

HİDROMETALURJİK SÜREÇLERİN ENDÜSTRİYEL UYGULAMALARI

1. Alüminyum Üretimi	1
1.1. Bayer Süreci	3
2. Hidrometalurjik Süreçlerle Nikel Üretimi	6
2.1. Sülfürlü Cevherlerden Nikel Üretimi.....	8
2.2. Oksitli Cevherlerden Nikel Üretimi.....	9
2.2.1. Yüksek Basınç - Sıcaklık Asit Liçi Yöntemi (HPAL).....	11
3. Hidrometalurjik Süreçlerle Altın Üretimi.....	14

1. Alüminyum Üretimi

Alüminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada aynı yöntemle elde edilmektedir. Al üretimi sırasında karşılaşılan engeller:

- ✗ Alüminyumoksitin karbotermik indirgenmesi **2000°C'nin üzerinde** gerçekleşir.
- ✗ Kalsiyum ve titanyum ile birlikte alüminyum **karbür yapıcı** ender hafif metallere aittir.
- ✗ Alüminyumoksitin (karbür yapıcı refrakter metallere aittir gibi) **hidrojen gazı ile indirgenmesi de mümkün değildir.**
- ✗ Alüminyum, yüzyıldan beri, tüm dünyada aynı yöntemle elde edilmektedir.
- ✗ EMF serisindeki **-1,66V** oksidasyon potansiyeli ile sulu çözeltilerden indirgenmeye çalışıldığında, **katottan sadece hidrojen gazı çıkar.**
- ✗ Pek çok alkali ve toprak alkali metal, klorür tuzlarının ergimiş banyolarından elektroliz edilmelerine rağmen, alüminyumda bu mümkün değildir, çünkü **AlCl₃ 186°C'de buharlaşır.**
- ✗ Ergitilmiş tuz elektroliziyle alüminyum AlF₃ elektrolitinden üretilebilirse de yılda 23,9 milyon ton primer üretimi olan Al için **dünyanın florürlü cevher (NaF,CaF₂) potansiyeli yetmez.**

Birincil alüminyum üretimi, birbirinden bağımsız 4 süreçten oluşur:

1. Boksit Madenciliği
2. Boksit cevherlerinden Bayer Prosesi ile alumina üretimi,
3. Alüminadan Ergimiş Tuz Elektrolizi (Hall-Herault Prosesi) ile metalik alüminyum üretimi,
4. Enerji üretimi veya temini.

Doğada bulunan başlıca oksitli alüminyum mineralleri:

- Korundum (Al_2O_3),
- Böhmit – monohidrat ($\alpha-Al_2O_3.H_2O$), ağırlıkça % 85 alumina içerir,
- Diasporit – ($\beta-Al_2O_3.H_2O$), böhmit ile aynı kimyasal formüle sahiptir ancak kristal yapısı farklıdır,
- Gibbsit – trihidrat ($\alpha-Al_2O_3.3H_2O$), ağırlıkça % 65,4 alumina içerir.

Alüminyum üretiminin en çok yapıldığı cevher “**Boksit**” tir. Bu cevher genellikle demir oksit, jips, titan, silis ve diğer safsızlıklarla beraber bulunur. Boksit cevherlerinin tipik bileşimi Tablo 1’de görülmektedir.

Tablo 1. Boksit cevherlerinin tipik bileşimi

BİLEŞEN	% (AĞIRLIKÇA)
Al_2O_3	30-60
Fe_2O_3	1-30
SiO_2	< 0.5-10
TiO_2	< 0.5-10
Organik karbon	0.02-0.40
P_2O_5	0.02-1.0
CaO	0.1-2.0
V_2O_5	0.01-0.10
ZnO	0.002-0.10
Ga_2O_3	0.004-0.013
Cr_2O_3	0.003-0.30
S	0.02-0.10
F	0.01-0.10
Hg (ppb)	50-1000

Boksit’in % 85-90’ı, metalurji sanayinde alumina ve alüminyum üretiminde tüketilmektedir. Boksitten, metalik alüminyumun yanında bazen galyum ve vanadyum gibi yan ürünler de elde edilmektedir. Bunun dışında refrakter, aşındırıcı, çimento ve kimya sektöründe de boksit kullanılır, Tablo 2.

Tablo 2. Boksit cevherlerinin kullanım alanlarına göre tipik bileşimi (DPT 8. Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Metal Madenler Alt Komisyonu BOKSİT Raporu/ANKARA 2001)

İçerik	Metalurjik	Kimyasal	Çimento	Refrakter	Aşındırıcı
Al_2O_3	50-55	Min.55	45-55	84,5	80-88
SiO_2	0.15	5-18	Max.6	7,5	4-8
Fe_2O_3	5-30	Max.2	20-30	2,5	2-5
TiO_2	0-6	3	3	4	2-5

Boksit cevherlerinden alüminyum üretimi iki aşamada gerçekleşir: Birinci aşamada, Bayer Prosesi ile boksit cevherinden alumina elde edilir. İkinci aşamada ise, elektroliz ile alüminadan alüminyum elde edilir.

Alumina terimi **susuz alüminyumoksit** (Al_2O_3) için kullanılan bir terimdir. Alumina üretiminde kullanılan yöntem olan **Bayer Süreci**, çok uzun zamandır kullanılmasına karşın, yerine değişik bir teknoloji konulamamıştır ve bu süreç gelişerek egemenliğini sürdürmektedir. Öte yandan her bir boksit yatağı diğerlerinden farklılık gösterir. Bu farklılık nedeni ile üretilen boksit kalitesi de coğrafyaya bağlı olarak farklı olur. Bu nedenle alumina fabrikaları özel olarak, kullanılacak boksit türüne göre tasarlanır ve genellikle alumina fabrikalarının boksit madenlerine yakın kurulması tercih edilir.

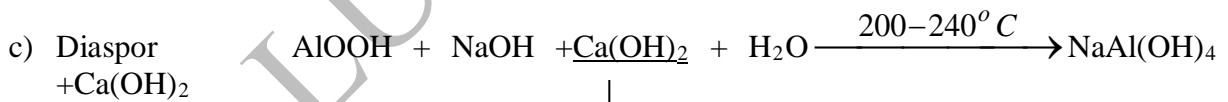
1.1. Bayer Süreci

Bayer Süreci üç aşamalı bir süreçtir (Şekil 2):

1. Çözündürme,

Boksit içindeki alüminyumoksit, diğer yabancı maddelerden ayırabilmek için önce kostik soda çözeltisi ile işlem görür.

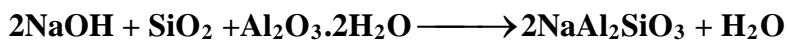
Oksitli alüminyum minerallerinin çözünme koşulları:



↓
Daha iyi çözündürmek için ilave edilir

Bayer sürecinde;

Bu sırada çözelti içinde çözünemeyen maddeler filtrasyon ile dışarı atılır. Cevher içeriğinde SiO_2 olan silikatik cevherlerde, SiO_2 miktarına bağlı olarak bir kısım alüminyum çözünmez. Demir, silis ve titanyumla birlikte kırmızı çamur içinde kalır.



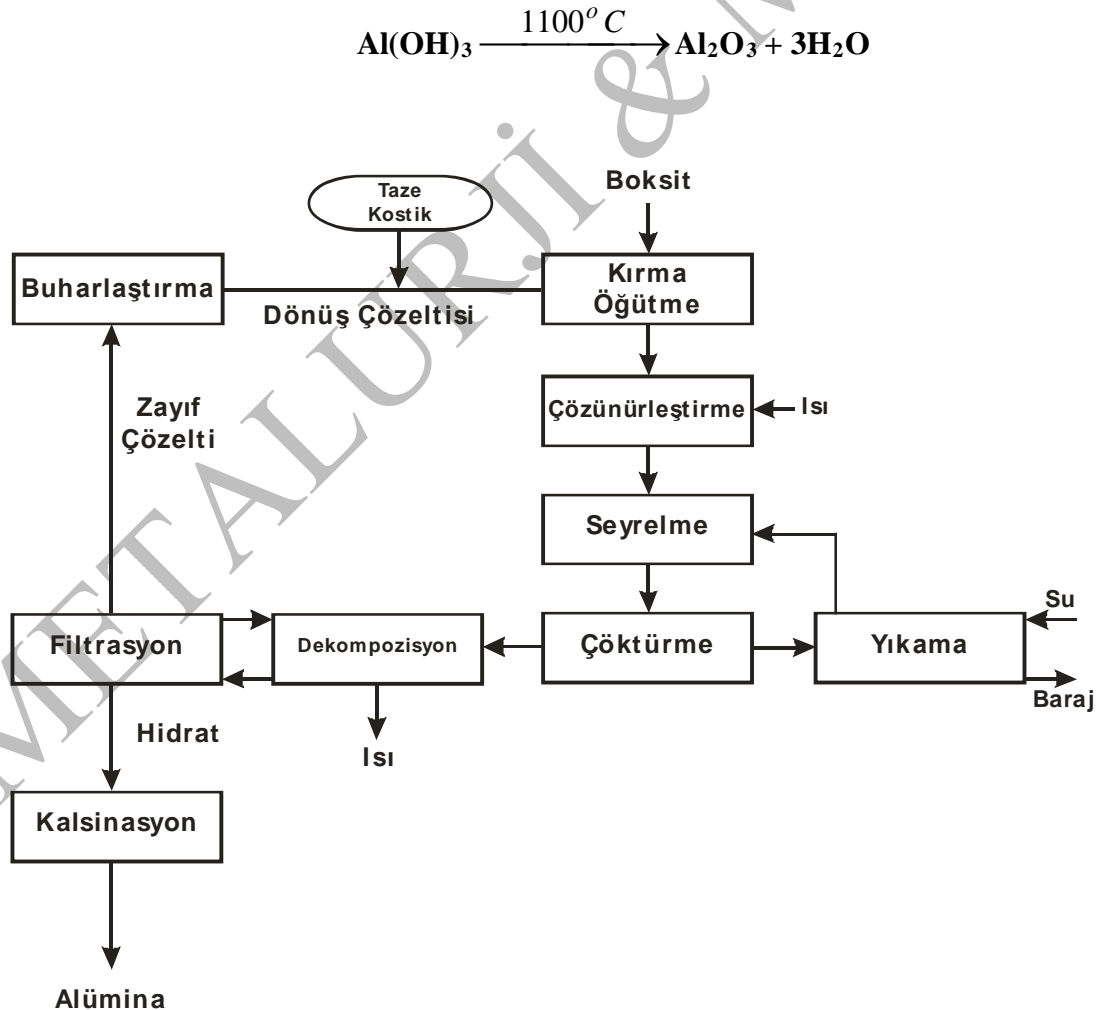
Bu şekilde kırmızı çamura geçen alüminyum Soda-Kireç sinterleme işlemi ile kazanılabilir. Kırmızı çamur, soda ve öğütölmüş kireçle karıştırılmakta ve bir döner fırında 980-1100°C de sıcaklıkta sinterlenmektedir. Bu işlem sırasında sodyum-alüminyum-silikat parçalanıp, suda çözünen sodyum alüminat ve suda çözünmez kalsiyum silikat oluşur. Bu yüzden sinter suda çözüldürüldüğünde sodyum alüminat ta çözünür. Bayer süreci düşük silisli boksit cevheri için başarılı olarak uygulanır. Silis miktarı yüksek olduğu durumlarda, sinterleme işlemi ile birlikte kullanılır.

2. Çöktürme,

Çözelti içinden alüminyum hidroksit çöktürülür, yıkanır ve kurutulur, bu sırada ayrılan kostik çözeltisi, yeniden kullanılmak üzere sisteme geri beslenir.

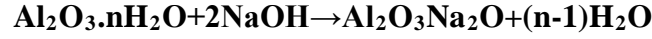
3. Kalsinasyon,

Alüminyum hidroksit çöktürülmesi kalsine edilerek, ince taneli ve beyaz renkli alüminyumoksit (alumina) elde edilir ve alüminyum hammaddesi olarak birincil alüminyum fabrikalarına gönderilir.



Şekil 2. Bayer sürecinin basitleştirilmiş akım şeması

Boksit **80-100 meshe** öğütüldükten sonra otoklavlarda **3,5 – 5 atm basınç** altında ve **160 – 170 °C** da sıcak **NaOH** ile reaksiyona girer. Oluşan reaksiyon şöyledir:



Daha sonra cevher filtrelerden geçirilerek NaOH'da çözünmeyen kısım süzülür. Bu işlem sonucunda oluşan çözünmeyen kalıntılar (kırmızı çamur) ayrılır artık barajlarına gönderilir, Şekil 3. 6 kademe yıkanan kırmızı çamurda çözülmeyen bileşenler (demir, silis gibi) çöktürülerek temiz sodyum alüminat (NaAlO_2) çözeltisi elde edilirken kırmızı çamur da artık barajına basılır.



Şekil3. Bayer sürecinde ortaya çıkan kırmızı çamur artık barajlarından görüntüler.

Na–Al çözeltisi 30 °C'ye soğutulur, çökeltme tanklarına gönderilir. **Çökeltme** tanklarında çözeltiye bir miktar $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ atılarak çözeltide içindeki Al_2O_3 'ün %75'i çöktürülür. Oluşan çökelti $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ veya $2\text{Al}(\text{OH})_3$ şeklindedir. Çökelti çözeltiden ayrılır, kurutuculara gönderilir. Kurutuculara giden çökeltiden **kalsinasyon ile** %99,55 saflığında Al_2O_3 elde edilir.

Çözelti, NaOH içerdiğinden tekrar çözündürme aşamasına gönderilir.

Bayer Prosesinin dezavantajı, sudkostiğin silikatlarla suda çözünmeyen Na–Al silikat kompleksleri oluşturmasıdır. Bu kompleks bir miktar soda ve alumina kaybına neden olur.

1 ton metalik alüminyum üretimi için 1,925 kg alumina üretilmesi gerekmektedir. Bu alüminanın üretimi için gerekli malzeme girdi ve çıktılarının dünya ortalaması değerleri Tablo 2'de görülmektedir.

Tablo 2. Alumina üretimi için malzeme akışı

GİRDİLER	BİRİM	MİKTAR	ÇIKTILAR	BİRİM	MİKTAR
Hammaddeler			Gaz salınımlar		
Boksit	kg	5 168	Partiküller	kg	1.2
Kostik soda	kg	159	CO ₂ ve eşdeğer gazlar	kg	1.908
Kalsine kireç	kg	86	NO _x (NO ₂ olarak)	kg	2.24
Taze su	m ³	6.4	SO ₂	kg	10.2
Deniz suyu	m ³	6.5	Civa	kg	0.00020
Yakıt ve Enerji			Atık sular		
Kömür	kg	185	Taze su	m ³	6.4
Dizel yakıt	kg	1.2	Deniz suyu	m ³	6.6
Fuel oil	kg	221.4	Yağ atıkları	kg	0.13
Doğal gaz	m ³	233	Katı içeren sıvı atıklar	kg	1.43

2. Hidrometalurjik Süreçlerle Nikel Üretimi

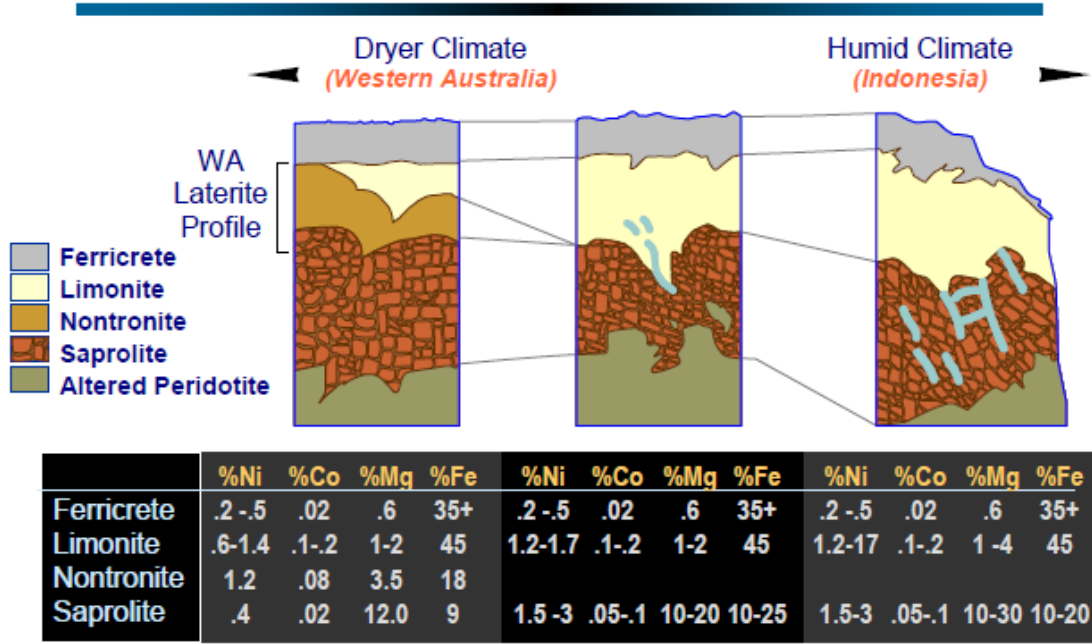
Bilinen nikel mineralleri sülfürlü, arsenli, antimonlu ve silikatlı-oksitli mineraller olarak dört ana grupta incelenebilir. Bunların çoğu yaygın olarak bulunmazken ekonomik değere sahip nikel cevherleri sülfürlü (pentlandite) ve silikatlı-oksitli (garnierite, nickeliferous limonite) minerallerdir. Bilinen nikel mineralleri Tablo 2.1’de verilmektedir [**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**].

Tablo 2.1: Başlıca nikel mineralleri [**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**]

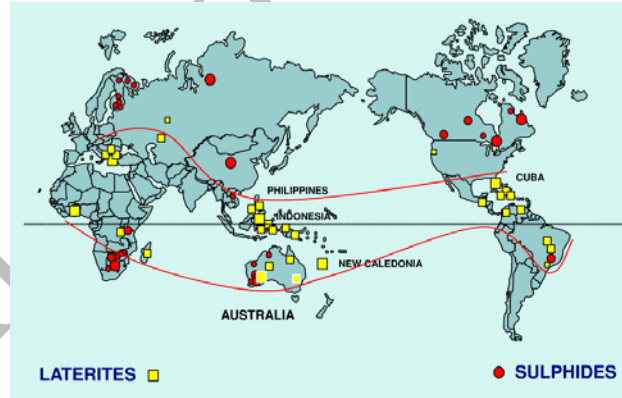
Mineral	Bileşik Formülü	Nikel İçeriği %	Kristal Yapısı	Yoğunluk
<i>Sülfürlü</i>				
Pentlandite	$(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$	34,22	Izometrik	4,6 – 5,0
Millerite	NiS	64,67	Trigonal	5,3 – 5,5
Hazelwoodite	Ni_3S_2	73,30	Trigonal	5,82
Polydymite	Ni_3S_4	57,86	Izometrik	4,00
Siegenite	$(\text{Co,Ni})_3\text{S}_4$	28,89	Izometrik	4,5 – 4,8
Violarite	Ni_2FeS_4	38,94	Izometrik	4,00
<i>Arsenitli</i>				
Niccolite	NiAs	43,92	Hekzagonal	7,8
Rammelsbergite	NiAs_2	28,15	Ortorombik	7,1
Gersdorffite	NiAsS	35,42	Izometrik	5,9 – 6,33
<i>Antimonitli</i>				
Breithauptite	NiSb	32,53	Hekzagonal	8,23
<i>Silikatlı-Oksitli</i>				
Garnierite	$(\text{Ni,Mg})_6\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	≤ 47		
Limonite	$(\text{Fe,Ni})\text{O}(\text{OH}).n\text{H}_2\text{O}$	düşük		

Nikel üretimi oksitli veya sülfürlü nikel cevherlerinden gerçekleştirilmektedir. Lateritik nikel cevherlerinin oluşumu ve dünya nikel cevherleri rezerv sahalarının dağılımı Şekil 2.1 ve

2.2'verilmiştir. Dünyada bulunan rezervlerin % 60'ını sülfürlü cevherler, % 40'mını ise oksitli cevherler oluşturmaktadır.



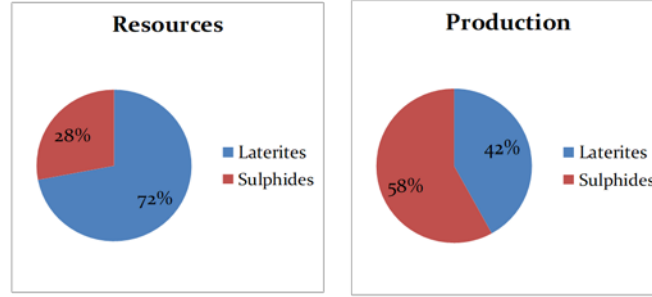
Şekil 2.1. Lateritik nikel cevherleri ve yaklaşık bileşimleri.



Şekil 2.2. Dünya nikel cevher sahalarının dağılımı.

Birincil kaynaklardan nikel üretimi, cevherin oksitli veya sülfürlü oluşum içindeki nikel konsantrasyonuna ve cevherde bulunan diğer metallerin oranlarına göre farklılık göstermektedir. Dünyada bulunan rezervlerin % 70'ini sülfürlü cevherler, % 30'unu ise oksitli cevherler oluşturmaktadır, Şekil 2.3. Buna karşılık dünya nikel üretiminin yaklaşık olarak %60'ı sülfürlü cevherlerden ve %40'ı lateritik cevherlerden gerçekleştirilmektedir.

Birincil kaynaklardan nikel üretimi, cevherin oksitli veya sülfürlü oluşum içindeki nikel konsantrasyonuna ve cevherde bulunan diğer metallerin oranlarına göre farklılık göstermektedir.

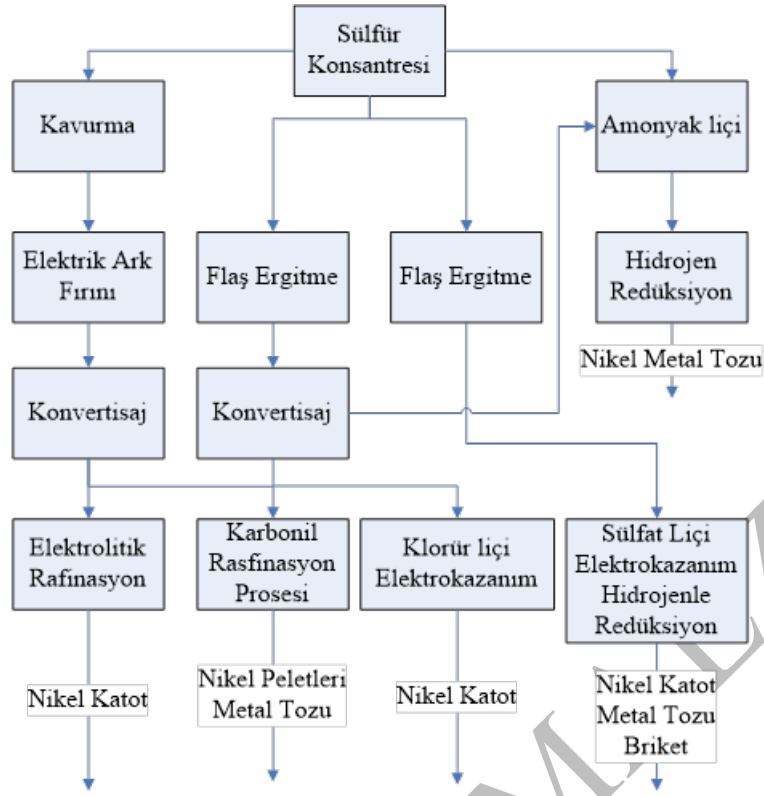


Şekil 2.3. Oksitli ve sülfürlü cevherlerin rezerv ve bunlardan nikel üretim oranları.

2.1. Sülfürlü Cevherlerden Nikel Üretimi

Sülfürlü nikel cevherlerinden nikel üretiminin genel akım şemasından da anlaşılacağı gibi Pirometalurjik, hidrometalurjik ve elektrometalurjik yöntemler birlikte ve değişik aşamalarda kullanılmaktadır. Nikelce zengin sülfürlü cevherleri flotasyonla ve konsantre etme yoluyla, cevherdeki nikel ihtivası yükseltilebilmektedir. Ni içeriği ağırlıkça % 7 - 25 arası olan nikel konsantreler elde edilebilmesi sayesinde, ileriki safhalardaki işlemlerin daha kolay gerçekleştirilmesi sağlanmaktadır. Genellikle, nikel konsantreleri oksitleyici ortamlarda ergitilerek demir sülfürlü yapıların oksitlenmesi ve böylelikle diğer gang mineralleri ile demir silikat curufu yapısının oluşturulması sağlanmaktadır. Bu amaçla dünyanın çeşitli yerlerinde Outokumpu, INCO flaş izabe fırınları, elektrik fırınları ve şaft fırınları kullanılmaktadır.

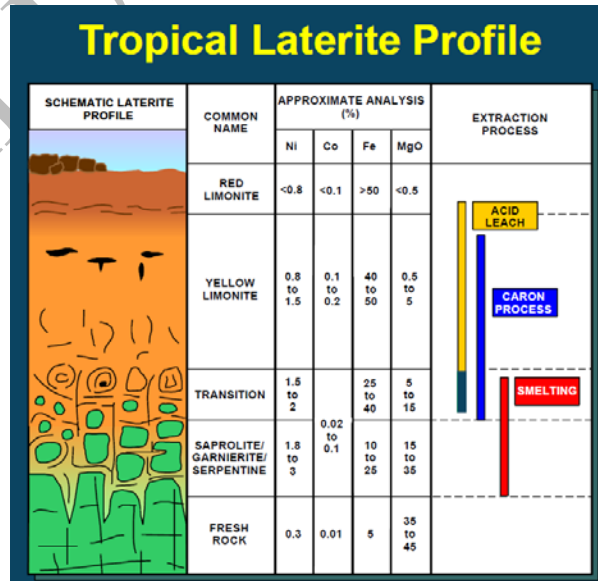
Nikel matlarının önemli bileşikleri, kobalt, bakır ve diğer değerli metallerdir. Ergitme esnasında curufa kaçan değerli metaller ise elektrik ark fırını kullanılarak nikel mat haline dönüştürülebilmektedir. Sülfürlü cevherlerden yola çıkılarak gerçekleşen üretim aşamaları Şekil 2.4'te verilmektedir.



Şekil 2.4. Sülfürlü cevherlerden nikel üretiminin genel akım şeması.

2.2. Oksitli Cevherlerden Nikel Üretimi

Lateritik cevherler genel olarak magnezyum ve silikaca zengin garnierit cevherleri ya da demirce zengin limonit cevherleri şeklinde bulunur. Lateritik nikel yataklarında hava koşullarına bağlı olarak derinlere inildikçe nikel ve kobalt değerleri artmaktadır. Cevher profili, yaklaşık bileşimleri ve üretim süreçleri şematik olarak Şekil 2.5'te verilmiştir.



Şekil 2.5. Lateritik cevherlerde minerallerin dağılımı, yaklaşık bileşimleri ve önerilen üretim süreçleri.

Lateritik cevherlerden nikel üretim seçenekleri;

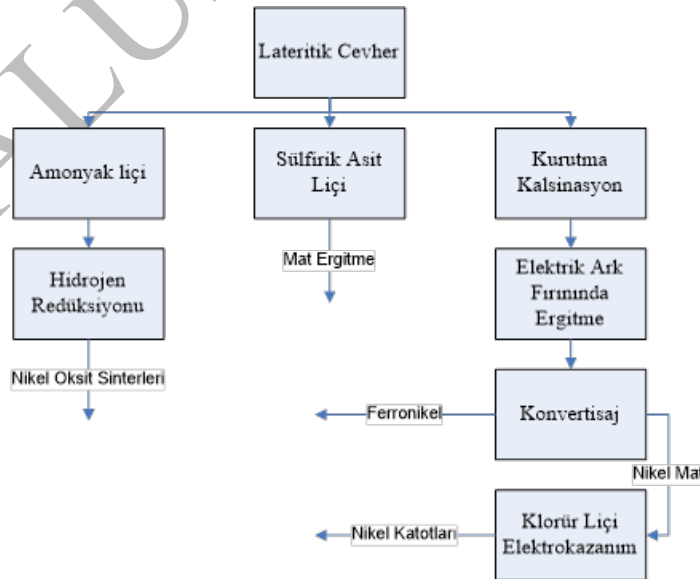
- Pirometalurji; Ferro nikel, nikel matı ve nikelli pik demir gibi nikel esaslı malzemeler
- İndirgeyici çözündürme (Reductive Leaching – Caron Process)
- Yüksek basınçlı asit liçi (HPAL)
- Atmosferik çözündürme

Lateritik cevherlerde bulunan nikel, demir oksit ve silikatlı bileşiklerle iç içe bir yapıda olduğundan konsantre edilmesi çok zordur. Bu sebeple lateritik cevherleri karbonla redükleyerek elektrik ark fırınında ergitilmesi yöntemi kullanılmaktadır. Bu işlem sonucunda ferronikel üretilebilmekte veya kükürt ilavesi ile nikel matı elde edilebilmektedir. Cevher, ergitme işleminden önce bir ön ısıtma veya döner fırında kalsinasyon işlemine tabi tutulabilmektedir [4,].

Lateritik cevherlerin amonyak ilavesi ile nikel elde edilmesi kullanılan bir başka önemli yöntemdir. Nikel oksitten yola çıkarak nikel karbonil üretimi rafine nikel üretiminde uygulanan bir yöntem olmasına rağmen, lateritik cevherlerin çok düşük nikel ihtiva etmesi (maksimum % 3 Ni) sebebi ile bu proseste doğrudan kullanılmamaktadır [4].

Sülfürik asit kullanılarak uygulanan basınçlı liç prosesi basit fakat en çok kullanılan yöntemdir. Sıcaklık, basınç ve diğer parametreler gerekli olan en iyi metalurjik durumlara bağlı olarak değişiklik gösterilebilmektedir. Liç tanklarındaki sıcaklık 230 – 260 °C ve basınç 43 bar'ın üzerinde seyretmektedir. Ayrıca, oksijen ilavesi de bu proseste kullanılmaktadır [4].

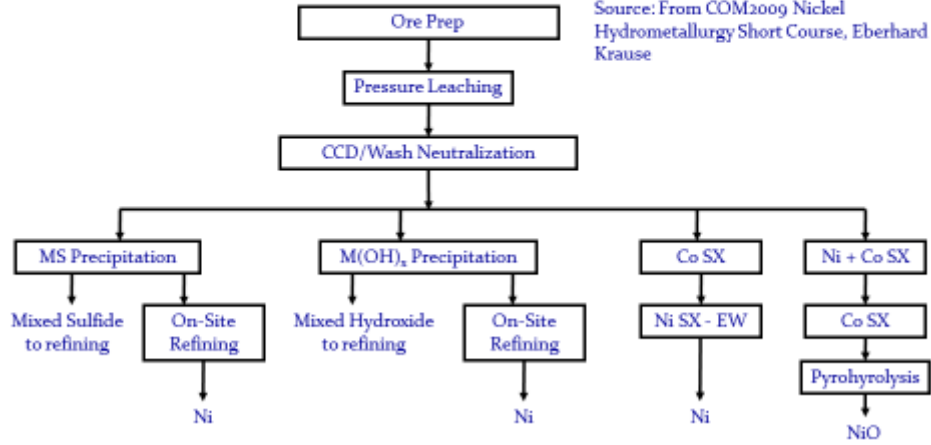
Oksitli cevherlerden yola çıkılarak gerçekleşen farklı üretim aşamaları Şekil 2.6'da özetlenmiştir.



Şekil 2.6. Oksitli cevherlerden nikel üretiminin genel akım şeması.

Ülkemizde Manisa Gördes'te de uygulanıyor olması nedeniyle, lateritik cevherlerden basınçlı hidrometalurjik süreçlerle nikel üretiminde uygulanan işlemler (Şekil 2.7) ve elde edilen ürünler dikkate alınarak aşağıda ki bölümde incelenmiştir.

Laterite Hydromet Processing



Şekil 2.7. Oksitli cevherlerden basınçlı hidrometalurjik süreçlerle nikel üretiminin genel akım şeması.

2.2.1. Yüksek Basınç - Sıcaklık Asit Liçi Yöntemi (HPAL)

Bu yöntem, çoğunlukla nikelin kil veya silika tabakasına bağlı olduğu düşük magnezyum içerikli limonitik cevherler için uygundur. Bu süreç, cevherin titanyum kaplı otoklavlarda yüksek sıcaklık (245 - 270 °C) ve basınçta (40 - 45 bar) çözündürülmesi esasına dayanmaktadır (Şekil2.8). Bu sıcaklıklarda, çözeltideki yüksek miktardaki ferrik iyonlarının yüksek sıcaklıklarda hidrolize olarak götit ve hematit formuna dönüşmekte ve çözeltinin demir içeriği litrede 1 gramdan az seviyede kalmaktadır.

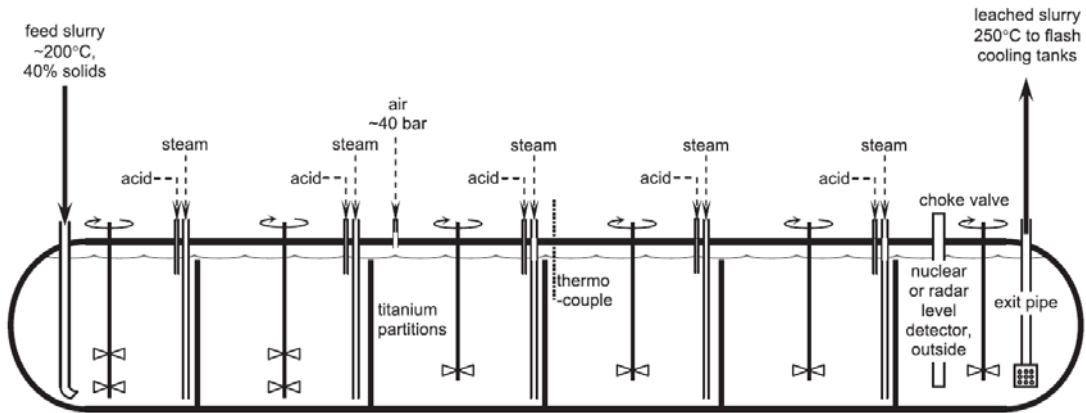


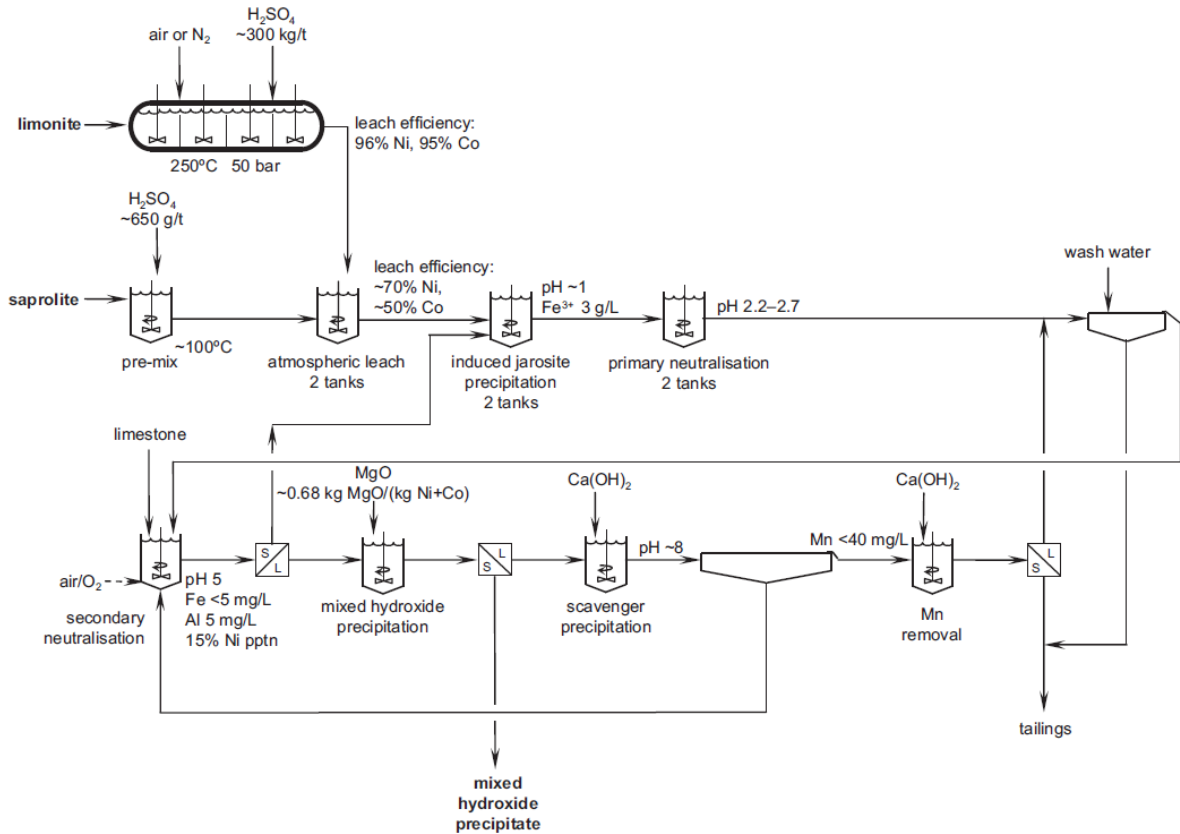
FIGURE 11.2 High-temperature sulfuric acid laterite leaching autoclave. The leaching takes place in a 0.1-m-thick steel, titanium clad (0.008 m) autoclave. Hot laterite/water slurry enters on the left, is leached in six stirred compartments and departs on the right. About 95% of the nickel and cobalt in the feed departs in pregnant solution, while most of the impurities depart in unleached and precipitated solids. Nickel laterite leach autoclaves typically operate at about 250 °C and 40 bar pressure. This autoclave is 29 m long and 4.6 m diameter. It was designed to treat about 2500 tonnes of concentrate per day. Autoclave fabrication and materials of construction are discussed by Banker (2009) and Laermans and Van Roy (2006).

Şekil 2.8. Oksitli cevherlerden basınçlı hidrometalurjik süreçlerle nikel üretiminin genel akım şeması.

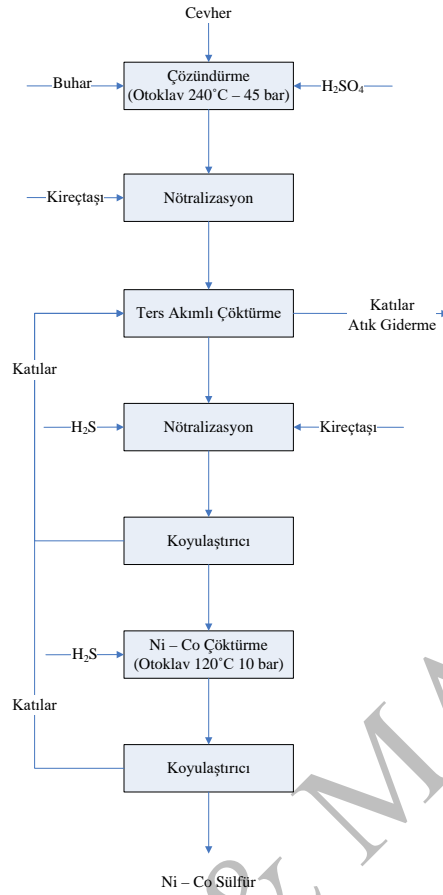
Çözelti otoklavlardan atmosferik basınçta çalışan tanklara alınır ve ilk nötralizasyon aşamasını takiben katı fazlar, ters akımlı çöktürme tanklarında ayrılır ve atık göletine gönderilir. **Çözeltiye metal hidroksit çöktürme uygulanarak karışık nikel hidroksit elde edilir.**

HPAL işletmelerin avantajı, kullanılan sıcaklık ve basınçlar nedeniyle elde edilen yüksek çözündürme hızları (1 - 2 saat) ve yüksek verimlerdir (% 95'e varan nikel kazanımı). Ayrıca, cevherin mineral tipine, tenörüne ve mineral doğasına bağımlı bir metot değildir. Başlıca dezavantajları ise, çok yüksek yatırım maliyeti, cevheri ve asidi ısıtmak için gerekli olan yüksek enerji ihtiyacı ve sıcak asidin neden olduğu donanım ve tesisteki aşınma ve yırtılmalarıdır. Bu nedenlerle, HPAL ancak yüksek tenörlü nikel cevherlerine (% 1,3 nikel ve yukarısı) uygulanabilmektedir. Ayrıca, işletmeden çıkan ve nikeli alınmış atıklar çamur halindedir ve çevresel açıdan risk oluştururlar. Yüksek sıcaklıklar için gerekli olan enerjinin üretilmesinin neden olacağı CO₂ ve SO₂ salınımları da bu dezavantajlara eklenmelidir [**Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**].

HPAL yönteminin akış şeması Şekil 2.9'da verilmektedir.



The Ravensthorpe laterite process (Adams *et al.*, 2004). The process uses both the limonite and saprolite portions of the laterite ore body and precipitates a mixed nickel and cobalt hydroxide.



Şekil 2.8. Yüksek basınç asit liçi süreci akım şeması.

Özet olarak nikel içeren cevherlerin işlenmesi cevher mineralojisine çok yakından bağlıdır.

- Lateritik cevherler
 - Limonit
 - Hidrometalurjik süreçler: ara ürünler
 - Caron süreci: nikel veya ara ürünler
 - Saprolit
 - Pirometalurjik süreçler: ferronikel veya mat
- Sülfürlü cevherler
 - Pirometalurjik süreçler: mat
- Mat ve/veya Sülfürlerin işlenmesi
 - Kavurma/İndirgeme/Karbonil
 - Liç/SX/Çözeltiden Kazanım
 - Üç çözündürme sistemi: klorür, amonyak ve sülfat
 - İki çözeltiden kazanım yöntemi: hidrojen indirgeme veya elektrokazanım

3. Hidrometalurjik Süreçlerle Altın Üretimi

Altın doğada nabit halde Ag ile alaşım halinde (Cu, Zn ile bir) bulunur. Altın damar halinde kuvars içinde ve sülfürlü minerallerle beraber (pirit, pirotin, kalkopirit, arsenopirit, galen, sfalerit bazen de karbonatlar içinde) bulunur. Serbest halde ya da katı fazda absortif olarak altına rastlandığı gibi tellüridler (kalevarit: (Au, Ag) Te₂) halinde bulunabilir.

Metalurjik açıdan, kabaca altın cevherleri şöyle sınıflandırılır.

1. Kuvars, kireçtaşı içeren oksit cevherler içinde ince dağılmış nabit Au.
2. Sülfür cevherleri içinde, az miktarda pirit-arsenopirit ile bileşik olarak
3. Plaser veya alüviyal materyaller içinde
4. Kompleks veya refrakter cevherler içinde (siyanür çözeltilerinde kolay çözünmeyen)
5. Kompleks metal cevherleri içinde
6. Baz metal cevheri içinde az miktarda

Altın ve gümüşün hidrometalurjik olarak işlenmesinden önce bir ön zenginleştirme ve varsa arsenik gibi zararlı elementlerin uçurulmasıyla bir kavurma gerekebilir.

Ön Zenginleştirme:

Altın kuvarsit damarlar veya alüviyal yataklarda serbest halde bulunuyorsa gravite yoluyla veya sülfürler içinde yer alıyorsa flotasyon yoluyla zenginleştirilir.

Altın kazanım prosesleri:

1. **Mekanik Yöntemler;** Serbest altın cevherlerine uygulanır. Sallantılı masalar, yoğunluk ve tane iriliğine göre ayrılır.
2. **Amalgamasyon;** Serbest halde bulunan ve oldukça iri tane fraksiyonlarında serbestleşebilen altının kazanılmasında uygulanan yöntemdir. Metalik civanın altında (veya Ag) temas etmesi sonucu amalgam denilen ve AuHg₂ den Au₈Hg'ye kadar değişik alaşımlar oluşur.

3. Hidrometalurjik süreçler - Siyanür Yöntemleri;

Hidrometalurjik işleme tabi tutulacak altın cevherinde önemli olan özellikler;

- Au tenörü
- Cevher bileşimi (Mineralojik)
- Diğer değerli minerallerin içeriği
- Proses için zararlı minerallerin konsantrasyonu
- Au tane irilik dağılımı

- Au mineral tipi
- Bütün değerli minerallerin serbestleşme karakteristik
- Gang mineralleri ve değerli minerallere oranı

Tablo 3.1. Hidrometalurjik süreçlerle altın üretiminde çözündürme reaktifleri

Liç Reaktifleri		Oksidan	Çözeltideki Au Kompleksi	Optimum pH
BAZIK SİSTEM	Siyanür	O ₂	Au (CN)	pH>10
	NH ₃ -siyanür	O ₂	Au (CN)	pH>10
	Organik nitriller	O ₂	Au (CH(CN) ₂) ₂	pH>7
	Kalsiyum siyanofom	O ₂	Au (C(CN) ₃) ₂	pH>10
NÖTRAL SİSTEMLER	Tiyo silfat	O ₂	Au(S ₂ O ₃)	pH>7
	Bromosiyanür	Br,CN	Au (CN)	pH>7
	Brom	Br ₂	Au Br	pH=7
ASİT SİSTEM	Klor	Cl ₂	Au Cl	pH<2
	Ferroklorür	Fe ³⁺	Au Cl	pH<2
	Tiyosiyanat	Fe ³⁺ , H ₂ O ₂	Au (SCN)	pH<3
	Tiyo üre	Fe ³⁺ , H ₂ O ₂	Au (CS(NH ₂) ₂) ⁺	pH<2,3

Bu yöntemde çözücü olarak NACN, KCN, Ca(CN)₂ kullanılabilir. Siyanürlerin demir ve çeliğe etkisi pratikçe olmadığından, çözündürme için öğütme sırasında değirmene siyanür ilave edilir. Metal kazanma verimi çok yüksektir. İşlem sonu küçük bir altın külçesi elde edilir. İşlem aşamaları:

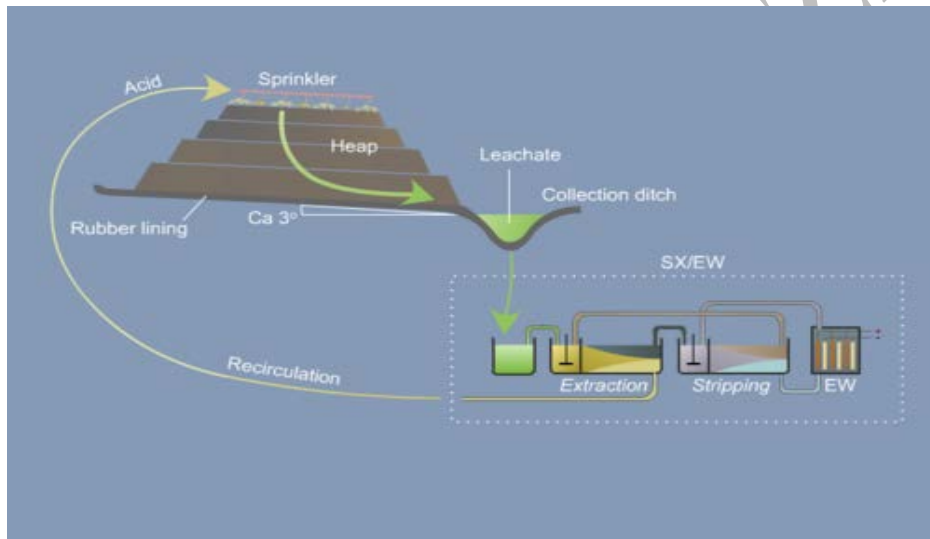
- Cevherin Hazırlanması (Ufalama-Konsantrasyon)
- Siyanürle çözündürme

- Katı-sıvı ayırımı (Artık yıkama)
- Au'nun çöktürülmesi
- Çökeleğin tasfiyesi ve külçe elde etme.

Karıştırma işlemi pervaneli veya hava karıştırmalı (Pachuka Tankı) ton başına 0.05-0.5 kg arasında siyanür kullanılır. Çözündürme işlemindeki tepkimeler;



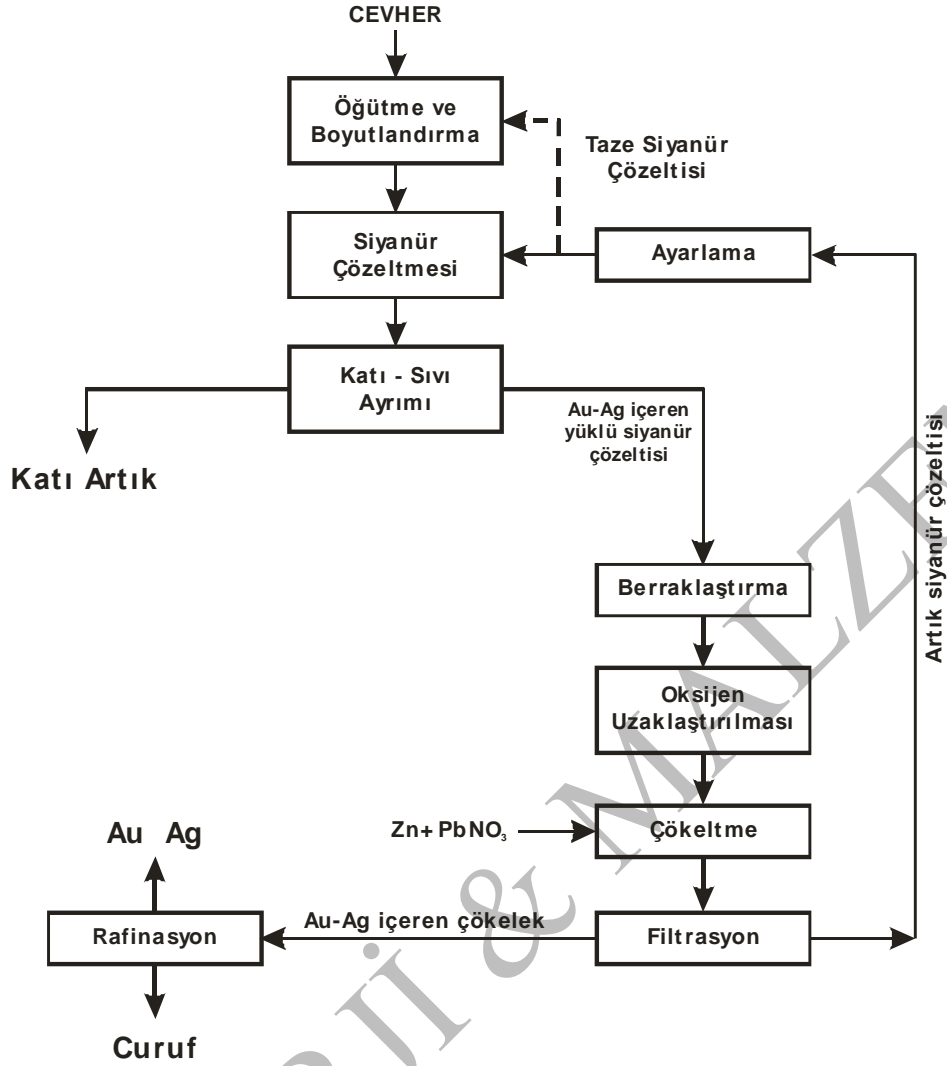
Bazen ekonomik nedenlerle yığın liçi uygulanır (Şekil 3.1 ve 3.2). Örneğin, düşük tenörlü (1 ppm den az Au) 0.7 milyon ton cevher yığınlar haline getirilerek üzerine pH=10.5'te %0.03'lük NaCN püskürtülerek 3 aylık sürede altın çözündürülebilir.



Şekil 3.1. Altın Cevherlerinin değerlendirilmesinde Yığın Liçi İle Çözündürme



Şekil 3.2. Kışladağ Altın Madeni – Liç Alanı



Şekil 3.3. Cevherden metale Au ve Ag siyanür liçi akım şeması (Zn tozu ile çöktürme)

Au-Ag 'ün NaCN'le çözüldürülmesinde stökiyometrik olarak çok az miktarda siyanür gerekmektedir. Geri kalan siyanür, diğer bileşenlerin etkisi ile tüketilir.

a) Çeşitli metal siyanisidlerin oluşumu

Demir sülfürler → oksitleri ve siyanürü tüketir

Bakır mineralleri → siyanür çözeltisi içinde çözünür

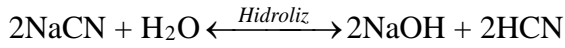
Arsenik mineralleri → siyanür tüketir. Au ve Ag'ün çözünmesini engeller.

Stibnit (Sb_2S_3) → Siyanürlemeyi engeller

Bazı metal iyonları (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+}) siyanür tüketir.

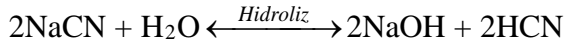
b) Karbonumsu materyal ve organik bileşikler. Karbonumsu materyal Au için adsorbant olup, Au'ı tutar. Organik bileşikler çözülmüş oksijeni tüketmek suretiyle Au ve Ag'ün siyanürleme işlemini geciktirir.

c) Siyanürün hidroliz olması

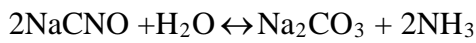
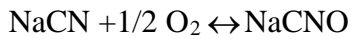


Ortam pH'ı ayarlanarak bu engellenir.

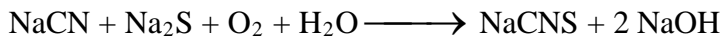
d) Karıştırmada kullanılan havanın içindeki CO₂ ve asit tarafından parçalanır.



e) Siyanürün havanın oksijeni tarafından okside edilmesi



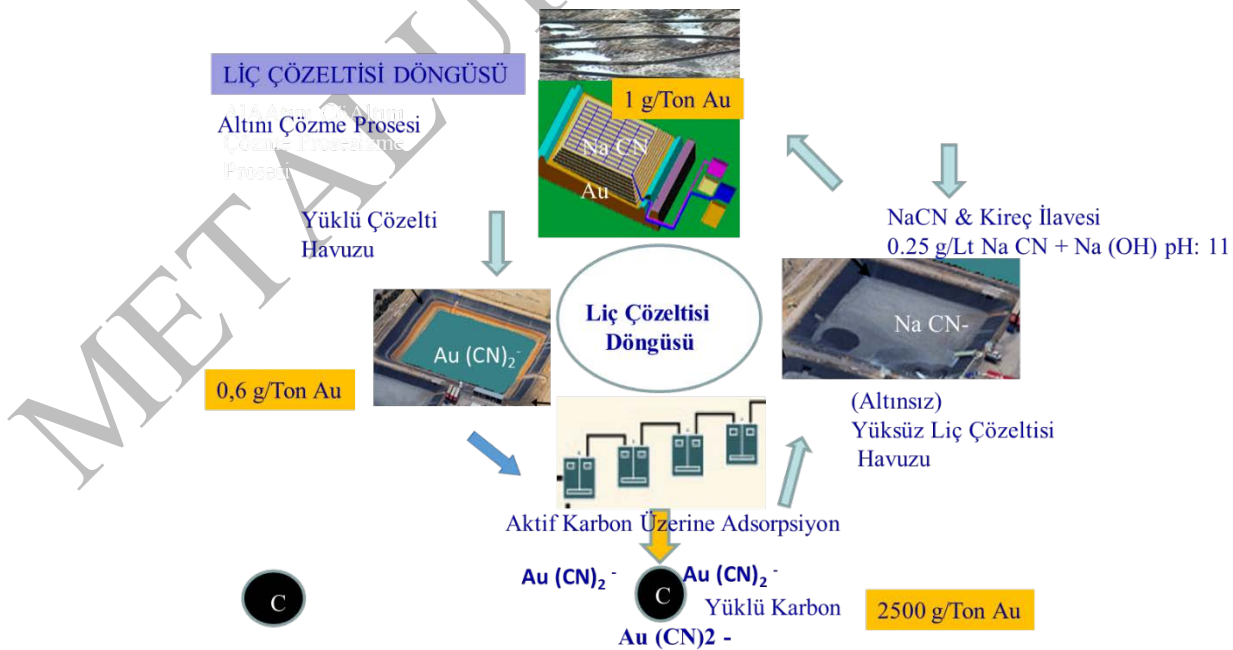
Ortamda Na₂S varsa, tiyosiyanat oluşturularak siyanür kaybına neden olur.



Çözeltme sırasında;

Tane iriliği, pH, siyanür miktarı, çözündürme süresi diğer minerallerin etkisi sürekli kontrol edilmelidir.

Alkaliliğin yüksek olması NaCN'ün hidrolizini önler. Ancak yüksek alkalilik altının çözünmesini engeller. Bu yüzden alkalilik derecesi mümkün oldukça düşük olmalı, koruyucu alkalilik de düşük tutulmalıdır.



Şekil 3.4. Cevherden Au çözündürülmesinde liç çözeltisi döngüsü

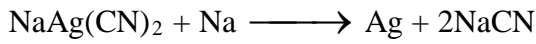
Altın Çökeltilmesi

Arınmış ve O₂'ni alınmış çözeltilerden Au aşağıdaki yöntemlerden biri ile metal olarak kazanılır.

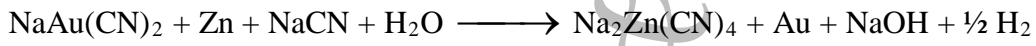
- Aralarındaki potansiyel farkından yararlanılan Na, Al, Zn ile çökeltme
- Au ve Ag'ü çözeltileri aktif karbon yatağından geçirme
- Au ve Ag'ü çözeltileri anyonik tip iyon değiştiriciden geçirme
- Elektroliz yolu ile

a) Elektropozitif farklılıktan yararlanarak çökeltme

Metalik Na, Zn, Al kullanılır.



Çinko tozu ile çökeltmede NaCN rejenerasyonu olmaz. Ancak ayırım daha iyi olur.

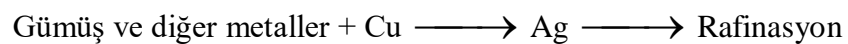
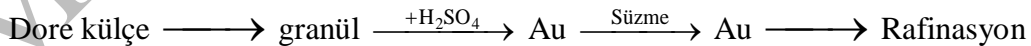


b) Alüminyum ile çökeltme



Bu tepkimeler gereği sitokiyometrik olarak 1 g Au için 100 g Zn gerekir. Kimyasal çöktürme sonucunda oluşan çökelek filtrasyonla ayrılır ve oksitleyici kaplarda Na₂CO₃/Boraks ile karıştırılarak ergitildiğinde çinko ve diğer metaller cüruf halinde ayrılır ve geride Au ve Ag'den ibaret Dore külçesi kalır.

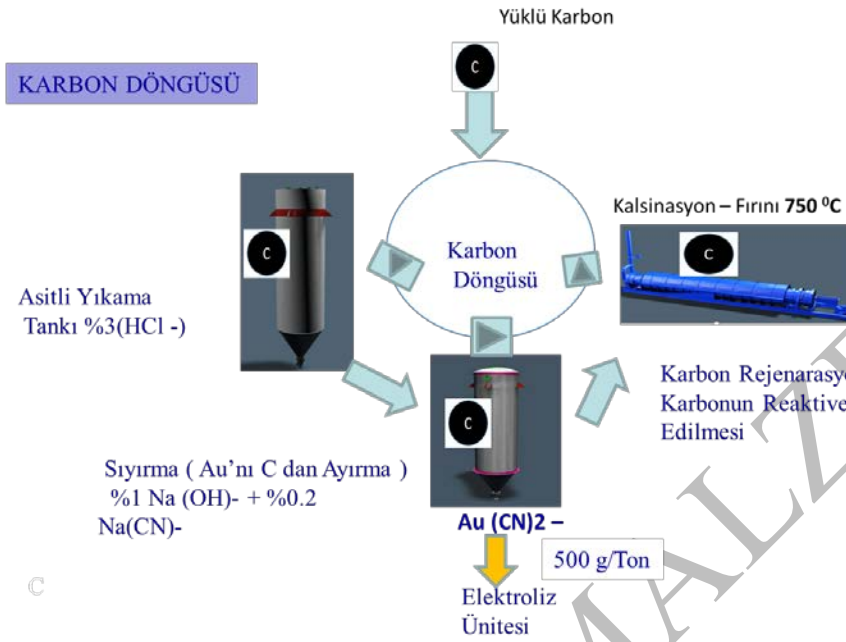
Dore bir Au-Ag alaşımıdır. Burada Au ve Ag'nin kazanılması alaşım liçingine örnektir.



c) Aktif karbon ile

Au ve Ag içeren siyanürlü çözeltiler aktif karbon üzerinden geçirilirse, Au ve Ag absorbe olur. Daha sonra %1 Na OH ve %0.1 NaCN çözeltisi ile 115°C'de Au ve Ag desorbe edilir. Bu çözeltiler elektrolize

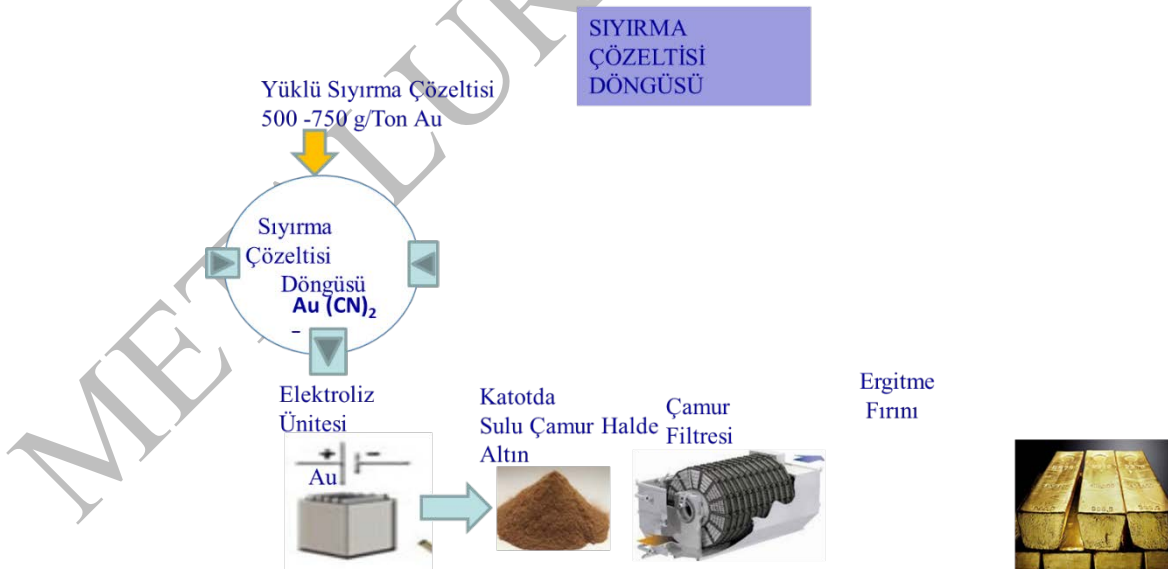
gönderilir. Daha sonra aktif karbon asit ve su ile yıkanır. 730°C’de O₂’siz ortamda ısıtılarak yeniden aktive edilir.



Şekil 3.4. Cevherden Au çözüldürülmesinde karbon döngüsü

d) Katı iyon değıştiricilerde kazanma

Sıyanür çözeltilerindeki Au ve Ag kazanılmasında yeni yöntemdir. Anyonik katı-iyon değıştiriciler selektif olarak Au absorbe eder. Daha sonra altın NH₄SCN ile sıyırılır ve elektrolize gider.



Şekil 3.4. Cevherden Au çözüldürülmesinde sıyırma çözeltisi döngüsü