bozunması serbest siyanürlerin (HCN, CN⁻) oluşmasına yol açar ve toksik etkileri artar. Kuvvetli kompleksler çok zor bozunduğu için, toksik etkisi oldukça azdır. Ancak UV ışınları ile fotolize uğradıklarında, kuvvetli komplekslerin serbest siyanürlere bozunduğu ve zararlı hale geldiği rapor edilmiştir. Siyanür liçinde atık barajları derinliğine bağlı olarak, güneş ışığı ancak belirli bir derinliğe kadar etki eder. Yüzey kısmı fotolize uğrayıp, oluşan serbest siyanürler atmosfere karışır veya yağmur ve sis gibi doğa olayları ile toprağa veya yüzey sularına karışır (İpekoğlu ve Mordoğan, 1993).

10. Atık Barajlarındaki Siyanürün Bozundurulması

Siyanür liçi sonunda oluşan atıkların baraj veya havuzlarda toplandığı bilinen bir gerçektir. Çevre sağlığı açısından atıklardaki serbest siyanür, WAD ve SAD bileşikler arsenik ve antimon gibi zararlı formların bozundurulması gerekmektedir. Atıklardaki en toksik formlar serbest siyanür ve WAD bileşikleridir. Bunların bozundurulması, barajlardaki derişiminin çok küçük değerlere çekilmesi ve zararsız hale getirilmesi gerekmektedir. Siyanürün bozundurulmasında serbest siyanür ve zayıf asitte ayrışabilen siyanürler önemli rol oynamaktadır (Çelik v.d., 1997).

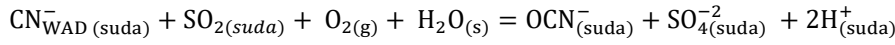
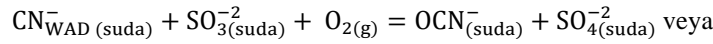
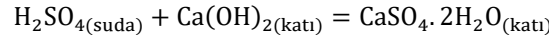
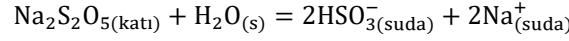
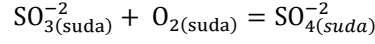
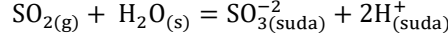
Siyanürün bozundurulması doğal, kimyasal ve biyolojik proseslerden oluşmaktadır. Kimyasal prosesler alkali klorlama prosesi, H₂O₂ prosesi, INCO SO₂/Hava prosesi, Hemlo/Golden Giant (bakır ve demir çöktürme, asitleştirme, ve buharlaştırma-rejenerasyon) prosesi (Akçıl v.d., 2003; Kuyucak ve Akçıl, 2013), ozonlama, kompleksleştirme, adsorpsiyon, Caros acid (Caros acid, H₂SO₅) prosesidir (Johnson v.d., 2015).

Bu yöntemlerden INCO prosesi dışındaki yöntemler maliyetleri açısından endüstriyel prosesler için uygun olmayıp, laboratuvar çapında yapılabilecek uygulamalardır. Son yıllarda, siyanürün bozundurulmasında kullanılan en yaygın olan yöntem Inco ve Noranda şirketleri tarafından geliştirilen ve 1984 yılında G. J. Borbely tarafından patenti alınan INCO SO₂/Hava prosesidir (Maimekov v.d., 2014). Bu makale kimyasal bozundurma proseslerinden INCO prosesi üzerinde odaklanmıştır.

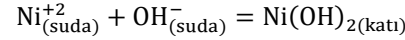
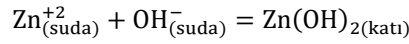
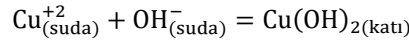
10.1. INCO Prosesi (SO₂/Hava oksidasyonu)

INCO prosesi 1984 yılında Kanada'da Inco Metals Company tarafından patenti alınmış ve Dünya çapında altın liçi faaliyetleri sonucu oluşan atıklarda bulunan toksik siyanür bileşiklerinin atık barajlarında biriktirilmeden önce bozundurulması için uygulanan popüler bir prosestir (Breuer ve Hewitt, 2020). Ülkemizde ise 1994 yılından beri Ovacık Altın Madeninde uygulanmaktadır (Akçıl, 2002). INCO prosesinde, WAD siyanür bileşikler sülfür dioksit (SO₂) ve hava karışımı ortamında, bakır sülfat (CuSO₄) katalizörü varlığında, kontrollü olarak kireç veya kostik soda ile pH= 8-10 arasında siyanata (OCN⁻) dönüştürülmektedir (Breuer v.d., 2011). Proseste sülfid iyonu (SO₃²⁻) önemli bir reaktanttır ve sülfid kaynağı olarak sülfür dioksit (SO₂), sodyum sülfid (Na₂SO₃) ve sodyum metabisülfid (Na₂S₂O₅) kullanılmaktadır (Breuer ve Hewitt, 2020).

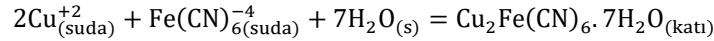
Proseste pH ayarlamak için gerekli olan kireç (kalsiyum hidroksit, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) veya soda miktarı sülfite kaynağına göre değişmektedir. Sülfite kaynaklarına göre ihtiyaç duyulan madde miktarı küçükten büyüğe doğru $\text{Na}_2\text{SO}_3 < \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 < \text{SO}_2$ sırasındadır (Hewitt v.d., 2012). INCO prosesinde sülfite kaynağı olarak sülfür dioksit, sodyum sülfite (Na_2SO_3) ve sodyum metabisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) kullanılması durumunda aşağıdaki tepkimeler meydana gelmektedir. Sülfite iyonu oksijen ile oksidasyona uğrayarak, sülfate iyonuna dönüşürken, kalsiyum hidroksidin, jips (kalsiyum sülfate, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$) halinde çökmesine neden olur. Liç atıklarındaki serbest siyanür ve WAD bileşikleri, bakır katyonu (Cu^{+2}) katalizörlüğünde oksijen ve sülfite iyonlarıyla reaksiyona girerek, siyanat (OCN^-) ve sülfate (SO_4^{-2}) iyonlarına dönüşmektedir (Breuer ve Hewitt, 2020). Zayıf asitte çözünebilen siyanür kompleksleri (weak acid dissociation) CN_{WAD}^- olarak kısaltılmıştır.



Atıkta bulunan demir, ferröz (Fe^{2+})'ye indirgenerek, demir-siyanür kompleksine ($\text{M}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; M: Zn, Cu, Ni) dönüşür. Katı demir siyanür atık olarak gölette depolanır. Ancak sıvı fazdaki demir siyanür, zehirli olduğu için çevreye verilmesi zararlıdır. Diğer taraftan, ortamdaki fazla bakır (Cu^{2+}), çinko (Zn^{2+}) ve nikel (Ni^{2+}) hidroksitleri halinde çökerler (Köksal v.d., 2003).



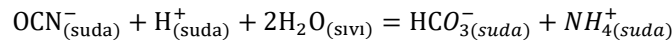
Demir siyanürler, Cu^{+2} varlığında bakır-demir-siyanür bileşikleri halinde çökelirler. Ve demir siyanürler çözelti ortamından uzaklaştırılırlar.



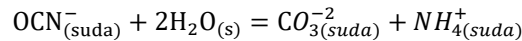
Katı bir bileşik olan bakır heksasiyanoferrat heptahidrat [$\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$] kompleksi suda ve asitlerde çözünmediği için endüstride kırmızı-kahve renkli pigment olarak kullanılmaktadır (Eastaugh v.d., 2008).

Proses çözeltilisindeki siyanürün bir kısmı sistemdeki diğer kimyasal bileşiklerle reaksiyona girerek çok daha az toksik olan amonyum (NH_4^+) ve bikarbonata (HCO_3^-) veya karbonata (CO_3^{--}) dönüştürülürler (Kuyucak ve Akcil, 2013).

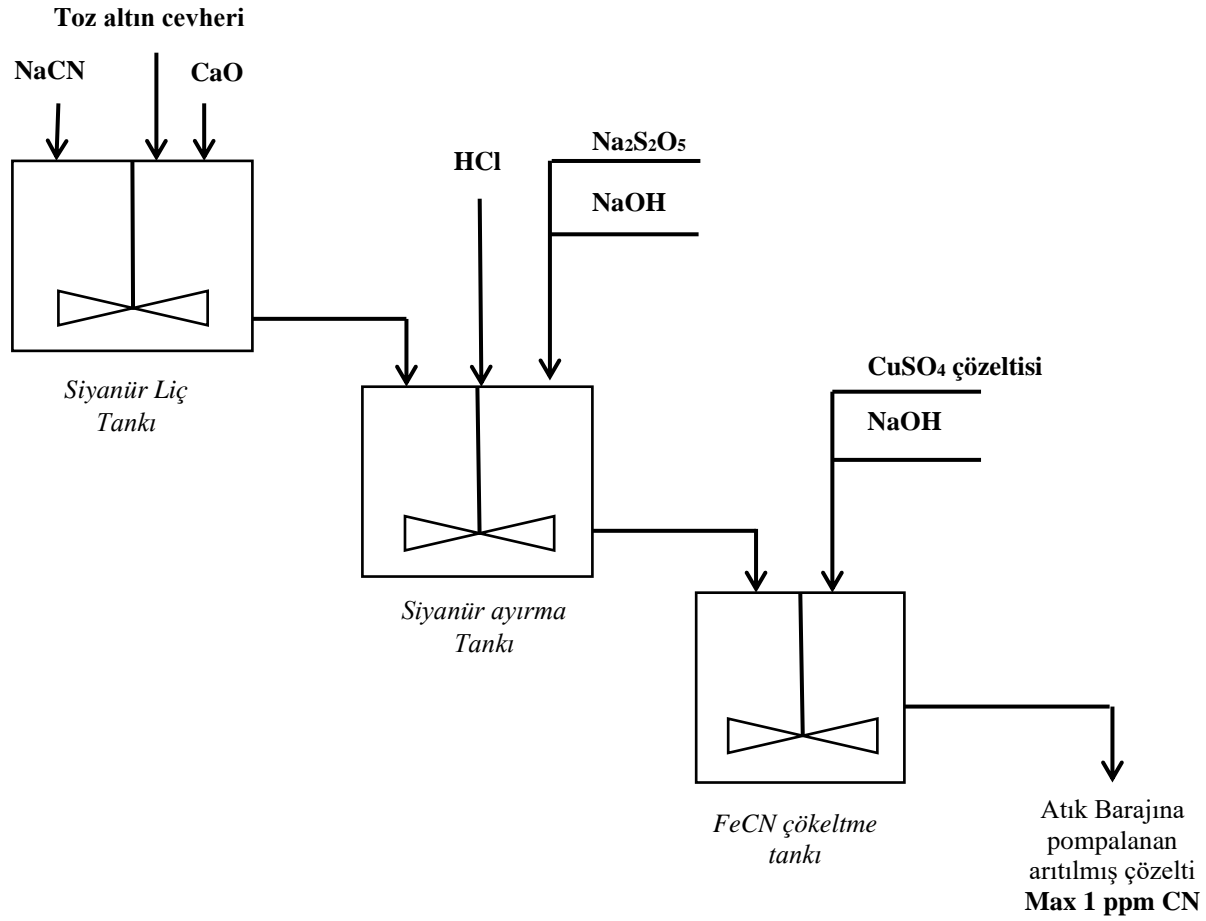
Siyanat hidrojen ile indirgenme reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Akci, 2002).



Siyanatın suda hidroliz reaksiyonu aşağıda verilmiştir (Köksal v.d., 2003).



INCO prosesinin akım şeması **Şekil 5** de görülmektedir.



Şekil 5. INCO prosesinin akım şeması (Akçıl, 2002)

Bakır kasyonu (Cu^{+2}) hem katalizör hem de demir siyanür bileşiklerinin çöktürülmesinde çok önemli bir role sahiptir. Eğer çözeltide Cu^{+2} derişimi yetersizse, ortama bakır sülfat (CuSO_4) ilave edilerek, Cu^{+2} derişimi istenen değere getirilir. Prosesteki bir diğer önemli nokta, oksijen varlığıdır. Tanka oksijen kaynağı olarak hava verilir. Havadaki oksijen suda düşük oranda çözüldüğünden dolayı, suya geçen oksijen miktarı oldukça azdır. Bu durumda oksijenin azlığı prosesin verimini önemli ölçüde etkiler. CN_{WAD} bileşiklerinin SO_2 gazı varlığında bozundurulması sırasında, 1 kg CN^- için 2,47 kg SO_2 gazı harcanmaktadır (Çelik v.d., 1997).

CN_{WAD} komplekslerinden serbest kalan metaller ise hidroksitleri halinde çökerler. INCO prosesinin süresi 30 dakikadan 2 saate kadar değişebilir. Ve yüksek sülfürlü altın liçi atıklarında tercih edilmez. Çünkü sülfür oksitlenerek sülfat bileşiklerine dönüşür. INCO prosesi sayesinde atıklardaki siyanür büyük ölçüde zararsız hale gelmektedir. Prosesi kullanmak için lisans alma mecburiyeti, proses tesisini inşa etmenin maliyeti, sistemi optimize etmek için ampirik deneme zorunluluğu ve siyanürün ara yan ürünlerini oksitleyememesi prosesin potansiyel sınırlamalarıdır (Nelson v.d., 1998). INCO prosesi ortalama 50-2000 mg/L $\text{CN}_{\text{toplam}}$ içeren atıklardaki siyanür miktarını 2 mg/L'den daha az miktara düşüren ve siyanürü zararsız maddelere dönüştüren güvenilir bir prosestir. Atık havuzunun azami siyanür konsantrasyon limiti 1 ppm'dir (Akçil., 2002).

INCO prosesi sonucunda toksik serbest siyanürlerin dönüştüğü siyanat hidrolize uğrayarak amonyak, karbonat ve bikarbonat meydana gelmektedir ve bu yüzden çözeltilerde birikim yapmaz. Siyanat siyanüre göre 1000 kez daha az toksik özellik gösterir. Siyanatın hidrolizi genellikle $\text{pH} < 6$ 'dan küçük ortamlarda hız kazanmaktadır. Hidroliz ürünü amonyak bakır, çinko, gümüş ve nikel gibi ağır metallerle çözülebilir amin kompleksleri oluşturabildiğinden dolayı, amonyağın varlığı bu metallerin $\text{pH} > 9$ olan ortamlarda çökmesine neden olmaktadır (Kuyucak, 2001). $\text{pH} < 9$ olması durumunda ise amonyağın kimyasal veya biyolojik oksidasyona uğraması neticesinde son ürün olarak nitrat (NO_3^-) oluşmaktadır (Kuyucak ve Akçil, 2013). INCO prosesi altın liç atıklarındaki toplam siyanür miktarını (CN_T) Uluslararası Çevre Mevzuatlarıncı belirtilen 1 ppm derişimin altına düşürmektedir. Bu sayede toksik siyanür içeriği (CN_{WAD}) zehirsiz hale gelir ve siyanür kabul edilebilir düzeye düşürülmüş olur (Akçil, 2003).

Yatırım ve işletme maliyetinin diğer kimyasal proseslere göre düşük olması, kesikli ve sürekli olabilmesi, çözeltilerden demirin uzaklaştırma problemini ortadan kaldırması, çevre ve canlı ekosistemine dost duruşu (Çelik v.d., 1997), çözeltilere, atıklara ve terk edilmiş yığınlara uygulanabilirliği (Yarar, 2001). INCO prosesini en çok tercih edilen siyanür bozundurma prosesi yapan

avantajlardır. Dünya çapında 50 'den fazla altın işletme tesisi INCO prosesinin lisansını edinmiş durumdadır (Yarar, 2001). Ancak bunca avantajına rağmen prosesin dikkatli olunması gereken noktaları da yok değildir. Bunlardan, sülfür kaynağı olarak SO₂ gazı kullanılırken önlemler alınmalıdır. Açığa çıkan kireç, ekipmanlarda tıkanıklıklara sebep olabilir. Bu durum ise işletme maliyetlerini artırabilir. Kullanılan cevherin yapısından kaynaklı olarak ortaya çıkan liç atıklarının arıtılması sırasında reaktif sarfiyatı da artabilir. Mutlaka lisansı alınarak kullanılmalıdır. INCO prosesi ile liç sırasında kullanılan ve atıklarda bolca bulunan siyanür bozundurulur fakat geri kazanılmaz (Çelik v.d., 1997).

11. Sonuçlar

- 1) Altın cevherleri plaser altın cevheri, free-milling (öğütme ile serbestleşen) altın cevheri, kompleks altın cevheri ve refrakter altın cevheri olmak üzere dört gruba ayrılmaktadır.
- 2) Altının oda sıcaklığında seyreklik siyanür sulu çözeltileri içerisindeki çözünme mekanizması, korozyon reaksiyonu ile açıklanabilir. Oksijen bu reaksiyonun gerçekleşmesinde çok önemli bir rol oynamaktadır. Ortamda oksijen olmadığı zaman çözünme verimi çok düşük olmaktadır.
- 3) NaCN suda çözüldüğü zaman hidroliz reaksiyonu sonucu toksisitesi çok yüksek olan HCN gazı oluşur. Buna ek olarak, HCN oluşumu nedeni ile siyanür çözeltisindeki CN⁻ iyonu derişimi azalır. Bunun sonucu olarak, altın kazanma verimi oldukça düşmektedir.
- 4) Birçok altın üretim tesisinde adsorpsiyon malzemesi olarak aktif karbon tercih edilmektedir. Çünkü aktif karbon çok yüksek gözenekli yapıya sahip olduğu için yüzey alanı da çok büyüktür. Bu yüzden, aktif karbon ile en kısa sürede maksimum altın adsorplamakta ve defalarca kullanılabilir. Bu yüzden, aktif karbon ile en kısa sürede maksimum altın adsorplamakta ve defalarca kullanılabilir.
- 5) Altın yüklü karbon malzeme desorpsiyon tankında, 130–140 °C sıcaklıktaki bazik siyanür çözeltisinden altın yüklü karbon elde edilmektedir. Böylece stabil altın-siyanat çözeltisi oluşmaktadır.
- 6) Altın-siyanat çözeltisindeki altını almak için endüstride sulu çözeltide elektroliz yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektroliz işlemi, paslanmaz çelik katot üzerine biriken altın, filtrasyon yöntemi ile ayrılarak katot keki elde edilmektedir. Katot keki bir fırında kurutma ve ergitme işlemleri ile cüruf halinde ayrılır. Böylece dore altın elde edilmektedir.
- 7) Altın cevherinden siyanür liçi ile altın üretmek için uygulanan yerinde liç ve yığın liç yöntemleri çevreye en zararlı yöntemlerdir.
- 8) Uygulamada siyanür ile cevherden altın üretim prosesinde bazik siyanür sulu çözeltisi kullanıldığı için HCN oluşumu ihmal edilebilir. Sağlık için risk oluşturan sulu siyanür çözeltisidir. Sulu bazik siyanür çözeltisi 1 ppm de yüksek miktarda toprağa karıştığı zaman bitki, hayvan ve insan sağlığı için tehlike oluşturmaktadır. Siyanür atık göletlerinde 1 ppm'den yüksek derişimli siyanür olduğu zaman bu göletten su içen kuşlarda ölüm oranı çok yüksek olmaktadır.
- 9) Siyanürizasyon sonucu, yüklü çözeltiden altın kazanıldıktan sonra, geriye kalan yüksüz çözelti ve liç atıkları çevreye ve canlı ekosistemine önemli ölçüde zarar veren hatta ölümlere sebep olabilen toksik serbest siyanür (CN⁻, HCN, CN_{WAD}) bileşiklerini içermektedir. Bu toksik maddelerin toprak, hava ve su habitatına zarar vermemesi için, zararsız hale gelmesi yani bozundurulması ile mümkün olmaktadır. Bozundurma yöntemlerinin en yaygın ve etkili olanı kimyasal INCO SO₂/ Hava prosesidir. INCO prosesi ile liç atıklarındaki serbest siyanür derişimi 1 ppm değerinin altına başarı ile düşürülmektedir.

12. Öneriler

- 1) Türkiye'de faaliyet gösteren siyanür liçi uygulayan altın işletmelerinde, yığın liçi ve yerinde liç yöntemlerinin yerine tank liçi önerilebilir. Çünkü tank liçi yönteminde siyanürün toprağa karışması önlenebilir ve böylelikle siyanürün çevreye zararı minimuma indirilebilir. Özellikle deprem veya şiddetli yağmurda oluşan aşırı sel çok büyük risk içermektedir.
- 2) Türkiye'de cevherden siyanür ile altın üreten işletmelerin INCO prosesini uygulaması için yönetmelik çıkarılması ve ruhsat alınmasının mecburi kılınması önerilebilir. Böylelikle Ülkemizde bulunan mevcut altın işletmelerindeki arıtma faaliyetlerinin Uluslararası Çevre Mevzuatlarına uygun hale getirilmesi önerilebilir. Bu mevzuat gereği, siyanür liç atıklarının barajlarda depolanmadan önce serbest siyanür içeriğinin 1 ppm'den düşük derişime indirilmesi zorunlu olacaktır.

Kaynaklar

Akcil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H., Sagdic, O. (2003). Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.), *Minerals Engineering*, vol. 16, pp. 643–64.

Akcil, A. (2003). Turkish gold mining and monitoring in Ovacik gold-silver mine. *Tailings and Mine Waste'03*, 2003c, pp. 37-40, Colorado, USA.

Akcil, A. (2002). Cyanide control in tailings pond: Ovacik gold mine, Turkey, 7th International Symposium on Environmental Issues and Waste management in Energy and Mineral Production, Italy.

Altıntepe, M. (2003). Altının Farklı Liç Çözeltilerinde Çözünme Davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.

- Baş, A.D. Yazıcı, E.Y. Celep, O. (2013). Altın Metalurjisinde Yeni Gelişmeler. Madencilik, Cilt 52, Sayı 1, Sayfa 3-17, Ankara.
- Breuer, P.L., Hewitt D.M. (2020). INCO Cyanide destruction insights from plant reviews and laboratory evaluations, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, vol. 129 (1), pp. 104-113.
- Breuer, P.L., Jeffery, C., Meakin, R. (2011). Fundamental investigations of the SO₂/air, peroxide and Caro's acid cyanide destruction processes. In: ALTA 2011 conference proceedings. ALTA: Perth.
- Çelik, H., Mordoğan, H., İpekoğlu, Ü. (1997). Siyanürlü Altın Üretim Tesisi Atıklarının Arıtma Yöntemleri, Madencilik, cilt 36, Ankara.
- Donald, G.B. (2009). Cyanogenic foods (cassava fruit kernels and cycadseeds), Medical Toxicology of Natural Substances, Vol. 55, 336–352.
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin T., Siddall, R. (2008). Pigment compendium, Published by Butterworth-Heinemann, Elsevier, USA.
- Eisler, R., Wiemeyer, S.N. (2019). Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımının Bitkilere Ve Hayvanlara Zararları Ve Buna Bağlı Su Sorunları, Çeviri, Ekoloji Kolektifi Derneği, Ankara.
- Gupta, C.K., Mukherjee, T.K., (1990). Hydrometallurgy in Extraction Processes, Volume 2, CRC press, USA.
- Johnson, C.A. (2015). The fate of cyanide in leach wastes at gold mines: An environmental perspective, Applied Geochemistry vol. 57, pp. 194-205.
- Heinen, H.J., Peterson, D.G. ve Lindstrom, R.E. (1978). Processing gold ores using heap leach – carbon adsorption methods, U.S. Bureau of Mines, USA.
- Hewitt, D., Breuer, P., Jeffery, C. (2012). Cyanide detoxification of gold cyanidation tails and process streams, Mineral Processing and Extractive Metallurgy, Transactions of the Institutions of Mining And Metallurgy-C, Vol. 121, No. 4.
- Hiçdönmez, Ş. (1997). Altın üretiminde siyanürleme ve çevre sorunları, Çevre ve Mühendis Dergisi, Sayı 13. Ankara.
- İpekoğlu, Ü., Mordoğan, H. (1993). Altın Üretim Tesislerindeki Siyanürün Türleri, Toksik Etkileri ve Atık Barajındaki Davranışı ‘‘The Forms, Toxicity and Behaviour of Cyanide in Gold Cyanidation and Tailing Dams’’, Madencilik, Cilt 32 Sayı 1. Ankara.
- Jaszczak, E., Polkowska, Z., Narkowicz, S., Namiesnik, J. (2017). Cyanides in the environment-analysis-problems and challenges. Environmental Science and Pollution Research International, vol. 24, pp. 15929–15948.
- Karlsson, H.L., Botz, M. (2004). Ammonia nitrous oxide and hydrogen cyanide emissions from five passenger vehicles. Science of the Total Environment, Vol. 334-335, pp. 125–132.
- Koksal, E., Ormanoglu, G., Devuyt, E.A. (2003). Cyanide destruction: full-scale operation at Ovacık gold mine, The European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection, Vol. 3, No. 3, 1303-0868, pp. 270-280.
- Kuyucak, N. (2001). Acid Mine Drainage (AMD) – Treatment options for mining effluents. Mining Environment Management.
- Kuyucak, N., Akcil, A. (2013). Cyanide and removal options from effluents in gold mining and metallurgical processes, Minerals Engineering 50–51, pp. 13–29.
- Logsdon, M.J., Hagelstein, K., Mudder, T. (1999). The management of cyanide in gold extraction. International Council on Metals and the Environment.
- Marsden J.O., House, C.I. (2006). The Chemistry of Gold Extraction, Society of Mining Metallurgy, and Exploration, Inc (SME), Colorado, USA.
- Mitchell, C.J., Evans, E.J., Styles, M.T., (1997). A review of gold particle size and recovery methods, British Geological Survey, Nottingham.
- Maimekov, Z.K., Sambaeva, D.A., Kemelov, K.A., Moldobaev, M.B., Izakov, J.B., (2014). Destruction of Sodium Cyanide and Determination of Hydrogen Index of the Industrial Waste Water, Yüzüncü Yıl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, vol. 19 (1-2), pp. 25-29.

- Mpinga, C.N. (2012). The extraction of precious metals from an alkaline cyanided medium by granular activated carbon, MSc thesis, University of Stellenbosch, South Africa.
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Smith, A. (2001). Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, Mining Journal Books Ltd, London.
- Nelson, M.G., Kroegef, E.B., Arps, P.J. (1998). Chemical and Biological Destruction of Cyanide: Comparative Costs in a Cold Climate, Mineral Processing and Extractive metallurgy Review, vol. 19, pp. 217-226.
- Oleson, J.L. (2003). Investigation and development of a mathematical model for the oxidation of cyanide in the INCO SO₂/O₂ Process, Master of Science Thesis, University of Alaska Fairbanks, USA.
- Öztürk, M. (2018). Endüstriyel Atıksuda Siyanür ve Krom (6) Giderimi. Çevre Ve Şehircilik Bakanlığı, Ankara.
- Özsoy, Y. (2015). Refrakter Altın Cevherlerinin Tanımlayıcı Liç Tekniği İle Biyooksidasyona Uygunluğunun Araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, İTÜ, İstanbul.
- Sarıkaya, S. (2018). Bir Altın Cevherinde Başlıca İşlem Parametrelerinin Liç Verimine Etkilerinin İncelenmesi Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe üniversitesi, Ankara.
- Sayiner, B. (2012). Siyanür Liçinde Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunda Çeşitli Metallerin Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, İTÜ, İstanbul.
- U.S. EPA (1994). Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailings. (1994). U. S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste, Washington DC.
- U.S. Geological Survey (2020). Mineral commodity summaries 2020. U.S. Geological Survey, 200 p., <https://doi.org/10.3133/mcs2020>. Energy Ministry. (2020). <http://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Altin>.
- Ünal, İ.H., Tuncel, S., Yoleri, B., Arslan, M. (2016). Türkiye’de ve Dünya’da Altın, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Dairesi Başkanlığı, Ankara.
- Yarar, B. (2001). Cyanides in the Environment and Their Long-Term Fate, Proceedings of 17th International Mining Congress and Exhibition of Turkey, IMCET 2001, pp. 85-93.
- Yılmaz, E. Yazıcı, E.Y. Celep, O. Deveci, H. (2019). Liç Atıklarından Siyanürün Geri Kazanımı Yöntemleri. Madencilik 58(1), 53-71, 2019.
- Zaranyika, M.F., Mudungwe L., Gurira, R.C. (1994). Cyanide ion concentration in the effluent from two gold mines in Zimbabwe and in a stream receiving effluent from one of the goldmines, Journal of Environmental Science and Health A, vol. 29, pp. 1295-1303.