

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIYANÜR LİÇİNDE ALTININ AKTİF KARBONA ADSORPSİYONUNDA
ÇEŞİTLİ METALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

Barış SAYINER

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

ARALIK 2012

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SIYANÜR LİÇİNDE ALTININ AKTİF KARBONA ADSORPSİYONUNDA
ÇEŞİTLİ METALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

DOKTORA TEZİ

**Barış SAYINER
(505002150)**

Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı

Cevher Hazırlama Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Neşet ACARKAN

ARALIK 2012

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 505002150 numaralı Doktora Öğrencisi **Barış SAYINER**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**SİYANÜR LİÇİNDE ALTININ AKTİF KARBONA ADSORPSİYONUNDA ÇEŞİTLİ METALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Neşet ACARKAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ayhan Ali SİRKECİ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün YAVUZ KARATEPE
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Şafak Gökhan ÖZKAN
İstanbul Üniversitesi

Doç. Dr. Hacı DEVECİ
Karadeniz Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Ekim 2012**
Savunma Tarihi : **28 Aralık 2012**

ÖNSÖZ

Doktora Tezi kapsamındaki bu çalışma, Metalurji Laboratuvarı Şefi olarak çalıştığım Koza Altın İşletmeleri A.Ş. Ovacık Altın Madeni Metalurji Laboratuvarında gerçekleştirilmiş, çözelti metal analizleri, Koza Altın İşletmeleri A.Ş. Ovacık Altın Madeni Kimyasal Analiz Laboratuvarında, karbon SEM/EDS ve BET yüzey alanı analizleri ise TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirilmiştir.

Doktora tezimin danışmanlığını üstlenen Prof. Dr. Neşet Acarkan'a, tezimin jüri üyeliğini üstlenen Prof. Dr. Ayhan Ali Sirkeci, Prof. Dr. Nilgün Yavuz Karatepe, Prof. Dr. Şafak Gökhan Özkan ve Doç. Dr. Hacı Deveci'ye doktora çalışmalarımı destekleyen Koza Altın İşletmeleri Genel Müdürü İsmet Sivrioğlu'na, teşekkürlerimi sunarım.

Aralık 2012

Bariş Sayiner
Maden Yüksek Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER	vii
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ.....	1
2. SİYANÜR LİÇİ İLE ALTIN ÜRETİMİ	3
2.1 Siyanür Liçi Yöntemleri	3
2.1.1 Yığın liçi.....	4
2.1.2 Tank liçi.....	5
2.1.2.1 CIP – Pülpte karbon yöntemi	6
2.1.2.2 CIL – Liçte karbon yöntemi	6
2.2.1 Çinko tozu ile çöktürme prosesi (Merrill - Crowe prosesi)	7
2.2.2 Aktif karbon üzerine adsorpsiyon	7
2.2.2.1 Sıyırma ünitesi.....	7
2.2.2.2 Karbon re-aktivasyon ünitesi	7
2.2.2.3 Elektrolitik kazanım	8
2.2.2.4 Kalsinasyon	8
2.2.2.5 Ergitme ve döküm	8
2.3 Siyanür Liçinde Metallerin Davranışı	8
2.3.1 Bakır	8
2.3.2 Demir.....	9
2.3.3 Civa	9
2.3.4 Çinko	10
2.3.5 Arsenik ve Antimuan	10
2.3.6 Nikel	10
2.3.7 Metal siyanür kompleksleri ve kararlılıkları	11
2.3.8 Altın cevherleri.....	11
3. ADSORPSİYON	13
3.1 Katı Yüzeye Adsorpsiyon.....	13
3.2 Adsorpsiyon Dengesi.....	14
3.2.1 Adsorpsiyon izotermi.....	15
3.2.2 Langmuir izotermi.....	15
3.2.3 Freundlich izotermi	16
3.2.4 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi.....	17
3.2.5 Temkin izotermi	18
3.2.6 Dubinin Radushkevich (DR) denklemi	18
3.3 Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri.....	18

3.3.1 Mekanik modeller.....	19
3.3.2 Film difüzyon modeli	19
3.3.3 Ampirik Modeller.....	21
3.3.4 k,n modeli.....	21
3.3.5 Nicol - Fleming modeli	21
3.3.6 Dixon modeli.....	22
3.4 Modellerin Karşılaştırılması	22
4. AKTİF KARBON.....	25
4.1 Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri	25
4.1.1 Karbonizasyon.....	26
4.1.2 Termal/buhar aktivasyonu	26
4.1.3 Kimyasal aktivasyon	27
4.1.4 Aktif karbonun kristal yapısı	27
4.1.5 Aktif karbonun gözenekli yapısı	28
4.1.6 Aktif karbonun kimyasal yapısı	29
4.1.7 Karbonun yüzeyindeki aktif bölgeler	30
4.1.8 Aktif karbon üzerine çözeltilerden adsorpsiyon.....	30
4.2 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri	31
4.2.1 BET yöntemi	31
4.2.2 İyot sayısı	31
4.2.3 CCl sayısı.....	31
4.3 Siyanür Liçinde Altın - Aktif Karbon Adsorpsiyon Mekanizması.....	32
4.3.1 Ca^{+2} iyonunun, $Au(CN)_2^-$ 'nin aktif karbona adsorpsiyonuna etkisi.....	35
4.4 Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler	36
4.4.1 Karıştırma hızı.....	36
4.4.2 Adsorpsiyon mekanizması	36
4.4.3 pH'ın etkisi	37
4.4.4 İyonik şiddet.....	37
4.4.5 Sıcaklığın Etkisi	37
4.4.6 Serbest siyanür konsantrasyonunun etkisi.....	38
4.4.7 Karbon tane boyutu	38
4.4.8 Katı oranının etkisi	38
4.4.9 Çözeltideki çeşitli metallerin etkisi	38
4.5 Adsorplanmış Au'nun desorpsiyonu (Sıyırma).....	41
4.5.1 Atmosferik Zadra prosesi	41
4.5.2 Basınçlı Zadra prosesi	42
4.5.3 AARL prosesi.....	42
4.5.4 Alkollü sıyırma.....	43
4.5.5 Mikron sıyırma	44
4.6 Kullanılmış Aktif Karbonun Yeniden Aktivasyonu	44
5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
5.1 Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonun Özellikleri	48
5.2 Yöntem ve Techizat.....	48
5.3 Adsorpsiyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi	50
5.3.1 Au konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	50
5.3.2 Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	52
5.3.3 Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	54
5.3.4 Cu Konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.....	57
5.3.5 Ag, Cu ve Ni'in Au adsorpsiyonuna birlikte etkisi	60
5.4 Yüklü Aktif Karbonların SEM / EDS Analizleri.....	64

5.5 Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunun Mekanizmasının Belirlenmesi	68
6. ADSORPSİYON MODELLEME ÇALIŞMALARI	71
6.1 Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması	71
6.2 Adsorpsiyon Modelleme Çalışmaları	72
6.2.1 k-n kinetik modelinin Au adsorpsiyon kinetiğine uygulanması.....	72
6.2.2 Film difüzyon kinetik modelinin uygulanması	75
6.2.2.1 Lineer izotermli film difüzyon kinetik modeli (Nicol Fleming Modeli)	76
6.2.2.2 Freundlich izotermli film difüzyon kinetik modeli (Johns Modeli) ..	77
6.2.2.3 Langmuir izotermli film difüzyon kinetik modeli.....	79
6.2.3 Dixon modeli.....	81
6.3 Çözeltideki metallerin altın adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi	84
6.3.1 Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi.....	84
6.3.2 Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi.....	86
6.3.3 Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi.....	89
6.3.4 Değişik metallerin karşılaştırmalı etkisinin modellenmesi	92
7. SONUÇLAR	95
KAYNAKLAR	97
ÖZGEÇMİŞ.....	101

KISALTMALAR

PPM	: Parts Per Million
NM	: Nanometre
Å	: Angstrom
°C	: Santigrat

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 4.1 : Basınçlı Zadra Prosesinin aşamaları	42
Çizelge 4.2 : AARL sıyırma prosesinin aşamaları	43
Çizelge 5.1 : Adsorpsiyon testlerinde çözeltideki seçilen metal konsantrasyonları ..	48
Çizelge 5.2 : Au konsantrasyonunun altının aktif karbona adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları	51
Çizelge 5.3 : Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisine ait deneylerin sonuçları	52
Çizelge 5.4 : Ag konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları	53
Çizelge 5.5 : Ag konsantrasyonunun Ag adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları	53
Çizelge 5.6 : Ag konsantrasyonunun aktif karbona Ag yüklenmesine etkisi	54
Çizelge 5.7 : Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi	55
Çizelge 5.8 : Ni konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisi	55
Çizelge 5.9 : Ni konsantrasyonunun çözeltideki Ni konsantrasyon değişimine etkisi	55
Çizelge 5.10 : Ni konsantrasyonunun aktif karbona Ni yüklenmesine etkisi	56
Çizelge 5.11 : Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi	57
Çizelge 5.12 : Cu konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisi	57
Çizelge 5.13 : Cu konsantrasyonunun çözeltideki Cu konsantrasyon değişimine etkisi	58
Çizelge 5.14 : Cu konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisi	58
Çizelge 5.15 : Farklı Ag, Ni ve Cu konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisi	60
Çizelge 5.16 : Ag, Ni ve Cu birlikte bulunduğu ortamlarda çözeltide kalan Au konsantrasyonları	60
Çizelge 5.17 : Ag, Ni ve Cu birlikte bulunduğu ortamlarda metal konsantrasyonlarına bağlı olarak çözeltide kalan Ag, Ni ve Cu konsantrasyonları	61
Çizelge 5.18 : 10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltiden adsorplanan karbonun EDS analizi metal oranları	65
Çizelge 5.19 : Au: 10 ppm ve Ag, Ni : 200 ppm Cu: 300 ppm içeren çözeltiden adsorplanan karbonun SEM/EDS analizi	67
Çizelge 5.20 : 3 °C'de Au adsorpsiyonuna göre oluşan adsorpsiyon kinetiği modeli sonuçları	69
Çizelge 5.21 : 20 °C'de Au adsorpsiyonuna göre oluşan adsorpsiyon kinetiği modeli sonuçları	69

Çizelge 5.22 : 40 °C’de Au adsorpsiyonuna göre oluşan adsorpsiyon kinetiği modeli sonuçları	69
Çizelge 5.23 : Arrhenius denklemi parametreleri	70
Çizelge 6.1 : Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri.....	72
Çizelge 6.2 : 5 ppm Au konsantrasyonu için k,n model parametreleri.....	73
Çizelge 6.3 : 10 ppm Au konsantrasyonu için k,n model parametreleri.....	73
Çizelge 6.4 : 15 ppm Au konsantrasyonu için k,n model parametreleri.....	73
Çizelge 6.5 : 5 ppm Au konsantrasyonu için Nicol-Flemming modeli parametreleri.....	76
Çizelge 6.6 : 10 ppm Au konsantrasyonu için Nicol-Flemming modeli parametreleri	76
Çizelge 6.7 : 15 ppm Au konsantrasyonu için Nicol-Flemming modeli parametreleri.....	77
Çizelge 6.8 : 5 ppm Au konsantrasyonu için Johns modeli parametreleri	78
Çizelge 6.9 : 10 ppm Au konsantrasyonu için Johns modeli parametreleri	78
Çizelge 6.10 : 15 ppm Au konsantrasyonu için Johns modeli parametreleri	78
Çizelge 6.11 : 5 ppm Au konsantrasyonu için Langmuir İzotermli Film Difüzyon modeli parametreleri	80
Çizelge 6.12 : 10 ppm Au konsantrasyonu için Langmuir İzotermli Film Difüzyon modeli parametreleri	80
Çizelge 6.13 : 15 ppm Au konsantrasyonu için Langmuir İzotermli Film Difüzyon modeli parametreleri	80
Çizelge 6.14 : 5 ppm Au konsantrasyonu için Dixon modeli parametreleri.....	82
Çizelge 6.15 : 10 ppm Au konsantrasyonu için Dixon modeli parametreleri.....	82
Çizelge 6.16 : 15 ppm Au konsantrasyonu için Dixon modeli parametreleri.....	82
Çizelge 6.17 : Adsorpsiyon kinetiği modellerinin Au adsorpsiyonu için bulunan korelasyon katsayıları (R^2) değerleri.....	83
Çizelge 6.18 : 20 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	84
Çizelge 6.19 : 50 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	84
Çizelge 6.20 : 100 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	85
Çizelge 6.21 : 200 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	85
Çizelge 6.22 : 40 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	87
Çizelge 6.23 : 80 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	87
Çizelge 6.24 : 160 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	87
Çizelge 6.25 : 250 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	88
Çizelge 6.26 : 90 ppm Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.....	89
Çizelge 6.27 : 180 ppm Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.....	90
Çizelge 6.28 : 300 ppm Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.....	90
Çizelge 6.29 : Ag,Ni:50ppm, Cu:70ppmkonsantrasyonlarında metallerin birlikte etkilerinin model parametreleri.....	92
Çizelge 6.30 : Ag,Ni:100ppm, Cu:150ppmkonsantrasyonlarında metallerin birlikte etkilerinin model parametreleri.....	93
Çizelge 6.31 : Ag,Ni:200ppm, Cu:300ppmkonsantrasyonlarında metallerin birlikte etkilerinin model parametreleri.....	93

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 5.1 : Değişik Au konsantrasyonlarında, Altın adsorpsiyon veriminin süreye göre değişimi.....	51
Şekil 5.2 : Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi	52
Şekil 5.3 : Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	56
Şekil 5.4 : Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi	58
Şekil 5.6 : Ag, Ni ve Cu'nun karbona yüklenme konsantrasyonlarının çözeltideki metal konsantrasyonuna göre değişimi	59
Şekil 5.7 : Farklı metal konsantrasyonlarında Au adsorpsiyon veriminin süreye göre değişimi.....	62
Şekil 5.8 : Metallerin tek tek ve 50 ppm Ag,Ni ve 70 ppm Cu'nun birlikte kullanıldığı metal konsantrasyonlarında Au adsorpsiyon veriminin etkileri.....	62
Şekil 5.9: Metallerin tek tek ve 100 ppm Ag,Ni ve 150 ppm Cu'nun birlikte Au adsorpsiyon verimine etkileri.....	63
Şekil 5.10 : Metallerin tek tek ve 200 ppm Ag,Ni ve 300 ppm Cu'nun birlikte Au adsorpsiyon verimine etkileri	63
Şekil 5.11 : 10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltide adsorplanankarbonun görüntüsü.....	65
Şekil 5.12 : 10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltide adsorplanan karbonun EDS analizi.....	65
Şekil 5.13 : Au: 10 ppm ve Ag,Ni : 200 ppm Cu: 300 ppm içeren çözeltiden adsorplanan karbonun SEM/EDS analizi	66
Şekil 5.14 : Au: 10 ppm ve Ag,Ni : 200 ppm Cu: 300 ppm içeren çözeltiden adsorplanan karbonun SEM/EDS analizi.....	67
Şekil 5.15 : 3, 20 ve 40 °C'de Au adsorpsiyonuna göre oluşturulan adsorpsiyon kinetiği grafiği ve eşitlikleri	70
Şekil 5.16 : Arrhenius eğrisi ve eşitliği.....	70
Şekil 6.1 : Au adsorpsiyonunda izoterm modellerinin karşılaştırılması.....	71
Şekil 6.2 : Au adsorpsiyonunda k, n modelinin uygulama grafikleri	74
Şekil 6.3 : n değerinin çözeltideki Au başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi....	74
Şekil 6.4 : k değerinin çözeltideki Au başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi....	75
Şekil 6.5 : Au adsorpsiyonunda Nicol-Flemming modelinin uygulama grafikleri ...	77
Şekil 6.6 : Au adsorpsiyonunda Johns modelinin uygulama grafikleri	79
Şekil 6.7 : Au adsorpsiyonunda Langmuir İzotermine dayalı Film Difüzyon modelinin uygulama grafikleri.....	81
Şekil 6.8 : Au adsorpsiyonunda Dixon modelinin uygulama grafikleri	83
Şekil 6.9 : Farklı Ag konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisinin model eğrileri	85
Şekil 6.10 : Au adsorpsiyon modeli k değerinin Ag konsantrasyonuyla değişimi....	86
Şekil 6.11 : Au adsorpsiyon modeli n değerinin Ag konsantrasyonuyla değişimi....	86
Şekil 6.12 : Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin model eğrileri.....	88

Şekil 6.13 :	Au adsorpsiyon modeli k değerinin Ni konsantrasyonu ile değişimi	88
Şekil 6.14 :	Au adsorpsiyon modeli n değerinin Ni konsantrasyonu ile değişimi	89
Şekil 6.15 :	Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin model eğrileri	90
Şekil 6.16 :	Au adsorpsiyon modeli k değerinin Cu konsantrasyonu ile değişimi	91
Şekil 6.17 :	Au adsorpsiyon modeli n değerinin Cu konsantrasyonu ile değişimi	91
Şekil 6.18 :	Metallerin Au adsorpsiyonuna birlikte etkilerinin modellenmesi	92

SIYANÜR LİÇİNDE ALTININ AKTİF KARBONA ADSORPSİYONUNDA ÇEŞİTLİ METALLERİN ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

ÖZET

Cevherlerden altının kazanılmasında dünyada en çok kullanılan yöntem siyanür liçi yöntemidir. Siyanür ile çözündürülen altının çözeltiden geri kazanılmasında aktif karbon üzerine adsorpsiyon prosesi de dünyada genel kabul görmüştür ve bu yöntem bir çok siyanür liçi tesisinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Altının siyanür ile liç edilmesi sırasında cevherlerde bulunan Ag, Ni, Cu gibi diğer metaller de siyanürle reaksiyona girip altın ile birlikte çözeltiliye geçmektedir. Bu çözünmüş haldeki metaller az ya da çok karbona adsorbe olduklarından, altının çözeltiden karbon adsorpsiyonu ile kazanımında engel oluşturabilmektedir. Doktora tezi niteliğindeki bu çalışmada çözeltideki Ag, Ni ve Cu'nun altın adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir.

Deneysel çalışmalar, altın ile birlikte diğer metallerin değişik konsantrasyonlarda bulunduğu siyanürlü sentetik çözeltiler ile gerçekleştirilmiştir. Ag, Ni ve Cu'nun altın adsorpsiyonuna etkileri bu çalışmalar sonucunda belirlenmiştir. Buna göre, metallerin altın adsorpsiyonuna etkileri çoktan aza Ag, Ni, Cu olarak sıralanabilmektedir. Metallerin aktif karbona adsorplanma eğilimleri de aynı sıraya göre olmaktadır.

Yükü karbonların SEM/EDS analizlerinde, Au, Ag ve Ca iyonlarının kümeler şeklinde adsorpsiyonu gözlenmektedir. Deneysel veriler Freundlich ve Langmuir izotermine göre modellendiğinde altın adsorpsiyonunun Freundlich izotermine uygun olduğu ve bu durumun aynı şekilde fiziksel adsorpsiyona işaret ettiği sonucuna varılmaktadır. Ayrıca, değişik sıcaklıklarda yapılan çalışmalar ile altın adsorpsiyonu için bulunan aktivasyon enerjisi $E_a = 8,86$ kJ/mol olarak adsorpsiyon mekanizmasının fiziksel olduğunu teyit etmektedir.

Altın adsorpsiyonu kapsamında deneysel çalışmalardan elde edilen veriler, k-n, Dixon, Nicol-Fleming, Langmuir izotermli film difüzyon ve freundlich izotermli film difüzyon (Johns) adsorpsiyon kinetiği yöntemleri kullanılarak modellenmiştir. Modelleme sonucunda, deneysel verilere en iyi uyan yöntem k-n ve Dixon metotları olmuştur. Ag, Ni ve Cu'nun Au adsorpsiyonuna etkisi ile ilgili tüm deneysel sonuçlar k,n yöntemine göre modellenmiştir. Bulunan k ve n parametreleri, bu metalleri değişik oranlarda içeren altın cevherlerinin işleneceği siyanür liçi adsorpsiyon ünitesinin planlanmasında yararlı olacaktır.

THE EFFECTS OF OTHER METALS TO THE ADSORPTION OF GOLD ONTO ACTIVATED CARBON DURING CYANIDE LEACHING

SUMMARY

The cyanide leaching of gold ores have been accepted as the most common method for the recovery of gold in the world. After dissolving the gold from ore by cyanide, it is recovered from the solution by adsorption on to granular activated charcoal.

Metals, which are present in gold ore, are also dissolved by cyanide to some extent depending on the minerals type. The dissolved metals such as Ag, Ni, Cu, etc., forms metal-cyanide complexes in the solution and are adsorbed more or less onto the activated carbon together with the gold-cyanide complex. The competitive adsorption of gold and the other metals onto activated carbon occurs. This results in decreased gold adsorption rate onto activated carbon while the competing metal is adsorbed together with gold onto activated carbon. More the affinity to adsorb onto activated carbon, the metal-cyanide more tends to prevent gold adsorption. The experimental study was performed for adsorption of Ag, Ni and Cu-cyanides competing with Au-cyanide. Different concentrations of Ag, Ni and Cu-cyanides were tested. NaCN is set to 200 ppm and pH is controlled at as 10,5-11 to prevent the hydrolysis of CN ions to HCN. Most of the cyanide leaching plants operates at these solution NaCN concentrations and pH values. The investigation of effect of the metals to gold adsorption, were performed by adding the metals separately and all together in the adsorption solution.

The adsorption solution for the experiments were performed by adding CaCl_2 , to supply the ionic strength; boric acid to prevent the pH between 10,5 and 11; and NaOH to arrange the pH upto 11. NaCN is added to the solution to obtain 200 ppm NaCN as it is generally used in the gold cyanide leaching plants. To obtain the other metal-cyanide species, the inorganic salts of Ag, Ni and Cu used. Prepared adsorption solutions were mixed with activated granular carbon to obtain 0,6 grams carbon / solution. The solutions with activated carbon placed in 2,5 liter bottles and bottles were placed to the rolls. Bottle rolling were performed for 48 hours by taking solutions at 1-3-5-7-22-30 and 48 hours. The gold and other metal analysis from these solutions were performed. The SEM/EDS observations and analysis were performed on the final loaded carbons.

Primarily, different Au ratios were investigated as 5, 10, 15 ppm Au concentrations. Following these tests, Ag, Ni, and Cu were tried with 10 ppm Au. 20, 50, 100 and 200 ppm Ag, 40, 80, 160 and 250 ppm Ni, 90, 180 and 300 ppm Cu bearing solutions were processed separately together with 10 ppm Au in solution. Besides, 50 ppm Ag, 40 ppm Ni, 70 ppm Cu altogether; 100 ppm Ag, 100 ppm Ni, 150 ppm Cu altogether and 200 ppm Ag, 200 ppm Ni, 300 ppm Cu were processed with 10 ppm Au as three sets of tests representing the investigations when the metals present together.

As the results of the adsorption experiments, it is found that the most powerful effect on the adsorption of gold onto activated carbon, comes from Ag. Existence of silver in the solution, even as low as 20 ppm, diminishes dramatically the adsorption of gold. Silver competes with gold to adsorb the activated carbon. Up to 200 ppm, silver decreases the gold adsorption to a degree that the carbon adsorption recovery process for gold, would not be feasible when the solution contains as much as 200 ppm Ag. Secondly, the Ni has an effect on adsorption of gold but not as strong as of the silver. Thus, nickel adsorption affinity is not as strong as of silver. The effect of copper-cyanide is negligible on adsorption of gold. At the NaCN concentrations as 200 ppm and high pH values as 10,5-11, the reduced adsorption affinity bearing $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, and $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ complexes occur rather than $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ complex which has high adsorption affinity as high as nearly the same as gold-cyanide. Thus, the metals are able to be ordered from stronger to weaker effective to the gold adsorption as Ag, Ni and Cu.

After, separate tests as Au-Ag, Au,Ni and Au,Cu, the experiments by all mixed metals as Au-Ag-Ni-Cu. Results of all metal bearing tests indicate, the metals prevent adsorption from themselves with the gold. For example, silver reduces the Ni and Cu adsorption also.

SEM/EDS analysis of the loaded carbons performed. By the SEM photos, large clusters of adsorbed silver clusters were observed on the carbon structure, while some of the adsorbed gold clusters were realised because the gold concentration of the solution is much more decreased than of silver. However, no adsorbed Ni and Cu structures were observed. The SEM photos confirm the experimental results that Au and Ag were adsorbed strongly and much amounts to the activated carbon while Ni and Cu adsorptions are poor. At the SEM photos, also Ca ions are observed with gold bearing adsorbed structures that this event confirms the literature that gold is adsorbed as $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ complex onto activated carbon.

Besides, the study is conducted to determine if the adsorption of gold-cyanide is physical or chemical. For this aim, activation energy of the gold-cyanide adsorption is found by processing these tests at different temperatures as 3 °C, 20 °C, 40 °C. As results, the activation energy of the gold-cyanide adsorption phenomenon is found as $E_a = 8,86 \text{ kJ/mol}$ indicating physical adsorption that activation energy below 20 kJ/mol represents physical reaction.

The solution adsorption isotherms, Freundlich and Langmuir isotherms, applied on the adsorption results of different gold solution concentrations as 5, 10 and 15 ppm. Graphs obtained for two isotherms according to the isotherm equations. So according to the R^2 values of the graphs the most appropriate isotherm for gold-cyanide adsorption is determined as Freundlich. Freundlich isotherm explains the multilayer adsorption from solution to the solid surface indicating the physical adsorption, while Langmuir explains the monolayer adsorption indicating the chemical adsorption. These results also confirm the activation energy test results that indicate the physical adsorption. Also according to the studies in the literature the best fit isotherm is Freundlich for gold adsorption, confirming our results.

The results from the adsorption tests were modelled. The adsorption models can be ordered as k-n, Nicol-Flemin, Dixon, Film-Diffusion with Freundlich isotherm (Johns) and Film Diffusion with Langmuir model. The k,n and Dixon models are found as the best fit for the results of the 5, 10 and 15 ppm Au solution bearing tests. The k-n model is selected for the tests including Ag, Ni and Cu with 10 ppm Au in

solution. In conclusion the k-n model fits well on these test results also. k and n model parameters were determined and the effects of the Ag, Ni and Cu on the changing of these parameters were investigated. The changing of k and n values by the different concentrations of Ag, Ni and Cu were formulated. After laboratory adsorption tests, these model parameters are used to design the adsorption units of the gold cyanide leaching plants. For example, number of adsorption tanks, the residence time of the carbon in each tank and the appropriate amounts of carbon in each tank can be determined by these model parameters.

For gold ores including different amounts of cyanide dissolvable Ag, Ni and Cu, the data obtained by this study, could give the idea for designing the adsorption unit of the cyanide leaching plant.

1. GİRİŞ

Cevherlerden altının kazanılmasında en çok kullanılan yöntem, siyanür liçi yöntemidir. Bu proste cevherdeki altın, siyanür ile çözelteye alındıktan sonra ya çinko tozu ile çöktürme ya da aktif karbon adsorpsiyonu ile saflaştırma ve takiben elektroliz ile çözeltiden kazanılmaktadır.

Altının aktif karbona adsorpsiyonu özellikle son yıllarda endüstride geniş kullanım alanı bulmuştur. Çözeltideki altını zenginleştirmede kullanılan bu yöntem endüstride başarıyla uygulanmaktadır. Cevherdeki altın, siyanür ile çözelteye geçerken, altının yanı sıra birçok element de çözünmektedir. Özellikle siyanür çözeltisindeki çeşitli metal iyonları altının aktif karbona adsorpsiyonunu da etkilemektedir.

Literatürde, siyanürlü ortamda metallerin tek tek ve birlikte değişik konsantrasyonlardaki etkileri ve bu etkilerin modellenmesi konusunda detaylı çalışmaya rastlanılmamıştır. Bu tez çalışması, diğer metallerin altın adsorpsiyonuna etkilerinin belirlenmesi ve modellenmesi konusunda literatürdeki boşluğu doldurmak adına önem arz etmektedir.

Tez çalışması kapsamında, altın içeren cevherlerde sıklıkla bulunan ve siyanür liçinde altın ile birlikte metal-siyanür kompleksleri halinde çözünen metallerin altının aktif karbona adsorpsiyonuna ayrı ayrı ve birlikte etkilerinin araştırılması ve sonuçların modellenmesi amaç edinilmiştir.

Tez çalışması, siyanür liçi konusunda genel bilgi, adsorpsiyon, aktif karbonun yapısal özellikleri ve adsorpsiyon proseslerindeki önemi, deneysel çalışmalar, modelleme çalışmaları ve sonuç bölümlerinden oluşmaktadır.

2. SIYANÜR LİÇİ İLE ALTIN ÜRETİMİ

Siyanür, CN^- kimyasal formülünde olup bir nitrojen ve bir karbon atomunun birleşmesiyle oluşmaktadır. Suda hidrolize olarak (2.1) reaksiyonuna göre gaz halindeki hidrosiyanik asite (HCN) dönüşebilir [1].



Bu reaksiyonun yönü pH' a bağlı olarak değişmektedir. pH, 9,3'de çözeltide eşit miktarda HCN ve CN^- bulunurken pH<9,3'de HCN daha fazla pH>9,3'de CN^- daha fazla oluşmaktadır. HCN gazının metaller üzerinde bir çözücü etkisi olmaması, toksik olduğundan ve çözeltiden havaya karışıp solunması durumunda sağlığa zararlı olması sebebiyle siyanür liçi tesislerinde oluşması istenmemektedir. Bu amaçla, Siyanür liçi tanklarında pH, kireç ilavesiyle 10,5'in üzerinde tutulmaktadır.

Siyanür liçi tesislerinde siyanür, NaCN, KCN ve $Ca(CN)_2$ tuzları şeklinde kullanılabilmekte ve genellikle NaCN tercih edilmektedir.

Altın cevherlerinden hidrometalurjik altın üretimi dünyada siyanür liçi prosesleri ile gerçekleştirilmektedir. Siyanür, Au ekstraksiyonu için ilk olarak Witwaterstrand altın madenlerinde 1890'larda kullanılmaya başlanmıştır [2]. Siyanür, altını (2.2) reaksiyonuna göre çözündürmektedir:



Altın cevherleri, bakır, gümüş ve nikel gibi, metal minerallerini de içermekte ve bu mineralleri oluşturan metaller siyanürle az ya da çok reaksiyona girerek altınla birlikte çözeltiye geçmektedir.

2.1 Siyanür Liçi Yöntemleri

Cevherin altın içeriğine göre uygulanacak siyanür liçi yöntemi belirlenmektedir. Yığın liçi ve tank liçi olmak üzere iki ana yöntem uygulanmaktadır [1,2,3].

2.1.1 Yığın liçi

Genellikle cevher, günün ekonomik koşullarına bağlı olarak yaklaşık 2 g/t'un altında altın içeriyorsa yığın liçi düşünülebilmektedir. Yığın liçi yönteminde cevher iri boyutta kırılmakta; tesislerin en maliyetli aşaması olan öğütme işlemi uygulanmamaktadır. Bu nedenle, altın tanelerinin yeterince serbestleşmemesi nedeniyle çözünme verimi tank içi yöntemle göre daha düşük kalmakta, ancak, öğütme maliyetinin olmamasından büyük tasarruf sağlanmaktadır.

Cevher değişik olarak 25 mm - 6,3 mm arasında belirlenen boyutun altına kırılıp meyilli açık arazide geçirimsiz jeomembranlar üzerine serilerek yığınlar oluşturulmakta, bu yığınların üzerine pH 10,5'da siyanür çözeltisi verilmektedir. Siyanür çözeltisi yığının alt kısımlarına süzülürken altın çözeltiye geçmektedir. Yığının alt kısmına süzülen altın yüklü çözelti havuzda toplanmaktadır. Bu yüklü çözeltiden altın, karbon üzerine adsorpsiyon yöntemi ile kazanılabilmektedir [1, 4].

Yığın liçinde karbon üzerine adsorpsiyon işlemine "Kolonda Karbon – Carbon in Column- CIC" adı verilmektedir. Bu şekilde, belli sayıda sıralı adsorpsiyon tankına ilk tanktan verilen yüklü çözelti sırasıyla son tanka taşarak geçecek şekilde ilerletilmekte, aktif karbon ise son tanktan verilmekte ve ilk tanka doğru ilerletilmektedir. Bu şekilde ters akımlı olarak çalışan adsorpsiyon tank sistemiyle çözeltideki altın karbona geçmektedir [4].

Bunu takiben, altın ile yüklü karbon kolona alınmakta ve burada yüksek basınç ve sıcaklık altında yüksek konsantrasyonda NaCN ve NaOH bulunan çözelti verilerek karbondaki altın sıyrılarak tekrar çözeltiye alınmaktadır. Altın bu çözeltiden elektroliz ile kazanılmakta; sonrasında ergitme işlemiyle külçeler halinde dökülerek elde edilmektedir [4].

Ülkemizdeki faaliyeti devam eden Uşak Kışladağ altın madeni yığın liçi yöntemine örnek olarak verilebilmektedir. Kışladağ tesisinde, liç sonrası CIC ve sonrasında Zadra sıyırma prosesi uygulanmaktadır.

Altın kazanım veriminin %80 civarında olması yığın liçi yöntemi için kabul edilebilir sınırlar içindedir.

2.1.2 Tank liçi

Tank liçi proseslerinde, altın cevheri kırma ve öğütme işlemleri ile ufalanarak cevher içindeki ince altın partiküllerinin serbestleşmesi ve serbest altın yüzeylerinin siyanürle temas edebilmesi sağlanmaktadır. Tesislerde genellikle çubuklu ve bilyalı değirmenler ile sulu olarak 75 mikronun altına öğütülen cevher, pülp halinde liç tanklarına verilmekte, burada siyanür ile karıştırılarak altının siyanürle reaksiyona girip çözeltiye geçmesi sağlanmaktadır. Altının liç tanklarında siyanürle reaksiyona girip çözeltiye geçmesi için çözünmüş oksijen de gerektiğinden liç tanklarında pülp içine saf oksijen ya da hava da verilmektedir. Siyanürün, $\text{HCN}_{(g)}$ 'ye dönüşümünü engellemek için ise liç tanklarında pH'ı 10,3'ün üzerinde tutacak şekilde cevhere kireç ilave edilmektedir.

Liç tanklarında genellikle %45 katı oranında tutulan pülp, siyanür ve oksijen ile karıştırılarak altının çözeltiye geçmesi sağlanmaktadır. Liç süresi genellikle 16-24 saat arasında alınması ve NaCN konsantrasyonu 100-500 ppm arasında tutulması altın liçi için uygun olmaktadır.

Tank liçinde, öğütmenin uygulanması ile cevherdeki ince altın tanelerinin büyük oranda serbestleşmesi ile %95'in üzerinde altın kazanma verimleri elde edilebilmektedir. Ancak, öğütme boyutunun küçülmesiyle, öğütme maliyetleri artacağından ekonomik olarak optimum öğütme boyutunda çalışılması uygun olmaktadır.

Refrakter özellikteki cevherlerden ince boyutta öğütülse de altın yüksek verimle kazanılmakta, bu cevherlere ön işlem uygulanması gerekmektedir. Örneğin altın çok ince boyutta ve pirit içinde kapanım halinde ise pirit mineralinin liç öncesi bozundurulması altının siyanür çözeltisi ile temas etmesi sağlanmalıdır. Bu ön işlemlere, kavurma, basınç altında oksidasyon, bakterilerle oksidasyon gibi örnekler verilebilmektedir.

Liç işlemini takiben altının çözeltilerden kazanımında aktif karbon adsorpsiyon yöntemi kullanılabilir. Aktif karbon adsorpsiyon yöntemi, tank liçinde pülpde karbon (Carbon in Pulp – CIP) ve liçte karbon (Carbon in Leach – CIL) olmak üzere iki şekilde uygulanabilmektedir.

2.1.2.1 CIP – Pülpte karbon yöntemi

Öğütme sonrası ilk liç tankına verilen pülp siyanür ve oksijenle karıştırılmakta tankların üzerinden taşma sistemiyle son liç tankına doğru ilerlemektedir. Pülp, çözündürme işleminin tamamlandığı son liç tankından da taşarak ilk adsorpsiyon tankına geçmektedir. Pülp, ilk adsorpsiyon tankından son tanka doğru taşarak ilerlemekte, karbon ise son adsorpsiyon tankından verilerek ilk tanka doğru ilerletilmektedir. Bu şekilde pülp ve karbon ters yönde ilerlemekte ve çözeltideki altın karbona adsorplanmaktadır. Geriye doğru karbon akışı tanktan tanka özel karbon pompalarıyla sağlanmaktadır. Adsorpsiyon sonunda ilk adsorpsiyon tankında biriken altın yüklü karbon, karbon pompasıyla ilk adsorpsiyon tankından sıyırma kolonuna basılmaktadır [5,6,7].

Bu aşamadan sonra daha önce ifade edilen sıyırma, karbon re-aktivasyon, kalsinasyon ve döküm işleri diğer sistemlerdeki gibi uygulanmaktadır. Son adsorpsiyon tankından çıkan altın içermeyen siyanürlü pülp ise siyanür bozundurma tankına geçmektedir. Burada, siyanür bozundurulmakta ve ağır metaller çöktürüldükten sonra pülp atık barajına gönderilmektedir. Atık barajında katı kısım çökelmekte ve üstte kalan proses suyu tekrar değirmenlere basılarak yeniden kullanılmaktadır [5,6,7].

Türkiye’de faaliyette olan Bergama Ovacık, Gümüşhane Mastra ve Eskişehir Kaymaz altın madenleri siyanür liçi tesisi bu sisteme göre işletilmektedir.

2.1.2.2 CIL – Liçte karbon yöntemi

CIL yönteminde aktif karbon, pülpe liç sırasında liç tanklarında ilave edilmektedir. Bu yöntem, preg-robbing olarak adlandırılan, organik karbon içeriği nedeniyle çözünmesinden sonra altını çözeltiden geri adsorblayan cevherlerin liçinde uygulanmaktadır. Böylece aktif karbonlu ortamdaki liç sırasında çözünen altın hemen granül aktif karbona adsorplanarak yüksek altın kazanımı elde edilmektedir [5,7].

2.2 Altının Çözeltiden Kazanımı

Çözünmüş altının liç çözeltisinden kazanımında Merrill-Crowe Prosesi olarak adlandırılan çinko ile sementasyon ya da aktif karbon adsorpsiyonu yöntemleri kullanılmaktadır.

2.2.1 Çinko tozu ile çöktürme prosesi (Merrill - Crowe prosesi)

Bu proseste, liç işlemi sonrası pülpe ilk olarak tikinerlerle katı-sıvı ayrımı uygulanmaktadır. Bunu takiben katıdan ayrılan altın içeren siyanürlü berrak çözeltiye vakum uygulanarak çözünmüş oksijen içeriği düşürülüp çinko tozu eklenmektedir. $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ bileşiği Zn ile reaksiyona girerek $\text{Au}(k)$ çinko tozu üzerine çökerken $\text{Zn}(k)$, $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ bileşiği halinde çözeltiye geçerek Au ile Zn yer değiştirmektedir. Sonuçta, çinko tozu, üzerine kaplanan Au ile birlikte filtre edilerek çözültiden ayrılmakta ve filtre keki ergitilerek altın kazanılmaktadır. Zn ise sıcak H_2SO_4 ile liç edilerek çökelekten uzaklaştırılmaktadır. Bu sistemde katı-sıvı ayrımına ihtiyaç olup berrak çözeltiye gereksinim olmaktadır [6].

2.2.2 Aktif karbon üzerine adsorpsiyon

Bu sistemde katı sıvı ayrımına gerek olmadan liç sonrası pülpe granül aktif karbon ilave edilmektedir. Altının aktif karbona adsorpsiyonu sonrasında aktif karbon pülpten elekler yardımıyla ayrılmaktadır.

Pülpten ayrılan aktif karbon sıyırma kolonuna alınmakta ve burada sıyırma işlemi uygulanarak karbondaki Au içeriği konsantre olarak tekrar çözeltiye alınmaktadır.

2.2.2.1 Sıyırma ünitesi

Liç sonunda çözeltideki altın aktif karbona adsorplanmakta, altın ile yüklenen aktif karbon sıyırma kolonuna alınarak burada kolondan yüksek konsantrasyonda NaCN ve kostik içerikli sıcak çözeltinin geçirilmesiyle altın karbondan ayrılarak 500 ppm gibi yüksek konsantrasyonlarda altın içerecek şekilde çözeltiye alınmaktadır. Bu çözeltiden altın ya elektrolizle ya da çinko tozu ile çöktürme ile kazanılmaktadır.

2.2.2.2 Karbon re-aktivasyon ünitesi

Sıyırma işlemi sonrasında boş karbon yeniden adsorpsiyon ünitesine verilmeden önce aktivasyon fırınında $750\text{ }^\circ\text{C}$ 'de aktivitesi arttırılmaktadır. Re-aktivasyon adı verilen bu sistemde karbonun gözeneklerini tıkayan ve aktif kısımları kaplayan organik safsızlıklar yüksek sıcaklıkta uçurularak ya da piroliz ile parçalanarak karbondan uzaklaştırılmaktadır. Re-aktivasyon sonunda aktif karbon su ile karıştırılıp son adsorpsiyon tankından sisteme geri beslenmektedir.

2.2.2.3 Elektrolitik kazanım

Sıyırma sonucu elde edilen yüksek konsantrasyonda, yaklaşık 500 ppm Au içeren sıyırma çözeltisi sonraki aşama olarak elektrolize gönderilmektedir. Altın, elektroliz hücrelerinde (2.3) ve (2.4) reaksiyonlarına göre çelik yünü katotta toplanmaktadır[8].



Elektrolizde 3,5 V gerilim ve 30-50 amper arasında akım uygun olmaktadır [8].

2.2.2.4 Kalsinasyon

Elektroliz sonunda, çelik yünü katot, üzerinde toplanan altın gümüş ve diğer baz metaller ile birlikte kalsinasyon fırınında 750°C’de kalsine edilmektedir. Kalsinasyon, çelik yünü, ve Cu gibi baz metalleri oksitleyerek ergitme sırasında bu metallerin cürufa geçerek altından ayrılmasının kolaylaştırılması amacıyla gerçekleştirilmektedir. Bu metallerin oksitlenmesiyle ergitmede kullanılan cüruf yapıcı reaktiflerin miktarı azaltılabilmektedir [8].

2.2.2.5 Ergitme ve döküm

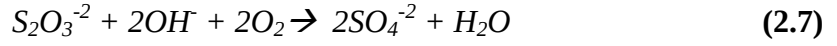
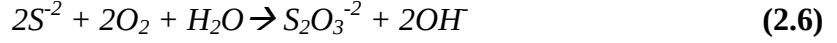
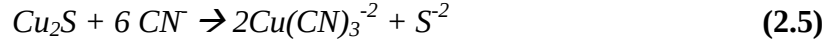
Altın içeren malzeme, kalsinasyon sonrası cüruf yapıcı reaktifler ile karıştırılarak potada 1250 °C’de ergitilmektedir. Ergitme sırasında potada, baz metal oksitler cürufa geçerek üstte toplanmakta, altın ve gümüş ise cürufun altında ergimiş halde bulunmaktadır. Cüruf tabakası üstten alınarak geriye kalan sıvı haldeki altın-gümüş karışımı kalıplara dökülmektedir. Bu şekilde altın-gümüş karışımından oluşan külçe “dore” olarak adlandırılmakta ve >%95 oranında değerli metal içermektedir. Bu haliyle satılabilen dore, rafineriye gönderilerek, burada >%99,6 Au içerecek şekilde saflaştırılmaktadır [8].

2.3 Siyanür Liçinde Metallerin Davranışı

2.3.1 Bakır

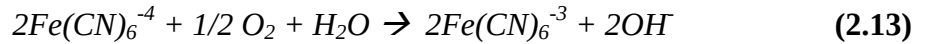
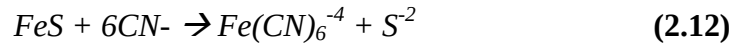
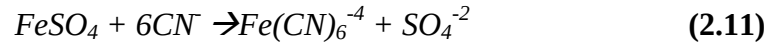
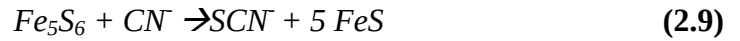
Kalkopirit dışındaki oksitli ve sülfürlü bakır mineralleri, kalkozin, küprit, malakit, azurit, siyanür ile çözünebilmektedir. Bakır, siyanürle $Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{-2}$ ve $Cu(CN)_4^{-3}$ bileşiklerini oluşturarak siyanür ve oksijen tüketimine neden olmaktadır.

Siyanür ile en kolay reaksiyona giren kalkosin (Cu_2S) minerali (2.5), (2.6), (2.7), (2.8) reaksiyonlarını vermektedir [9]:



2.3.2 Demir

Demirin oksitli mineralleri siyanür ile reaksiyona girmemekte, sülfürlülerde ise pirotit (Fe_5S_6) siyanürle çözünerek kararlı demir siyanür kompleksleri oluşmaktadır. Sülfürlü minerallerden pirit (FeS_2) ise siyanürle önemsiz derecede çözünmektedir. Pirotit (2.9), (2.10), (2.11), (2.12), (2.13) reaksiyonlarına göre siyanürle birlikte oksijen de tüketerek çözünmektedir [9].



Siyanür liçi öncesi, pülpün ön havalandırmaya tabi tutulmasıyla, yüzeyinin oksitlenmesi sonucu pirotitin siyanürle reaksiyonu engellenebilmekte ve böylece siyanür tüketimi azaltılabilmektedir.

2.3.3 Civa

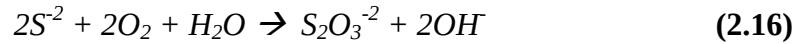
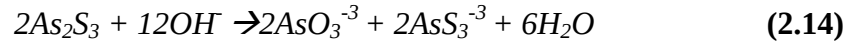
Civa içeren altın cevherlerine çok sık rastlanılmamakta, ancak civa mevcut olduğunda ise siyanürle az miktarda reaksiyona girerek kararlı $\text{Hg}(\text{CN})_4^{-2}$ bileşiğini oluşturmaktadır. Civa, altın ile birlikte hareket ederek karbona adsorbe olmakta, sıyırma işleminden geçmekte ve ancak ergitme işleminde altından ayrılabilir. Civa, altın ile birlikte hareket ederek karbona adsorbe olmakta, sıyırma işleminden geçmekte ve ancak ergitme işleminde altından ayrılabilir.

2.3.4 Çinko

Çoğu çinko minerali ve özellikle de sülfürlü altın cevherlerinde fazla miktarda bulunan sfalerit (ZnS), siyanürle reaksiyona girerek zayıf $Zn(CN)_4^{-2}$ bileşiğini oluşturmaktadır [9].

2.3.5 Arsenik ve Antimuan

Arsenik ve antimuan, altın cevherlerinde, arsenopirit (FeAsS), realgar (As_2S_2), orpiment (As_2S_3) ve stibnit (Sb_2S_3) mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Altın cevherlerinde en çok arsenopirit bulunmakla birlikte en reaktifleri realgar ve orpimenttir. Orpiment (2.14), (2.15), (2.16), (2.17), (2.18), (2.19) reaksiyonlarına girerek oksijen ve siyanür tüketmektedir.



Tiyoarsenit (AsS_3^{-3}), tiyoantimonit (SbS_3^{-3}) ve tiyoantimonat (SbS_4^{-3}) gibi oksidasyon ürünleri altın yüzeyini kaplayarak altının çözünmesini yavaşlatmakta hatta durdurabilmektedir. Bu etki, liç öncesi ön havalandırma uygulanarak hafifletilebilmektedir [9].

2.3.6 Nikel

Altın cevherleri bazen yüksek oranda nikel içerebilmekte ve nikel, siyanür liçi sırasında az miktarda çözeltiye geçebilmektedir. Nikel, siyanür ile kuvvetli $Ni(CN)_4^{-2}$ bileşiğini oluşturmaktadır. Nikel, adsorpsiyonda belli oranda karbona geçmekte, döküm ünitesine kadar gelebilmektedir. Ergime sıcaklığı altınınkinden yüksek olduğundan döküm aşamasında sorun oluşturabilmektedir [9].

2.3.7 Metal siyanür kompleksleri ve kararlılıkları

Altın cevherlerinde bulunan çeşitli metaller metal-siyanür bileşikleri halinde çözeltilmeye geçmektedir. Metal-siyanür bileşikleri ve kararlılık değerleri Çizelge 3.4'deki gibi verilebilmektedir [6].

Çizelge 2.1 : Metal-siyanür bileşiklerinin kararlılık değerleri.

metal siyanür	log K
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	39,00
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	20,38
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	24,03
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$	28,65
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$	30,35
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$	30,13
$\text{Zn}(\text{CN})_3^-$	16,05
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{-2}$	18,29
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	45,61
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$	52,63

Çizelge 2.1'e göre, en kuvvetli siyanür bileşiklerini $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ ve $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}$ oluşturmakta, Cd ve Zn-siyanür bileşikleri zayıf bileşikler halinde oluşmaktadır. Buna göre, Cu, Zn, Cd ve Ag siyanür bileşikleri zayıf asitte (pH:4) ayrışabilir (WAD) kompleksler olarak sınıflandırılmaktadır. Fe-siyanür bileşikleri ise kuvvetli asitte ayrışabilir (SAD) olarak gruplandırılabilir [6].

2.3.8 Altın cevherleri

Serbest nabit altın içeren damar tipi cevherlerde, Au, göreceli olarak iri tanecikler şeklinde bulunmaktadır. Bu cevherde sülfürlü mineral içerikleri azdır. Ayrıca, arenik, antimon, talk, kil, ve karbon içermemektedirler. Bu tür cevherlere gravite ile zenginleştirme ve siyanür liçi işlemleri uygulanabilmektedir [55].

İnce taneli serbest nabit altın cevherlerinde altın tanecikleri birkaç mikron ve mikrondan küçük boyutlardadır. Doğada, karbonatlı silttaşı tabakalarında bulunurlar. Bu oluşumlarda sülfürlü mineraller, nadiren bulunmaktadır. Bulunanlar arasında, galen, pirit, sfalerit, kalkopirit, stibnit, zinober, orpiment ve realgar sayılabilmektedir. Bu tür cevherler için, siyanür liçinde Au kazanma verimini arttırmak için ince öğütme işlemi uygulanabilmektedir [10].

Pirit, markasit, pirotin ve arsenopirit içeren altın cevherlerinde, altın, serbest ya da sülfürlü mineraller içinde, çok ince taneler halinde, dağılmış olarak bulunmaktadır. Pirit, dünyada pek çok altın yatağında görülebilmektedir. Ayrıca, arsenopirit ve diğer arsenik minerallerini içeren yataklar da tek başına bir grup oluşturmaktadırlar. Bu tip cevherlerde, altın taneciklerinin siyanür liçinde siyanür ile temasını sağlayabilmek için altının içinde bulunduğu sülfürlü mineraller, kavurma, basınçlı oksijen liçi, ultra ince öğütme yöntemlerinden biri ile parçalanarak altın erbestleştirilmelidir [10].

Bakır mineralleri ile birlikte bulunan altın cevherlerinde, altın, kalkopirite bağlı olarak genelde bakırın rafinasyonu sırasında oluşan anot çamularından kazanılmaktadır [10].

Altın tellürler, nabit altından sonra, en önemli altın mineralleridir. Bunların, kalaverit ve krennerit %40, silvanit ve petzit, %25 altın içerirler. Bu tip cevherler, aynı zamanda, pirit de içerebilmektedir. Bu cevherlerden pirit ve tellüridler flotasyon ile aynı konsantride toplanabilmektedir [10].

Karbon içeren altın cevherleri, bünyelerinde bulunan grafit, aktif karbon gibiyapılar ile siyanür liçinde çözünmüş olan Au-siyanür bileşimini, geri adsorplamaktadırlar. Bu nedenle, bu karbonlu yapıların klorlama ya da gaz yağı ile yüzeyinin pasifleştirilmesi gerekmektedir [10].

3. ADSORPSİYON

3.1 Katı Yüzeye Adsorpsiyon

Katıyı bir arada tutan kuvvetler, iyon, atom, ya da moleküllerin çevresinde bir kuvvet alanı oluşturmakta ve bu kuvvet alanı katı yüzeyinde sınırlanmamakta; yüzeyden belli bir uzaklığa kadar boşluğa taşmaktadır. Katı yüzeyindeki, doygunluğa ve dengeye ulaşmamış bu kuvvet, yüzeye temas eden diğer maddeleri çekmektedir. Böylece katı bir yüzeye temas eden gaz ya da sıvının katı yüzeyindeki konsantrasyonu, dışı göre her zaman daha yüksek olmaktadır. Yüzeydeki bu konsantrasyon fazlalığını oluşturan prosese adsorpsiyon adı verilmektedir. Katı yüzeyindeki kuvvetler, gaz ya da sıvıların adsorpsiyonu ile kısmi olarak dengelenmektedir. Yüzeye tutunan (adsorbe olan) maddeye, adsorbat, adsorbe edene ise adsorbant adı verilmektedir [11-13].

Adsorpsiyon işlemi, dışarıdan enerji verilmeden gerçekleşen bir proses olduğundan adsorpsiyon işlemiyle sistemin serbest enerjisinde azalma meydana gelmektedir. Bu durum da adsorpsiyonun her zaman ekzotermik proses olduğuna işaret etmektedir. Ancak az miktarda adsorpsiyon prosesinin endotermik olduğu rapor edilmiştir. Örneğin, hidrojenin cam üzerine, oksijenin gümüşe ve hidrojenin demire adsorpsiyonu endotermiktir. Buna göre, yüksek sıcaklıkta adsorpsiyon azalmakta, pH, moleküllerin kimyasal özellikleri ve konsantrasyonu, aktif karbonun özellikleri ve parça boyut dağılımı adsorpsiyon kinetiğini etkilemektedir [11-13].

Adsorpsiyon, artan molekül ağırlığı ve gazlar için, artan basınç ile artmaktadır. Ağır moleküller hafıflere göre öncelikli olarak adsorbe edilmektedir. Denge durumunda, yüksek molekül ağırlıklı bileşikler, düşük ağırlıklı moleküllerin yerini alarak adsorplanmaya başlamaktadır. Yerini yüksek ağırlıklı moleküllere bırakan düşük ağırlıklı moleküller ise desorpsiyon/sıyırma aşamasına geçmektedir [11-13].

Adsorpsiyonu sağlayan kuvvetlerin doğasına göre adsorpsiyon iki çeşittir:

- a- Fiziksel ya da Van der Waals adsorpsiyon,
- b- Kimyasal adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda adsorbat yüzeye buharın sıvıya dönüşümünde rol oynayan kohezyon kuvvetleriyle aynı şekilde zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bağlanmakta ve adsorpsiyon enerjisi 10-20 kJ/mol arasında değişmektedir.

Kimyasal adsorpsiyonda ise, adsorbat ile katı yüzeyi arasında kimyasal reaksiyon meydana gelmesiyle elektron alışverişi olmakta ve adsorpsiyon enerjisi 40-400 kJ/mol arasında gerçekleşmektedir. Böylece adsorbant ile adsorbat arasında oluşan bağ, fiziksel adsorpsiyonunkinden daha kuvvetli olan kimyasal bağdır.

İki adsorpsiyon prosesi arasındaki en önemli fark adsorpsiyon enerjisidir. Adsorpsiyon enerjisi, fiziksel adsorpsiyonda 10-20 kJ/mol arasındayken kimyasal adsorpsiyonda 40-400 kJ/mol arasındadır. Fiziksel adsorpsiyon için aktivasyon enerjisi gerekmezken, kimyasal adsorpsiyon için gerekmektedir. Ayrıca fiziksel adsorpsiyon, spesifik olmayıp herhangi bir adsorbant-adsorbat arasında oluşabilmekte iken kimyasal adsorpsiyon spesifiktir. Örneğin, karbon monoksit, 450 °C'de demir üzerine adsorbe olmazken nitrojen, demir yüzeyinin %50'sini olarak kaplayarak adsorbe olmaktadır. Fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon arasındaki diğer bir fark, fiziksel adsorpsiyonda adsorplanan faz kalınlığı, çok moleküllü olabilirken, kimyasal adsorpsiyonda tek molekül boyutundadır. Ayrıca, kimyasal adsorpsiyonda, fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak karbon yüzeyi tarafından tutulan adsorbantın kimyasal yapısı değişmekte, bu materyal desorblanma işleminde orijinal formunu kaybetmektedir [11].

Adsorpsiyon tipi, yüzeyin reaktivitesine, adsorbatın ve adsorbantın özelliklerine ve adsorpsiyon sıcaklığına bağlıdır. Örneğin -100 °C'nin altında, oksijenin aktif karbona adsorpsiyonu, fiziksel olurken, oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda kimyasal olarak gerçekleşmektedir [11-13].

3.2 Adsorpsiyon Dengesi

Katı bir yüzeye aynı anda adsorplanan ve desorplanan molekül sayısı aynı olduğunda adsorpsiyon dengesi oluşmaktadır. Herhangi bir adsorbant-adsorbat sisteminde dengedeki adsorplanan miktar, x/m (adsorplanan miktar / adsorbant miktarı)

olarak denge basıncı, p ve adsorpsiyon sıcaklığı, T 'ye bağlı olarak (3.1) eşitliğiyle gösterilebilmektedir [11-13]:

$$x/m = f(p, T) \quad (3.1)$$

Adsorpsiyon dengesi, 3 ayrı metotla incelenebilmektedir.

Sıcaklık sabit alındığında adsorpsiyon sistemi denge basıncına bağlı olarak (3.2) eşitliğine göre değişmektedir [11-13]:

$$x/m = f(p) \quad (T, \text{sabit}) \quad (3.2)$$

Bu şekildeki dengeye adsorpsiyon izotermi denilmektedir.

Basınç sabit alınıp, (3.3) eşitliğine göre sıcaklık değişken olduğunda bu sisteme izobar sistemi adı verilmektedir [11-13]:

$$x/m = f(T) \quad (P, \text{sabit}) \quad (3.3)$$

Bu durumda sıcaklık değişirken, x/m 'i sabit olması için gereken basınç da sıcaklığın fonksiyonu olarak (3.4) eşitliğine göre değişmektedir [11-13]:

$$P = f(T) \quad (x/m, \text{sabit}) \quad (3.4)$$

Pratikte ise en çok adsorpsiyon izotermi kullanılmaktadır.

3.2.1 Adsorpsiyon izotermi

En yaygın adsorpsiyon izotermi, Langmuir, Freundlich, Temkin, Brunauer-Emmett-Teller (BET) ve Dubinin Radushkevich (DR) olarak sıralanabilmektedir. Bunlardan Langmuir ve Freundlich izotermi fiziksel adsorpsiyonda eşit önemde olup BET ve Dubinin eşitlikleri ise en çok gaz ve buharların gözenekli karbona adsorplanması analizlerinde kullanılmaktadır [11-13].

3.2.2 Langmuir izotermi

Birçok hallerde ve özellikle bir kimyasal adsorpsiyonda, bir doymuşluğa varılmaktadır. Bu durumu açıklayabilmek için Langmuir, yüzeydeki kimyasal adsorplanmanın tek moleküllü tabaka halinde olduğunu ve yüzeydeki dinamik denge halini göz önüne alarak, Langmuir izotermi türetmiştir [12-16].

Langmuir izoterminde aşağıdaki kabuller yapılmaktadır:

- a- Adsorplanan atom ya da moleküller, yüzeyde belirli bölgelere tutunurlar;

b- Birim bölge, sadece bir atom ya da molekül adsorplar;

c- Adsorplanan yüzeyin düz ve homojen olduğu varsayılır;

Buna göre, langmuir izotermi gazların adsorpsiyonu için (3.5) eşitliğiyle açıklanabilmektedir.

$$x/x_m = b \cdot p / (1+b \cdot p) \quad (3.5)$$

Bu eşitliğe göre, x, adsorplanma oranı (g/g) ; x_m , Tek tabaka adsorplanma kapasitesi (g/g) ; p, adsorplanma basıncı ve b, deneysel katsayı olarak tanımlanmaktadır.

Çözeltilen katı yüzeye adsorpsiyonda ise Langmuir izotermi (3.6) eşitliğiyle tanımlanmaktadır:

$$C_e / q_e = (1/ (Q^0 \cdot b)) + (1/ Q^0) \cdot C_e \quad (3.6)$$

Buna göre, Q^0 ve b, Langmuir sabitleri olup sırasıyla adsorpsiyon kapasitesini (mg/g) ve adsorpsiyon enerjisini tanımlamaktadır. C_e , dengedeki çözeltideki adsorbat konsantrasyonunu, ppm, q_e , dengedeki karbona adsorplanmış adsorbat konsantrasyonunu, ppm, Q^0 , tek tabaka adsorpsiyon kapasitesini, ppm ve b, deneysel katsayıyı temsil etmektedir.

Langmuir izotermi çözünmüş metal adsorpsiyonunda kullanıldığında, izoterm testleri, belli konsantrasyonda metal içeren çözeltiye değişik karbon/solüsyon oranlarında toz haline getirilmiş karbon ilave edilip adsorpsiyonun dengeye gelmesine kadar 20 saat ya da daha fazla karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Sonuçta her karbon/solüsyon oranı için değişik C_e ve q_e değerleri bulunmaktadır. C_e ve q_e değerleri (3.6) denklemlerinde yerlerine konularak İzoterm sabitleri Q^0 ve b regresyon yöntemiyle bulunabilmektedir [12-16].

3.2.3 Freundlich izotermi

Freundlich izoterminde adsorbatın aktif karbon yüzeyine çoklu tabakalar halinde adsorplandığı ve böylece, çözelti adsorbat konsantrasyonunun artmasıyla adsorplanan miktarının sınırsız artacağı kabul edilmektedir. Freundlich izotermi (3.7) formülüyle ifade edilmektedir [7,8, 17-19].

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3.7)$$

Buna göre, K_F ve $1/n$ deneysel katsayılar olup K_F , adsorbantın adsorplama kapasitesi (mg adsorbat / kg karbon), $1/n$ ise adsorpsiyonun şiddetini ifade etmektedir.

İzoterm testleri, belli konsantrasyonda adsorbat içeren çözeltiye değişik karbon/solüsyon oranlarında karbon ilave edilip adsorpsiyonun dengeye gelmesine kadar 20 saat ya da daha fazla karıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Sonuçta her karbon/solüsyon oranı için değişik C_e ve q_e değerleri bulunmaktadır. C_e ve q_e değerleri (3.7) denklemlerinde yerlerine konularak İzoterm sabitleri K_F ve $1/n$ regresyon yöntemiyle bulunabilmektedir [12-16].

3.2.4 Brunauer, Emmett ve Teller veya B.E.T. izotermi

Brunauer, Emmett ve Teller aşağıdaki varsayımları yapmışlardır:

- a- Katının yüzeyi monomoleküler bir tabaka tarafından kaplanmadan önce bir takım multimoleküler tabakalar oluşur,
- b- Adsorpsiyon dengesi gerçekleştiğinde tabakalardan her biri için bir denge hali meydana gelmektedir,
- c- Birinci tabaka dışında, bağ enerjisinin sorumlu kuvvetleri, gazın sıvılaşmasındaki kuvvetlerin aynıdır.

Brunauer, Emmett ve Teller (BET) bu varsayımlardan hareket ederek (3.8) bağıntısını bulmuşlardır [11,13]:

$$\frac{p}{n^a(p^0 - p)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{(C-1)}{n_m^a C} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (3.8)$$

Burada n^a , p/p^0 relatif basınç değerinde adsorplanan gaz miktarı; n_m^a , tek tabaka kaplanma kapasitesi mol/g; C, BET sabitidir ve değeri izotermin şekline bağlıdır. P^0 , doygunluk gaz basıncı, p, denge gaz basıncını işaret etmektedir [11,13].

(3.8) eşitliğine göre, p/p^0 a karşılık $p/n^a(p^0 - p)$ değerinin çizimi (BET çizimi) lineer olacaktır. Böylece n_m^a ve C değerleri kolaylıkla belirlenebilmektedir.

BET yöntemi, fiziksel adsorpsiyon izoterm verilerinden yüzey alan belirlenmesi işlemlerinde pratik uygulamalarda standart bir hal almıştır. n_m^a değeri belirlendikten sonra BET yöntemine göre yüzey alan, A (BET), nm^2/g olarak (3.9) eşitliğine göre hesaplanabilmektedir.

$$A \text{ (BET)} = n_m^a \cdot L \cdot a_m \quad (3.9)$$

Burada L, Avagadro sayısı ; a_m , adsorplanan gazın moleküler kesit alanıdır (-196°C de azot için bu değer 0.162 nm^2 dir) .

3.2.5 Temkin izotermi

Temkin izotermi, (3.10) eşitliği ile tanımlanabilmektedir:

$$\ln p = \ln A_0 + q_0 \cdot \alpha \cdot \theta / (R \cdot T) \quad (3.10)$$

Buna göre,

α : deneysel sabit

q_0 : Adsorpsiyon başlangıcında adsorpsiyon sıcaklığı

θ : Adsorpsiyon fraksiyonu (%)

olarak tanımlanmakta, A_0 ise $K \cdot \exp(q_0/(R \cdot T))$ ifadesine eşit olmaktadır.

3.2.6 Dubinin Radushkevich (DR) denklemi

Mikro gözenek içeriğinin değerlendirilmesi, genellikle düşük basınç izoterm verilerinin uygulandığı DR eşitliği ile yapılmaktadır. Gözenek boyut dağılımı ve mikro gözenek hacminin hesaplanmasında DR eşitliğinden yararlanılmaktadır. Genel DR eşitliği (3.11) formülü ile matematiksel olarak ifade edilebilmektedir.

$$\ln W = \ln W_0 - \left(\frac{R T}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_0}{P} \right) \quad (3.11)$$

Buna göre,

W_0 : toplam mikro gözenek hacmi,

W : relatif basınç P/P_0 'da gözenekte adsorplanan hacim,

E_o : Adsorpsiyonda karakteristik enerji,

β : adsorbant etki katsayısı,

$\ln W - \ln^2(P_0/P)$ çizimindeki düşük P/P_0 değerlerindeki doğru bölgenin eğiminden $-(RT/E_o\beta)$ değerini y eksenin kestiği nokta ise $\ln W_0$ değerini verecektir. Böylece mikro gözenek hacmi bulunabilmektedir.

3.3 Adsorpsiyon Kinetiği Modelleri

Altının aktif karbona adsorpsiyonu için birçok model ortaya atılmış ve bu modellerin tesislerle uyumluluğunu araştıran çok sayıda çalışma

gerçekleştirilmiştir. Araştırmalarda kullanılan modeller, genel olarak aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [15,20-31]:

- 1- Mekanik modeller: Detaylı fizikokimyasal içerikler devreye girerek pratikte uygulanması zor kompleks modeller oluşturmaktadır.
- 2- Ampirik modeller: Test çalışmalarında elde edilen sonuçlardan türetilen modellerdir.

3.3.1 Mekanik modeller

Bu modellerde Au'nun aktif karbona taşınması mekanizması devreye girmektedir. Bu aşamalar aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- 1- Film difüzyon: Bulk sıvıdan taneyi saran farazi bir hidrodinamik film tabakasını geçerek difüzyon,
- 2- Gözenek difüzyonu: gözenek sıvısı içine difüzyon
- 3- Yüzey difüzyonu: Adsorbe olmuş moleküllerin iç gözenek duvarları boyunca göç etmeleri.
- 4- Karbonun iç yüzeyine adsorpsiyon.

Bu adımlar, çözeltideki altının karbon yüzeyindeki film tabakasını aşp karbona adsorpsiyonunda direnç oluşturmaktadır. 4. adım çok çabuk gerçekleştiğinden genellikle hız belirleyici olarak kabul edilmez. Güçlü adsorplanan maddeler için gözenek difüzyonu yüzey difüzyonundan kat kat düşük olmaktadır.

3.3.2 Film difüzyon modeli

Film difüzyon modeli, sıvı ve karbon yüzeyi arasındaki arayüzeydeki Au konsantrasyonu (C^*) ile karbondaki yüklü Au konsantrasyonu, q_e arasındaki denge durumunu esas almaktadır. Bu nedenle, partikül içi difüzyonun hızlı olduğu kabul edilmiştir.

Film difüzyon kütle transferi modeli, Woollacott ve arkadaşları tarafından 1990'da (3.12) eşitliğiyle tanımlanmıştır.

$$R = A_c \cdot k_f (C - C^*) \quad (3.12)$$

Burada,

R: Altının film kütle transferi hızı (gAu/ karbon birim kütlesi/ saniye)

k_f : Film kütle transferi katsayısı ya da film katsayısı (m/s)

A_c : karbonun dış yüzey alanı (m^2 / karbon birim kütlesi)

C: Çözelti başlangıç Au konsantrasyonu (ppm)

C^* : Bulk sıvı ve karbon yüzeyi arasındaki arayüzeyindeki Au konsantrasyonu (Çözeltide denge halindeki Au konsantrasyonu) (ppm) olarak tanımlanmaktadır.

Adsorpsiyon modellerini tanımlamak için C^* ve q_e arasındaki bağıntıyı kurmada denge izotermi kullanılmaktadır. Lineer, Freundlich ve Langmuir olarak (3.13), (3.14) ve (3.15) denklemleriyle ifade edilen izotermi tanımlanmıştır.

$$\text{Lineer: } q_e = K.C^* \quad (3.13)$$

$$\text{Freundlich: } q_e = q_f.(C^*)^n \quad (3.14)$$

$$\text{Langmuir: } (1/q_e) = (1/q^+) + (b/(q^+ \cdot C^*)) \quad (3.15)$$

Burada,

q_e : Denge halinde karbondaki Au, ppm

K: Denge sabiti

q_f : karbonun Au yüklenme kapasitesi

q^+ : karbonun Au yüklenme kapasitesi

C^* : denge halinde solüsyonda Au (C_e), ppm

b: model parametresi

n: model parametresi olarak tanımlanabilmektedir.

Bu izotermi, (3.13) denkleminde yerine konduğunda (3.16), (3.17), (3.18) eşitlikleri oluşmaktadır.

$$\text{Lineer (Nicol-Fleming Modeli) : } R = A_c k_f (C - q/K) \quad (3.16)$$

$$\text{Freundlich (Johns Modeli) : } R = A_c k_f (C - (q/q_f)^{1/n}) \quad (3.17)$$

$$\text{Langmuir : } R = A_c k_f (C - (q \cdot b / (q^+ - q))) \quad (3.18)$$

Lineer izotermli film difüzyon modeli ilk olarak Nicol ve arkadaşları tarafından 1984'de açıklanmıştır. Bu model bazen Nicol – Fleming modeli olarak da anılmaktadır [13].

Freundlich izotermli film difüzyon modeli, Johns modeli olarak adlandırılmıştır.

Karıştırma hızındaki artış film katsayısını artırmaktadır. Karbonun solüsyonda tamamen disperse oluncaya kadarki karıştırma hızındaki artış k_f ve A_c 'yi artırmakta, tamamen disperse olduktan sonraki karıştırma hızı artışları ise yalnızca k_f 'yi artırmaktadır [23].

3.3.3 Ampirik Modeller

Ampirik modellerde, batch kinetik testlerinden elde edilen bilgilerden yararlanılarak sıvıdaki kalan Au'nun zamana göre çizilen eğrisi esas alınmaktadır. En uygun ampirik modeller aşağıdaki gibi verilmektedir.

3.3.4 k,n modeli

Bu model 1979'da Fleming ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş ve kullanım alanı bulmuş ilk Güney Afrika modelidir. Model, Fairview pilot tesisinin sonuçlarına göre geliştirilmiş ve (3.19) eşitliğiyle ifade edilmiştir.

$$q - q_0 = k \cdot C_{ss} \cdot t^{0,5} \quad (3.19)$$

Burada,

q : t zamanı sonrası karbondaki Au, ppm,

q_0 : ilk andaki karbondaki mevcut Au, ppm

C_{ss} : Adsorpsiyon tankındaki çözeltide sabit Au, ppm

t : adsorpsiyon süresi, saat olarak tanımlanmaktadır.

Bu eşitlikteki 0,5 sayısı 1981'de Fleming ve Nicol tarafından Grootvlei'de yapılan adsorpsiyon çalışmasının sonucuna dayanarak "n" model parametresi ile değiştirilmiş ve (3.20) eşitliğiyle ifade edilmiştir:

$$q - q_0 = k \cdot C_{ss} \cdot t^n \quad (3.20)$$

3.3.5 Nicol - Fleming modeli

k,n modeli dengeye yakın koşullarda çalışıldığında hatalı sonuç verebildiğinden, Nicol ve arkadaşları tarafından bu modele bir K denge sabitinin eklenmesiyle bir model elde edilmiştir.

$$dq / dt = k \cdot (K \cdot C - q) \quad (3.21)$$

Bu eşitlikte,

K: denge sabiti,

k: hız sabiti, 1/saat

C: çözeltideki t zamanındaki Au, ppm olarak tanımlanmaktadır.

3.3.6 Dixon modeli

Dixon modeli, Dixon, Cho ve Pitt (1978) tarafından tanımlanarak (3.22) formülüyle ifade edilmiştir.

$$R = dq / dt = k_1 \cdot C (q^+ - q) - k_2 \cdot q \quad (3.22)$$

R: adsorpsiyon hızı , mgAu / kg karbon /saat

C : solüsyondaki Au konsantrasyonu (mg/kg)

k_1, k_2 : hız sabitleri

q^+ : adsorpsiyon kapasitesi (mg/kg)

Dixon modeli, “ $q^+ - q$ ” farkının sabit olduğu koşullarda, Langmuir izotermine dayalı film difüzyon eşitliği ile aynı olmaktadır. Böylece Dixon denklemindeki ,

$k_1 = A_c \cdot k_f / (q^+ - q)$ ve $k_2 = b$ olmaktadır.

3.4 Modellerin Karşılaştırılması

Modeller arasında bazı benzerlikler bulunmaktadır. Öncelikle, Dixon modeli, q, q^+ ’ya göre az değiştiğinde Langmuir izotermine dayalı film difüzyon modeline benzemektedir. İkinci olarak, Nicol – Fleming modeli, Lineer izotermli film difüzyon modeline benzerdir.

k,n modeli, ilk adsorpsiyon modellerinden olmakla birlikte birçok sınırlamaları getirmektedir. Öncelikle, gerçek adsorpsiyon prosesi durağan halde işlememektedir; fakat modelde durağan hali temsil eden solüsyon konsantrasyon değeri mevcuttur. Tesislerde çözelti konsantrasyonu sabit kalmamakta ve tanktan tanka karbon transferi sırasında farklı değerler almaktadır. İkinci olarak, Woollacott ve arkadaşları (1990) tarafından gerçekleştirilen testte, hız sabiti k sabit olmayıp tanktan tanka değişmektedir [22].

Çalışmalar, lineer izotermli film difüzyon ve k,n modellerinin parametrelerinin karbon yüklenmesi ve çözelti konsantrasyonu tarafından etkilendiğini göstermiştir.

Woollacott ve arkadaşları (1990), Freundlich ve Langmuir izotermli Dixon ve film difüzyon modelinin, sistemin denge durumundan uzak bulunması halinde de adsorpsiyon sistemini temsil edebileceğini açıklamışlardır [22].

Gliese ve arkadaşları (1997), Dixon ve film difüzyon modelini kullanarak üç ayrı adsorpsiyon kinetik testi yapmışlardır. Testler üç farklı aktif karbon kullanılmıştır. Sonuçta lineer izotermli Nicol-Fleming ve Freundlich izotermli Johns modeli üç testte değişmezken Dixon ve Langmuir izotermli film difüzyon modeli değişmiştir. Böylece Gliese ve arkadaşları çalışmalarında Johns modelini kullanmışlardır [22].

Yukarıdaki analizlere göre adsorpsiyon kinetiği modellemesinin iki en popüler formu, Dixon ve Johns modeli olmaktadır. Bununla birlikte, Freundlich izotermi de en popüler denge izotermi olarak kullanılmaktadır [22].

4. AKTİF KARBON

4.1 Aktif Karbonun Yapısal Özellikleri

Aktif karbon terimi, yüksek porozite ve yüzey alanına sahip karbonlu materyalleri tanımlamakta kullanılmaktadır. Aktif karbon, karbonlu maddelerin yakılması ya da termal bozundurulması ile granül ya da toz şeklinde elde edilmektedir. Odun kömürü formundaki aktif karbon, yüzyıllardır kullanılmaktadır. Mısırlılar bu tür aktif karbonu, ilaç olarak ve saflaştırma amaçlı; Hintliler ise içme suyu filtrasyonunda kullanmışlardır. Aktif karbonun 1900 yılında şeker rafinasyonunda kullanılmasıyla endüstriyel uygulamalar başlamıştır. Bu işlemde kullanılan aktif karbon, sebze bazlı materyallerin metal klorürler ile karbonizasyonu ya da karbonlu maddenin CO₂ ya da buhar ile aktifleştirilmesiyle elde edilmekteydi. Daha iyi kaliteli olan gaz adsorbe edebilen aktif karbonlar ise I. Dünya Savaşı sırasında zehirli gazlardan korunma amaçlı solunum maskelerinde kullanılmıştır. Aktif karbon, güncel olarak içme sularından istenmeyen koku ve tatların giderilmesinde, solvent geri kazanımında, hava temizlemede, gıda ve kimya endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca, artan oranda, çözüldüden altın gümüş gibi metallerin kazanımı gibi hidrometalurjik işlemlerde ve ilaç sanayiinde toksinlerin giderilmesinde kullanılmaktadır [32,33].

Tipik bir aktif karbonun içeriği, %88 C, %0,5 H, %0,5 N, %1 S ve %6-7 oksijenden oluşmaktadır. Bununla birlikte oksijen oranı, hammadde yapısına ve aktifleştirme işlemine bağlı olarak %1-20 arasında değişebilmektedir. Spesifik yüzey alanı, 800-1500 m²/g, gözenek hacmi 0,2-0,6 cm³/g arasında değişmektedir. Yüzey alanının çoğu 2 nm çapından küçük mikroporlardan oluşmaktadır [32,33].

Amorf ve sabit karbon içeriği yüksek olan tüm materyaller aktifleştirilebilmektedir. Aktif karbonun üretiminde en önemli maddeler ise antrasit, taş kömürü, linyit, turba, hindistan cevizi kabuğu ve petrol bazlı atıklardır. Tüm karbonlu maddeler belli bir gözeneklilik ve 10 – 15 m²/g arasında iç yüzey alanına sahip olmakta aktivasyon

sonrası iç yüzey alanı daha da artarak 700-1200 m²/g'a yükselmekte, içerdiği boşlukların genişliği ise 3A'dan birkaç bin Å'a kadar olabilmektedir.

Aktif karbon genellikle karbonlu hammaddenin 1000 °C'den düşük sıcaklıklardaki pirolizi sonucu elde edilmektedir. Üretim iki aşamadan oluşmaktadır:

4.1.1 Karbonizasyon

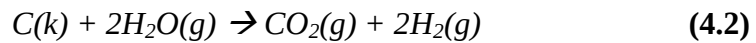
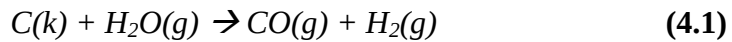
Karbonlu malzemedeki sabit karbon oranını en az %80'e yükseltmek için 800 °C'nin altında inert atmosferde uçucu maddelerin uzaklaştırılma işlemi karbonizasyon olarak tanımlanmaktadır. Karbon atomlarının grafit benzeri tabakalı yapı kazanması da karbonizasyon işlemiyle gerçekleşmektedir. Karbonizasyon sırasında karbon haricindeki, oksijen, hidrojen, azot ve sülfür, hammaddenin pirolitik dekompozisyonu ile gaz halinde ortamdan uzaklaştırılmaktadır. Geriye kalan elementel karbon atomları, kendi aralarında, aromatik tabakalar halinde yığınlar oluşturmaktadır. Düzensiz kümelenen bu aromatik tabakalar arasında içi katranla ve diğer karbonik maddelerle dolan boşluklar oluşmaktadır [32-33].

Karbonizasyon işlemi sonrası, karbonun adsorpsiyon kabiliyetini arttırmak ve karbon içi gözeneklerin oluşturulması için aktivasyon işlemi gerekmektedir.

4.1.2 Termal/buhar aktivasyonu

Karbonizasyon sonrasındaki aktivasyon işlemi ile boşluklar, içindeki karbonlu yapıların uzaklaştırılmasıyla yüksek yüzey alanlı ve yüksek adsorpsiyon yeteneğine sahip porlara dönüşmektedir.

Karbonun 950 – 1000 °C arasında buhar ile ısıtılmasıyla aşağıdaki reaksiyonlara göre boşluklardaki karbonlu yapılar (4.1) ve (4.2) reaksiyonlarına göre oksitlendirilerek uzaklaştırılmaktadır [14,15].



Bu şekilde karbon tabakalarından bazılarının yok olmasıyla karbon yüzeyinde yarık şeklinde mikro ve mezo porlar oluşmaktadır.

Bu yöntemle aktifleştirilen hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu 10 Å (1 nm) çapında çok sayıda mikroporun oluşmasıyla aşırı derecede poroz bir yapı kazanmaktadır. Hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu küçük molekül çaplı Au(CN)₂⁻

bileşiminin yüksek kapasitede seçimli adsorpsiyonu için ideal bir malzeme olarak siyanür liçi prosesiyle altın üretimi yapılan tesislerde yaygın olarak kullanılmaktadır [34].

4.1.3 Kimyasal aktivasyon

Kimyasal aktivasyonda termal aktivasyondan farklı olarak karbonizasyon ve aktivasyon aynı anda gerçekleşmektedir. Karbonlu malzeme $ZnCl_2$, fosforik asit, sodyum ve magnezyum tuzları gibi aktifleştirici reaktiflerle karıştırılarak 200 – 650 °C gibi daha düşük sıcaklıklarda karbonizasyona tabi tutulmaktadır. Bu proseste, düşük sıcaklık nedeniyle grafit benzeri yapılar oluşmamakta ve bünyesinde makroporoz yapının meydana gelmesiyle oluşan aktif karbon, büyük moleküllerin adsorpsiyonu için uygun olmaktadır. Buna göre, altın adsorpsiyonu için kimyasal aktifleştirilmiş aktif karbon kullanılmamaktadır [35].

Böylece tüm karbonlu maddeler aktif karbona dönüştürülebilirken oluşan nihai ürünün özellikleri, kullanılan hammaddenin yapısına, aktifleştirici ajanın cinsine ve aktifleştirme prosesine bağlı olarak değişmektedir [35].

4.1.4 Aktif karbonun kristal yapısı

Literatürde, çoğunlukla aktif karbonun grafit benzeri yapısından bahsedilmektedir. Bu görüşe göre, karbon kristal yapısının düzgün bağları aktivasyon sırasında kopmakta ve çok aktif serbest uçlar meydana gelmektedir. Kristal yapısındaki safsızlıklar ve proses şartları, mikro kristal yapı içinde boşlukların oluşmasını sağlamaktadır [7,34,35].

Aktif karbon, karbonizasyon sırasında oluşmaya başlayan mikrokristalin yapısına sahiptir. Ancak, aktif karbon, karbon tabakaları arasındaki boşlukların daha geniş olması ile grafitten ayrılmaktadır. (Grafitteki ara boşluk genişliği, 0,335 nm; aktif karbonunki ise, 0,34-35 nm arasındadır.). Ayrıca tabakalar aktif karbondaki grafitte göre daha düzensiz olmaktadır. Mikrokristal yapıdaki bu düzensizlikler, karbonla birlikte bulunan oksijen ve hidrojen gibi safsızlıkların varlığı ve kristal yapıdaki hatalar nedeniyle oluşmaktadır.

Karbon içi gözeneklerin, kristal yapısındaki hatalardan meydana geldiği sonucuna varılabilmekle birlikte güncel araştırmalar bu oluşuma daha olası açıklama getirmektedir. Buna göre, High Magnification Elektron Scanning Mikroskobu ile

20.000 kez büyütülen aktif karbon görüntülerinde kalıntı hücresel yapılar tespit edilmiştir. Hücresel birimler, en önemlisi glüköz olan şekerden oluşmakta, şekerler de hücresel yapı taşı olan selüloza dönüşmektedir. Selüloz birimleri birbiri ile çapraz bağlanarak yetişkin bitki hücre duvarını oluşturmaktadır [34].

Hücre benzeri yapı teorisi, ahşap, kömür ve hindistan cevizi kabuğu aktif karbonlarının görünür yoğunluğunun farklılığına açıklama getirmektedir. Ağaçtan üretilen aktif karbon, ince hücre duvarlarıyla çok açıklıklı yapıya sahip olup hindistan cevizi kabuğundan oluşan aktif karbon birçok ince gözenek içeren kalın duvarlı yapıdadır. Bu nedenle, hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu, mezo ve mikro porları bulunduran ağaç karbonuna göre daha yüksek dayanım ve yoğunluktadır. Hindistan cevizi kabuğu aktif karbonu, aşınmaya karşı dayanıklı olmasıyla siyanür liçi tesislerinde kullanılmaktadır [7,34,35].

4.1.5 Aktif karbonun gözenekli yapısı

Aktif karbonun gözenekli yapısı öncelikle karbonizasyon ile oluşmaya başlamakta ve aktifleştirme prosesiyle gözenek yapısı içindeki katranlı maddenin uzaklaştırılmasıyla tamamlanmaktadır.

Aktivasyon prosesi, gözenek hacmini ve çapını artırmaktadır. Oluşan porların boyutları karbonlu hammaddenin özelliklerine ve uygulanan karbonizasyon şekline göre değişmektedir. Aktivasyon prosesi ile mevcut gözeneklerin hacmi artarken mikrogözenekler de oluşmaktadır. Gözenek çapı 1 nm'den küçük olabilirken aynı zamanda birkaç bin nm'lik porlar da oluşabilmektedir. Gözenekler, çaplarına göre mikro, mezo ve makro gözenek olarak sınıflandırılmaktadır [36].

Mikrogözeneklerin çapları 2 nm'den küçük olup yüzeyindeki adsorpsiyon enerjisi zıt duvar yüzeylerinin birbirlerine yakınlaşması nedeniyle adsorplanan madde karşılıklı iki duvar yüzeyine de tutunabileceğinden mezo ve makropor yüzeylerinkinden daha yüksektir. Mikroporların hacmi, genellikle 0,15 – 0,70 cm³/g arasında değişmektedir. Yüzey alanları toplamı ise aktif karbonun toplam yüzey alanının yaklaşık %95'ini oluşturmaktadır. Ayrıca mikroporlar, molekül çapı mikropor çapından küçük materyalleri adsorplayarak seçimli adsorpsiyon gerçekleştirmektedirler. Hindistan cevizi kabuğu aktif karbonunun oluşturan porların %95'i mikro boyutta olup, bu yapının küçük moleküllü ve düşük konsantrasyondaki materyallerin adsorplanması için ideal olduğu kabul edilmiştir [36].

Mezoporların çapları, 2-50 nm arasında olabilirken hacimleri 0,1-0,2 cm³/g arasında değişmektedir. Spesifik yüzey alanları ise 200 m²/g'a kadar çıkabilmektedir.

Makroporlar ise, spesifik yüzey alanının 0,5 m²/g'ı aşmaması nedeniyle adsorpsiyon mekanizmasında önem arzetmemektedir. Makroporların çapı, 50 nm'den büyük olup genelde 500-2000 nm arasındadır. Gözenek hacmi ise 0,2-0,4 cm³/g arasında değişmektedir.

En çok kullanılan aktif karbonların spesifik yüzey alanları 800 – 1500 m²/g arasında değişmektedir. Bu yüzey alanının çoğunu 2 nm'den küçük por çapına sahip mikroporlar oluşturmaktadır. Adsorpsiyonun çoğu mikroporlarda gerçekleşmekte, sadece az bir kısmı mezoporlarda olmaktadır. Makroporlar ise sadece adsorbatın mezo ve mikroporlara ulaşmasını sağlamaktadır [32,33,35,36].

Aktif karbonun yüzey alanı iki şekilde ölçülmektedir:

- a- S_{mi} : iç yüzey alanı (mikropor yüzey alanı)
- b- S_e : Dış yüzey alanı

Buna göre, S_{mi}, (4.3) eşitliğiyle tanımlanabilmektedir:

$$S_{mi} = 2 \times 10^3 W / L \quad (4.3)$$

Bu eşitliğe göre, S_{mi}, m²/g , W, por hacmi, cm³/g ve L, por çapı (nm) olarak tanımlanmaktadır.

Mezo ve makro porların duvarlarından oluşan S_e ise küçük değerlikli olup 10-200 m²/g arasında değişmektedir [34,35].

4.1.6 Aktif karbonun kimyasal yapısı

Aktif karbon, değişen miktarlarda oksijen, hidrojen, kükürt, azot ve halojen gibi safsızlıklarla bağlantılı bulunmaktadır. Karbon haricindeki bu atomlar daha fazla olarak aromatik karbon tabakalarının kristal defekti kenar ya da köşelerinde yoğunlaşmakta ve bu bölgelerdeki adsorpsiyon kuvvetini arttırmaktadır.

Düzensiz atomların, aktif karbonun kimyasal yapısının bir parçası olması, tamamlanmamış karbonizasyon ya da bu atomların aktivasyon sırasında karbon yüzeylerine bağlanması prosesleriyle açıklanabilmektedir [34-36].

4.1.7 Karbonun yüzeyindeki aktif bölgeler

Aktif karbon, aromatik yapılı levhalardan oluşmaktadır. Bu levhalar, sınırlı boyutlarda olup çok sayıda kenar bölgeleri içermektedir. Ayrıca, bu levhalarda defekt, dislokasyon ve yapıda devamsızlıklar bulunmaktadır. Bu bölgelerdeki karbon atomlarının potansiyel enerjileri daha yüksektir. Özetle bu bölgedeki karbon atomları yüksek derecede reaktif olup aktif alan ya da aktif merkezleri meydana getirmektedir [7,35].

4.1.8 Aktif karbon üzerine çözeltiden adsorpsiyon

Organik ve inorganik bileşiklerin sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu da karbon-oksijen yüzey gruplarının varlığından etkilenmektedir. Örneğin, katyonik boyaların adsorpsiyonu, karbonun oksitlenme derecesiyle doğru orantılı olarak artmaktadır. Anyonik boyalarda ise adsorpsiyon, artan karbon oksidasyon derecesiyle azalmaktadır. Ayrıca, Cr(III), Cr(IV), Co(II), Cu(II) ve Ni(II) gibi birçok metal katyonunun sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu incelenmiş ve bu metallerin adsorpsiyonunun karbon yüzey asidik oksijen grupları miktarı ile doğru orantılı arttığı gözlenmiştir [7,35].

Sıvı fazdan adsorpsiyon, sıvı-katı, sıvı-sıvı ve sıvı-gaz olmak üzere üç farklı arayüzeyde meydana gelebilmektedir. Bunlar arasında en çok sıvı-katı arayüzeyine önem verilmektedir. Buna örnek olarak atık sulardaki kirleticilerin aktif karbona adsorpsiyonu verilebilmektedir. Örneğin çözelti halindeki Cu(II), Ni(II) ve Cr(III) gibi metal iyonlarının aktif karbona adsorpsiyonunda önceki bölümlerde de belirtildiği üzere karbondaki asidik yüzey grupları önem arz etmektedir. Buna göre, karbon yüzeyinde doygunluğa erişmemiş C=C çift bağları bulunmakta ve bu bağlar karbon oksitleyici ajanlarla muamele edildiğinde karboksil ve laktonlar gibi asidik karbon-oksijen yüzey grupları oluşturmaktadır. Bu aktif gruplar, çözelti içinde H^+ iyonu üretmekte ve yüzeyde COO^- bölgeleri vermektedir. Bu negatif bölgeler çözeltiden pozitif yüklü H^+ ve metal katyonlarını çekmede yarış halinde bulunmaktadır. Buna göre, karbon, ısıtılma işlemi tabi tutularak asidik yüzey grupları elimine edildiğinde metal adsorpsiyonu da buna bağlı olarak azalmaktadır [7,35].

4.2 Aktif Karbonun Fiziksel Özellikleri

Adsorpsiyon proseslerinde aktif karbon, yüzey alanı, tane boyutu ve aşınma dayanımı özelliklerine göre seçilmektedir. Yüzey alanı tayini 3 şekilde yapılabilmektedir [35].

4.2.1 BET yöntemi

Bu yöntemde, aktif karbonun spesifik yüzey alanı, aktif karbona standart sıcaklık ve basınçta nitrojen adsorbe ettirilerek ölçülmektedir [5].

4.2.2 İyot sayısı

İyot sayısı, karbonun adsorbe edebildiği iyot miktarına göre yüzey alanını belirten numaradır. 0.02 N iyot solüsyonu içinde denge halindeki coconut bazlı aktif karbonun adsorpladığı 1 mg/ C,g oranı çoğu adsorbatlar için geçerli olan yaklaşık yüzey alanını temsil etmektedir [5].

4.2.3 CCl₄ sayısı

CCl₄ sayısı ise, 0 °C'de CCl₄ ile doymuş hava içindeki % yüklenme olarak yaklaşık mikropor hacminin bir ölçüsü olmaktadır. Bu test 2. Dünya savaşı sırasında gaz maskelerinin sınıflandırılması için geliştirilmiştir. Ancak, CCl₄'e bağlı sağlık ve iş güvenliği sorunları nedeniyle bu yöntem önem kaybetmektedir [5].

Tane boyutu, örneğin siyanür liçi tesislerinde pülpe karıştırılarak kullanılan hindistancevizi bazlı granül karbonun tane boyutu 1-4 mm arasında değişmekte, çoğunlukla tesislerde 2,36 – 1,7 mm boyutlu aktif karbon kullanılmaktadır.

Aşınma dayanımı (sertlik), aktif karbonun adsorpsiyon kinetiği aktivitesiyle ters orantılıdır. Karbonun iç kısmında yüzey alanı arttıkça kinetik aktivitesi artmakta, bununla birlikte kırılabilirliği de artmaktadır. Karbonun sertlik tespitinde bir çok metot bulunmakla birlikte "ball-pan" sertliği metodu karbon endüstrisinde geniş kullanım alanı bulmaktadır [5].

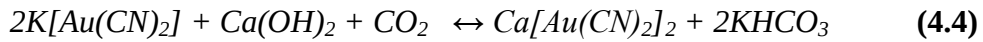
Bu yöntemde karbonun kuru haldeki darbe dayanımı saptanmaktadır. Altın üretiminde kullanılan aktif karbonların ball-pan sertliği genellikle %97'den yüksek olmaktadır [5].

Su ya da pülp içine eklenen granül aktif karbonun hızlı karıştırmayla aşınma oranı tespit edilmektedir [5].

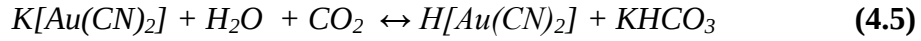
4.3 Siyanür Liçinde Altın - Aktif Karbon Adsorpsiyon Mekanizması

Birçok araştırmacı, aktif karbonun redükleyici özellik gösterdiğini ve Au-siyanürün aktif karbona adsorpsiyonunda redükleyici mekanizmanın olduğunu düşünmüşlerdir. Redükleyici ajanın ise CO olduğunu tahmin etmişlerdir. Feldtmann, karbona adsorplanan AuCN, CO ve (CN)₂ gibi bileşiklerin olduğunu öne sürmüştür. Allen'e göre ise, Au(CN)₂⁻, karbona değişmeden Na[Au(CN)₂] olarak adsorplanmaktadır. Sonraları, Willams Na[Au(CN)₂] yüklü karbon yakıldığında külünden analiz edilen Na miktarının mevcut altın miktarına göre düşük kaldığını saptamıştır[2,37-40].

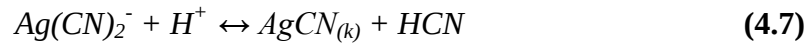
1920'lerde Gross ve Scott Au ve Ag siyanürün aktif karbona adsorpsiyonu ve aktif karbondan sıyrılması konularındaki ilk detaylı çalışmayı gerçekleştirmişlerdir [2]. K l n n %50'si CaO olan am ağacı aktif karbonuna Au adsorplanmasında (4.4) reaksiyonunu  ne sürmüşlerdir:



Metal iyonu içermeyen şeker karbonu için ise (4.5) reaksiyonu tanımlanmıştır.

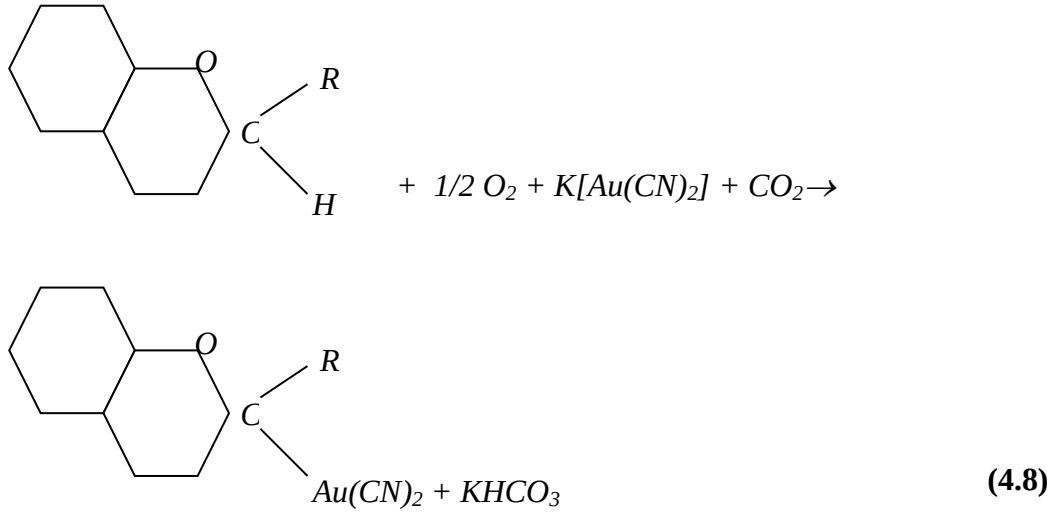


Düşük pH değerlerindeki artan adsorpsiyonu ise (4.6) ve (4.7) reaksiyonlarına bağlamışlardır.



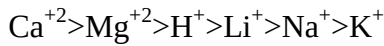
Bu reaksiyonlarla oluşan AuCN_(k) ve AgCN_(k) bileşikleri katı halde olup karbon üzerine çökmektedir. Bu şekilde düşük pH'daki artan adsorpsiyonu, adsorpsiyon mekanizmasına değil, katı halde çökmeye bağlamışlardır.

Garten ve Weiss, Gross ve Scott'ın sonuçlarını açıklayan farklı bir mekanizma üzerinde durmuşlardır. Karbondaki pozitif yüklü bölgeler elektrostatik olarak Au(CN)₂⁻'yi çökmekte ve adsorpsiyon, (4.8) reaksiyonuna göre oluşmaktadır [2].



Kuzminykh ve Tjurin, çözeltideki basit anyonların yüksek konsantrasyonda bile Au-siyanürün adsorplanma kapasitesini etkilemediği sonucundan $Au(CN)_2^-$ ve karbonun etkileşimlerinin elektrostatik olmadığını öne sürmüşlerdir. Nötral $HAu(CN)_2$ molekülünün asidik ortamda karbon yüzeyine kapiler yoğunlaşma ile konsantre olduğunu önermişlerdir. Nötral ya da bazik ortamda ise $Au(CN)_2^-$ anyonu, kendisine eşit oranda K^+ ya da Na^+ iyonlarıyla birlikte karbona elektrostatik mekanizma ile adsorplanmaktadır.

Davidson, hindistan cevizi kabuğu aktif karbonuna altın adsorpsiyonunun tekrarlanabilirliğini test etmiştir. Saf suda sabit pH'da yapılan testler başarılı olmamış, sadece 0,2 M borik asit ve 0,2 M KCl + NaOH içeren pH:10'daki testler tekrarlanabilir olmuştur. $Au(CN)_2^-$ 'nin ortamda Na^+ ve Ca^{+2} gibi iyonlar bulunmadığında karbona adsorplanmadığını bulmuştur. Metal siyanoaurat bileşiğinin $M^{n+}[Au(CN)_2]_n$ şeklinde oluştuğunu açıklamıştır. Bu hipoteze göre, M^{n+} toprak alkali olduğunda daha kuvvetli adsorpsiyon sağlamaktadır [2]. Buna göre, M^{n+} , kuvvetli adsorpsiyon sağlayandan zayıfa doğru aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:



Bu şekilde, Au-siyanür bileşiği, $Au(CN)_2^-$, alkali ortamda $M^{n+}[Au(CN)_2]_n$ oluşturarak tamamen geri dönüşümlü adsorbe özelliği göstermektedir.

Cho, Dixon ve Pitt, Au ve Ag siyanürün hindistan cevizi kabuğu aktif karbonuna adsorpsiyonunun kinetiğini ve termodinamiğini incelemişlerdir. 25-55 $^{\circ}C$ 'de adsorpsiyonun Au ve Ag siyanür için por difüzyonu hızı ile kontrol edildiği ve

aktivasyon enerjilerinin -8, 13 kJ/mol gibi düşük değerler olduğu sonucuna varmışlardır [23,41].

Karbon tane boyutunun azalmasının başlangıçtaki adsorpsiyon hızını arttırdığı, ancak karbonun dengedeki adsorpsiyon kapasitesini etkilemediğini bulmuşlardır. Diğer araştırmacılarla birlikte dengedeki adsorpsiyon kapasitesinin pH'a bağlı olduğu sonucuna varmışlardır. Testlerde, pH 4-7 arasındaki adsorpsiyon kapasitesinin pH 8-11'dekinin iki katı olduğu bulunmuştur [23,41].

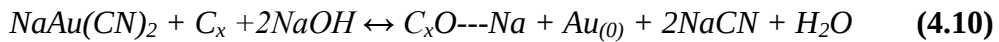
Cho ve arkadaşları, $Au(CN)_2^-$ ile karbonun pozitif yüklü bölgeleri arasında elektrostatik etkileşme olduğunu önermişlerdir. Asitin, karbon üzerine adsorpsiyonu ile pozitif bölgeler oluşmaktadır. Buna göre, aktif karbon yüzeyi, oksijenle reaksiyona girerek C_xO fonksiyonel gruplarını oluşturmaktadır. Bu gruplar su ile **(4.9)** reaksiyonuna girmektedirler:



Bu reaksiyonlara göre asidik şartlarda reaksiyon sağa doğru olduğundan karbon üzerinde $Au(CN)_2^-$ yi çeken (+) bölgeler çoğalmakta ve karbonun adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır.

Claus ve Weiss, Au adsorpsiyonunun karbon üzerindeki özel fonksiyonel gruplara bağlantısı olduğu sonucuna varmışlar ve aktif karbon yapısında özel bir tip mikropor varlığı olabileceğini öne sürmüşlerdir [2].

Diğer taraftan, Grobovskii ve arkadaşları fenol formaldehit reçinesinden üretilen karbondaki adsorpsiyon testleri sonucu adsorpsiyonda (4.10) reaksiyonunu önermişlerdir [2]:



Sonuçta güncel adsorpsiyon teorileri 3 grupta incelenebilmektedir:

- 1- Au'nun $Au(CN)_2^-$ iyonu halinde bulunduğu mekanizmalar,
- 2- Au'nun $Au(CN)_2^-$ iyonu haricindeki bileşikler halinde olduğu mekanizmalar (örneğin: AuCN çökeleği halinde)
- 3- $Au(CN)_2^-$ iyonunun metalik Au'ya indirgendiği mekanizmalar.

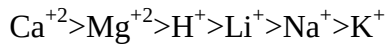
$Au(CN)_2^-$ 'nin karbona adsorpsiyonu, birbirini izleyen ya da birbiriyle paralel aşamalardan oluşmaktadır. Bunlar;

- Katyonların ve $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ anyonunun karbon partikülü yüzeyini saran durağan çözelti filmini geçerek difüzyonu,
- Katyonların ve $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ anyonunun karbon partikülü içine doğru çözelti dolu gözeneklere difüzyonu,
- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin adsorpsiyonu ve
- $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin gözenek duvarları boyunca karbon partikülünün içine difüzyonu olmaktadır.

Granül aktif karbon üzerinde yapılan önceki çalışmalarda $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin adsorplanma hızının kütle transferi prosesi tarafından kontrol edildiği saptanmıştır. Buna göre, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin adsorpsiyon hızı, belli bir dereceye kadar artan karıştırma hızıyla artmaktadır. Bununla beraber, karbon partiküllerinin solüsyonda tamamen akışkanlaştığı karıştırma hızı daha da artırıldığında adsorpsiyon hızındaki artış ihmal edilebilir seviyede kalmaktadır [42,43].

4.3.1 Ca^{+2} iyonunun, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin aktif karbona adsorpsiyonuna etkisi

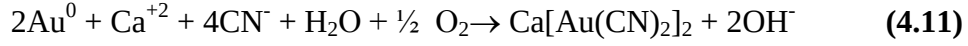
Gerçekleştirilen son araştırmalara göre, siyanür liçi çözeltilerindeki $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin aktif karbona adsorpsiyonunun, $\text{M}^{+n}[\text{Au}(\text{CN})_2^-]_n$ bileşiğinin oluşmasıyla gerçekleştiği kabul edilmektedir. M^{+n} ; Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ ve K^+ gibi metal iyonlarını temsil etmektedir. M^{+n} toprak alkali olduğunda, alkali metallerinkinden daha kuvvetli adsorpsiyon sağlamaktadır. Buna göre, M^{+n} , kuvvetli adsorpsiyon sağlayandan zayıfa doğru aşağıdaki sırayı izlemektedir [17,39,41,44]:



Buna göre, Ca^{+2} , altının aktif karbona en kuvvetli adsorpsiyonunu sağlamaktadır. Siyanür liçi tesislerinde Na ya da K – siyanür ile birlikte, pH'ı yükseltmek için ilave edilen $\text{Ca}(\text{OH})_2$ nedeniyle Ca^{+2} iyonunun liçi çözeltilerinde bol miktarda bulunması, altının aktif karbona adsorplanmasında önem arz etmektedir. Ca^{+2} , altının adsorpsiyon kinetiğini ve kapasitesini arttırmaktadır. Liçi çözeltisinde, Na ve K iyonları konsantrasyonları çözeltide Ca^{+2} konsantrasyonunun 3 katı kadar arttırılsa dahi Au-siyanür yüklenmesi artmamaktadır. Bu nedenle Na ve K iyonlarının, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ adsorpsiyonunda Ca kadar etkili olmadığı sonucuna varılmaktadır [2,18,37-39].

Literatüre göre Ca^{+2} iyonu, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ile iyonik $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2^+$ ve kovalent bağlı $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ komplekslerini oluşturarak adsorpsiyon sağlamaktadır [2].

$\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$, (4.11) reaksiyon denkleminde göre oluşabilmektedir:



K-aurosiyanür, sentetik çözeltilerde yüksek çözünürlüğe sahip olurken (25 °C’de 55-90 g/l) Na-aurosiyanür 25 °C’de ancak 5-25 g/l çözünebilmektedir. Bu bileşiklerin çözünürlüğü sıcaklığa ve çözeltinin iyonik şiddetine bağlı olmaktadır. Çözünürlüğü düşük olan $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ kompleksinin aktif karbona adsorpsiyonu, iyonik $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2^+$ bileşiğine göre kuvvetle mümkün görünmektedir.

Tipik tesis çözeltilerinden altının elektrolitik kazanımının mümkün olmaması daha stabil kovalent bileşiklerin varlığına işaret etmektedir. Kalsiyum kompleksinin, potasyum ve Na-aurosiyanürlere göre düşük çözünürlüğü, $\text{Ca}[\text{Au}(\text{CN})_2]_2$ bileşiğinin aktif karbona seçimli olarak adsorbe olmasını açıklamaktadır [19,39,41].

4.4 Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunu Etkileyen Faktörler

4.4.1 Karıştırma hızı

Au konsantrasyonu çözeltide > 10 ppm ise, adsorplanma mekanizması partikül içi difüzyon ile gerçekleşmekte ve bu durumda adsorpsiyon hızı karıştırma hızına bağlı olmaktadır. 10 ppm ve daha düşük Au konsantrasyonlarında ise adsorpsiyonun yüzey film difüzyon mekanizması ile gerçekleşmesiyle altının adsorpsiyon hızı karıştırma hızıyla artmaktadır. Siyanür liçi tesislerinde genelde Au konsantrasyonları 10 ppm’den düşük olduğundan karıştırma hızı seçimi, tesis dizaynında önemli bir parametre olmaktadır [14].

4.4.2 Adsorpsiyon mekanizması

Adsorpsiyonun ilk aşamasında adsorpsiyon yüzey film difüzyon ile gerçekleşirken, denge durumuna yaklaşılrken partikül içi difüzyon öne çıkmaktadır. Yüzey film difüzyonu, ilk olarak altının hızlı şekilde yüzeydeki makroporlara adsorbe olması, partikül difüzyonu ise adsorpsiyon işleminin devam etmesiyle adsorpsiyonun yavaşlayarak altının mikrogözenekler boyunca karbonun iç kısımlarına ilerlemesi olarak açıklanabilmektedir. Bu mekanizmaları teyit için yapılan bir çalışmada adsorpsiyon sırasında dışarı alınan karbon bir süre dışarıda bekletildikten sonra

tekrar solüsyona verilmiş ve adsorpsiyona devam edilmiştir. Karbonu dışarı alma işlemi iki farklı adsorpsiyon süresinde uygulanmıştır. Buna göre, ilk seferde karbon tekrar solüsyona verildiğinde adsorpsiyon hızında bir değişme olmamış, ikincisinde ise adsorpsiyon hızında artış meydana gelmiştir. Bu durum, maksimum adsorpsiyon kapasitesinin %50'sine kadar yüklenmelerde adsorpsiyonun yüzey film difüzyonu ile gerçekleşmesi, %50'den fazlasında ise partikül içi difüzyonun başlamasıyla açıklanmaktadır. %50'den fazla yüklenmede, dışarı alınan karbondaki iç porlarındaki altın düzenli hale gelmekte ve karbon tekrar çözeltiye verildiğinde adsorpsiyon kolaylaşarak adsorpsiyon hızı öncekine göre yükselmektedir. %50'den düşük yüklenmede ise, yüzey film difüzyonu olduğundan dışarı alınan karbondaki bir değişiklik olmamaktadır.

Siyanür liçi tesislerinde, en yüksek altın yüklenmesi karbonun denge durumundaki yüklenmesinin %50'sinden düşük olduğundan, film difüzyonu önem kazanmaktadır [44-46].

4.4.3 pH'nin etkisi

Yapılan çalışmalara göre, pH yükseldikçe Au-siyanürün aktif karbona adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi azalmaktadır. Düşük pH değerlerindeki artan adsorpsiyon (4.12) ve (4.13) reaksiyonlarına bağlanabilmektedir [14].



4.4.4 İyonik şiddet

İyonik gücü yüksek çözeltilerle yapılan testlerde adsorpsiyon hızı ve adsorpsiyon kapasitesi artmaktadır [13]. Çözeltinin iyonik gücü, çözeltiye KCl, NaCl, CaCl₂ gibi tuzların eklenmesiyle arttırılabilmektedir. Siyanür tesislerinde kullanılan proses suyunun iyonik gücü bol miktarda içerdiği K, Na, Ca ve Cl gibi iyonlar nedeniyle yüksek olmaktadır.

4.4.5 Sıcaklığın Etkisi

Altın adsorpsiyonu ekzotermik reaksiyon olduğundan artan çözelti sıcaklığıyla adsorpsiyon hızı ve kapasitesi düşmektedir [14].

4.4.6 Serbest siyanür konsantrasyonunun etkisi

0-1300 ppm serbest siyanür içeren altın çözeltileriyle gerçekleştirilen adsorpsiyon testlerine göre, serbest siyanürün artmasıyla altın adsorpsiyon kapasitesi ve hızı azalmaktadır [14].

4.4.7 Karbon tane boyutu

Karbon boyutunun azalması, adsorpsiyon hızını artırırken adsorpsiyon kapasitesine bir etki yapmamaktadır [14]. Bu nedenle, aktif karbonun maksimum yüklenmesi, granül aktif karbonun öğütülerek toz hale getirilmesi ve bu toz haldeki karbonun adsorpsiyon testine tabi tutulmasıyla 24 saatlik bir adsorpsiyon süresinde saptanabilmektedir. Aktif karbonun öğütülmeden granül halinde iken adsorpsiyon testi yapıldığında maksimum yüklenme zamanı için gerekli süre haftalar hatta aylar alabilmektedir. Bunun yanında, siyanür liçi tesislerinde karbon maksimum yüklenme kapasitesinin çok altında yüklendiğinden toz karbonla yapılan testlere gerek olmamaktadır.

4.4.8 Katı oranının etkisi

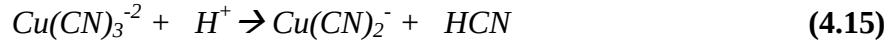
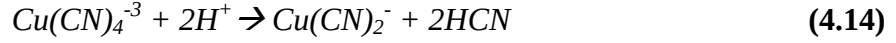
Literatürde, sentetik hazırlanan altın siyanür çözeltisine öğütülmüş inert katı malzemenin çeşitli oranlarda ilave edilmesiyle adsorpsiyon testleri yapılmış pülpteki katı oranının artmasıyla adsorpsiyon hızının düştüğü tespit edilmiştir. Ancak bunun, katı oranının artması sonucu karıştırma verimliliğinin azalmasından mı ya da ince katı partiküllerin karbon yüzeyini kaplaması nedeniyle mi gerçekleştiği netlik kazanmamıştır [14].

4.4.9 Çözeltideki çeşitli metallerin etkisi

Siyanür liçinde Au ile birlikte Ag, Cu, Ni, Co, Fe ve Zn gibi metaller siyanür ile bileşik yaparak çözünmektedir. Ancak Ag, Cu ve Ni dışındaki metallerin siyanürlü bileşikler, altının adsorpsiyonunu etkilememektedir [44].

Bu metaller arasında bakırın özel bir yeri bulunmaktadır. Cu, siyanürle $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ bileşiklerini oluşturarak çözünmektedir. Bunlardan $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, aktif karbona altından daha iyi adsorbe olmakta ve adsorbe olmuş altını bile karbondan uzaklaştırabilirken, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$, $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ bileşiklerinin adsorpsiyonu önemsiz derecede kalmakta ve altın adsorpsiyonuna etkisi olmamaktadır. Cu'nun

oluşturacağı siyanür bileşiği çözeltideki ağırlıkça serbest CN/Cu oranına ve pH'a göre değişmektedir. Buna göre, CN/Cu oranı arttıkça çözeltide Cu(CN)_3^{-2} , Cu(CN)_4^{-3} bileşikleri çoğalmakta, aynı şekilde pH'ın artmasıyla (4.14) ve (4.15) reaksiyonlarına göre Cu(CN)_3^{-2} , Cu(CN)_4^{-3} bileşikleri oluşmaktadır. pH düşürüldüğünde ise aşağıdaki reaksiyonlara göre, Cu(CN)_2^- , HCN oluşmaktadır [9].



Ag ise Ag(CN)_2^- bileşiği şeklinde çözünmekte, karbona Au kadar olmasa da kuvvetle adsorbe olmakta, ağırlıkça $[\text{Ag}]/[\text{Au}] = 2:1$ olduğunda Au adsorpsiyonunu engelleyebilmektedir. Ag karbona adsorbe olarak tüm aşamaları Au ile birlikte geçerek üretilen külçede yer almakta ve miktarı oranında fiyatlandırılarak Au ile alalım halinde satılabilmektedir [43].

Ni ise Ni(CN)_4^{-2} bileşiği halinde karbona adsorplanabilmekte ve yüksek konsantrasyonlarda altın adsorpsiyonunu olumsuz etkilemektedir [14]. Ni, sıyırma ve elektroliz aşamalarını geçerek altın ile birlikte bir miktar ergitme aşamasına gelebilmektedir. Ni, 1455 °C'lik yüksek ergime sıcaklığı nedeniyle, ergime sıcaklığı 1063 °C olan Au ile karıştığında ergitme işleminde güçlük oluşturabilmektedir. Böylece döküm için daha yüksek sıcaklık gerekme ve yüksek sıcaklıkta yapılan ergitme sonucu potada hasar meydana gelebilmektedir.

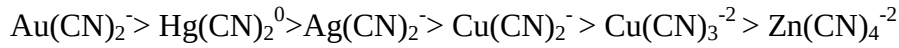
Sülfürlü altın cevherlerinde önemli oranda bulunan Fe-sülfür mineralleri siyanürde belli oranda çözünerek kuvvetli Fe(CN)_6^{-4} bileşiğini oluşturmaktadır. Ancak, bu şekilde çözünmüş Fe'nin 1000 ppm gibi yüksek değerlerde dahi altın adsorpsiyonuna önemli bir etkisi olmamaktadır. Zn-siyanür bileşiğinin ise Au adsorpsiyonunda belirgin bir etkisinin olmadığı pH 6-12 arasında yapılan adsorpsiyon çalışmalarıyla tespit edilmiştir [18, 47].

Ayrıca sülfürlü minerallerin siyanür liçinde çözünmesiyle oluşan tiyosiyanat SCN^- iyonunun, literatüre göre, 1000 ve 2000 ppm SCN^- gibi yüksek oranlarda Cu ve Ag kadar olmasa bile Au'nun adsorpsiyonunu azalttığı tespit edilmiştir [18].

Bununla birlikte, liç çözeltisindeki metal-siyanür bileşiklerinin aktif karbona adsorpsiyonu, selektif olarak gerçekleşmektedir. Aktif karbon, en güçlü olarak Au(CN)_2^- kompleksini adsorbe etmektedir. Ag(CN)_2^- bileşiğinin adsorpsiyonu, Au(CN)_2^- adsorpsiyonu ölçüsünde güçlü olmamakla birlikte yine kuvvetle adsorbe

olabilmektedir. $\text{Hg}(\text{CN})_2^0$ bileşiği ise ortamda bulunduğunda adsorpsiyon için $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ve $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ile yarışmaktadır. Cu-siyanür kompleksleri olan $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ bileşikleri, farklı adsorpsiyon özellikleri göstermektedir. $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ bileşiği karbona kuvvetle adsorbe olurken ortamda fazla oranda bulunduğunda önceden adsorplanmış $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'yi de desorplayıp yerine kendisi geçebilmekte, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ nin adsorpsiyonu ise önemsiz ölçüde kalmaktadır. $\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$ bileşiği ise Au, Ag ve Hg bileşiklerinden zayıf, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ 'den kuvvetli adsorbe olmasıyla ortamda yoğun olarak bulunduğunda, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin adsorpsiyon hızını düşürebilmektedir. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ ve $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$ komplekslerinin adsorpsiyonu ise ihmal edilebilir seviyede gerçekleşmektedir [48].

Buna göre, çeşitli metal-siyanür bileşiklerinin aktif karbona adsorpsiyon afinitesi literatürde aşağıdaki gibi verilmektedir [48]:



Önceki çalışmalarda, aktif karbona seçimli adsorpsiyonun molekülün iyonik çapına ve hidratasyon derecesine bağlı olduğu teorisi ileri sürülmüştür. Metallerin atom çapları ise, Au 1,79 Å, Ag 1,75 Å, Ni 1,62 Å ve Cu 1,57 Å olarak siyanürlü bileşiklerinin hidratasyon derecesine bağlı olarak farklı kalınlıklarda su molekülleri ile kaplanmasıyla gerçekleşen molekül çaplarından farklıdır. Metallerin aktif karbona adsorpsiyonunda kuvvetli adsorplanan metalden zayıfa doğru sıralaması, metal siyanür bileşiğinin hidratasyon derecesi ile doğru orantılı olduğu görülmektedir. Metal çaplarının ise metal siyanür bileşiklerinin aktif karbona adsorplanma derecesiyle herhangi bir bağlantısı olmadığı belirlenmiştir. Hidratasyon derecesi, metal-siyanür bileşiğinin hidrofilik özellik gösterme derecesine bağlı olarak metal-siyanür bileşiğinin su molekülleri ile kaplanması olarak tanımlanmaktadır. Bu şekilde, metal-siyanür bileşikleri farklı kalınlıkta su ile kaplanmakta (hidratasyon kabuğu) ve molekül çapları artmaktadır. Buna göre, aktif karbona adsorpsiyon afinitesi en yüksek olan $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin iyonik çapı büyük olmasına rağmen diğer metal-siyanür bileşiklerine göre daha küçük hidratasyon kabuğuna sahiptir. Bu durum, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'nin çevresindeki su moleküllerinin ortalama adedi olarak tanımlanan hidratasyon sayısının düşük olduğu anlamına gelmektedir. Buna göre, hidratasyon sayısı düştükçe karbon adsorpsiyon afinitesi yükselmektedir [48, 49].

Su molekülleri, CN^- iyonundaki nitrojen ile birleştiğinden, genelde metal-siyanür bileşiğindeki CN^- iyonu arttığında hidrasyon derecesi ve dolayısıyla çevresindeki su kabuğu kalınlığı da artmaktadır. CN^- iyonu adedi azaldığında ise, molekülün hidrofobik özelliği artmakta ve su kabuğu kalınlığı azalmaktadır. Buna ek olarak, $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ bileşiği, hidrofobik özellik göstermekle birlikte birbirlerine bağlanarak, adsorpsiyonu kolaylaştıran kümeler oluşturmaktadır. Benzer şekilde, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ iyonları da $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ 'den daha zayıf olsa da yine kümeler oluşturabilmektedir. Küme oluşumu, molekülün aktif karbon üzerinde stabilizasyonunu sağlayabilmektedir [48].

4.5 Adsorplanmış Au'nun desorpsiyonu (Sıyırma)

Siyanür liçi sonrası altın ile yüklenen granül aktif karbon pülpten ayrılarak sıyırma kolonuna alınmaktadır. Burada, karbondan yüksek konsantrasyonda ve yüksek sıcaklıkta NaCN ve NaOH içeren çözeltilerin geçirilme işlemlerini de içeren proseslerle altın sıyrılarak çözeltiliye alınmaktadır. Yüksek NaCN ve NaOH içeren çözeltilerin kolona verilmesiyle, adsorpsiyon şartları tersine çevrilmektedir. Örneğin, adsorpsiyon ekzotermik olduğundan yüksek sıcaklık desorpsiyonu kolaylaştırmaktadır; ve Ca^{+2} iyonu adsorpsiyon için gerekli olduğundan sıyırma çözeltilisinde Ca^{+2} iyonu istenmemekte onun yerine Au'nun yeniden çözeltiliye geçmesi amacıyla ortama NaOH halinde Na^+ verilmektedir. Yüksek konsantrasyonda Au içeren sıyırma çözeltilisi elektrolize gönderilmekte ya da Zn ile çöktürmeye tabi tutularak kazanılabilmektedir [50,51].

4.5.1 Atmosferik Zadra prosesi

Atmosferik Zadra Prosesi altının karbondan sıyrılmasında endüstriyel çapta kullanılan ilk sıyırma yöntemi olmuştur. Proses 1950'li yılların başında J. B. Zadra ve diğerleri tarafından U.S. Bureau of Mines'da geliştirilmiştir. Bu yöntem basitliği sayesinde halen yaygın olarak kullanılmaktadır.

90 °C sıcaklığındaki %1 NaOH ve %0,1 NaCN içeren sıyırma çözeltilisi, saatte 2 yatak hacmi (bed volume) hızıyla kolondan geçirilerek uygulanmaktadır. Bu işlem 48-72 saat arası sürmekte ve yüklü karbondaki altın 4670 ppm'den 90 ppm'e düşürülebilmektedir [50].

Atmosferik Zadra Prosesinin dizaynı ve operasyonunun kolaylığı yanında sıyrmanın uzun süre alması en önemli dezavantajını oluşturmaktadır. Bu şekilde, diğer sıyırma

prosesi alternatiflerine göre daha büyük ekipmanlara ve bir sıyırma işleminde daha fazla karbon miktarına gereksinim olmaktadır [50].

4.5.2 Basınçlı Zadra prosesi

U.S. Bureau of Mines’da devam eden çalışmalar sonucu, atmosferik zadra prosesi sıyırma çözeltisinin sıcaklığını daha da artırabilmek için sıyırma kolonunu yüksek basınçlı çalışmaya uygun olarak geliştirmiştir. Bu şekilde, sıyırma çözelti sıcaklığının 140 dereceye ulaşmasıyla sıyırma işlemi 48-72 saatten 10-14 saate indirilebilmiştir. 150 derece sıcaklığında ise sıyırma verimi maksimuma ulaşmaktadır. Daha yüksek sıcaklıklarda siyanür parçalanmakta ve Au metalik halde karbon üzerine çökmektedir. Tipik bir Basınçlı Zadra Prosesinin aşamaları Çizelge 4.1’deki gibidir [50].

Çizelge 4.1 : Basınçlı Zadra Prosesinin aşamaları.

Aşama	Çözelti	Süre
Kolon dolumu	Transfer suyu	90 dakika
Sıyırma	% 0,1 NaCN + %1NaOH	480 dakika
Karbon soğutma	Taze su	60 dakika
Karbon boşaltımı	Transfer suyu	30 dakika
TOPLAM		11 saat

4.5.3 AARL prosesi

Anglo American Research Laboratories (AARL) prosedürü ilk olarak 1980 yılında, Güney Afrika’daki President Brand Altın Madeninde uygulanmıştır. O zamandan beri AARL prosesi Güney Afrika ve Avustralya’da standart prosedür olarak uygulanmaktadır [50].

Karbon, bu proste, kolondaki karbondan öncelikle %3 HCl ile yıkanmakta ve bunu takiben temiz su ile durulanmaktadır. Sonrasında, karbon %3 NaCN ve %1 NaOH içeren çözeltide 30 dakika ıslatılmaktadır (soak). Islatma sonrası 110 derecede taze su geçirilerek altın sıyırılmaktadır. Sıyırma çözeltisindeki Au ise elektroliz ile kazanılmaktadır [50].

Bu sistemin avantajı, 8 saatlik toplam süresi ile Zadra prosesinden daha kısa olması ve Zadra prosesinden farkı ise Zadra prosesinde sıyırma işlemi kolondan sıcak

NaCN+NaOH çözeltisinin geçirilmesiyle yapılmakta; AARL’de ise NaCN+NaOH çözeltisinde karbon bekletilmekte ve sonrasında yüksek kaliteli taze sıcak su geçirilerek sıyırma sağlanmaktadır. Sıyırma suyu sıcaklığının 110 °C olması nedeniyle kaynamayı önlemek için AARL sıyırma kolonu da basınçlı çalışmaktadır.

AARL prosesinin dezavantajı ise yüksek kaliteli taze su gerektirmesi ve su tüketiminin yüksek olmasıdır. Tipik bir AARL sıyırma prosesinin aşamaları Çizelge 4.2’deki gibidir [50].

Çizelge 4.2 : AARL sıyırma prosesinin aşamaları.

Aşama	Çözelti	Süre
Kolon Dolumu	Karbon	90 dak
Asit yıkama	%3 HCl	20 dak
Durulama	Kullanma suyu	90 dak
Ön ısıtma	Kullanma suyu	30 dak
Islatma (Pre Soak)	90 derecede %3 NaCN,%1NaOH	30 dak
Sıyırma	110 derecede kullanma suyu	180 dak
Soğutma	kullanma suyu	30 dak
Karbon Transferi	Transfer suyu	30 dak
Toplam		7 saat 50 dak

4.5.4 Alkollü sıyırma

USBM tarafından sürdürülen çalışmalarda sıyırma çözeltisine alkol ilavesinin atmosferik Zadra sıyırma prosesinin süresini kısalttığı tespit edilmiştir. %20 oranında etil ya da metil alkol ilave edilen sıyırma çözeltileriyle sıyırma süresi 48-72 saatten 12-16 saate düşürülebilmektedir. Etil alkol, buharı metil alkolünkine göre daha az sağlık sorunu oluşturduğundan tercih edilmektedir. Alkollü sıyırma çözeltisi kullanımının en önemli dezavantajı sıyırma sonrası elektroliz işleminde yangın tehlikesi olmaktadır. Elektrolizde oluşan bir kıvılcım alkollü çözeltiyi tutuşturabilmektedir. Bu nedenle, alkol yerine, yanma tehlikesi bulunmayan glikol tercih edilebilmektedir. Glikolün pahalı olması ve alkole göre daha fazla olan 24-36 saatlik sıyırma süresi gerektirmesi başlıca dezavantajlarını oluşturmaktadır.

%20-25 glikol ve %2 NaOH içeren 90 derecelik sıyırma çözeltileriyle genellikle NaCN’e ihtiyaç olmadan sıyırma gerçekleştirilebilmektedir [50].

4.5.5 Mikron sıyırma

Mikron sıyırma prosesi, Avustralya'daki Micron Research tarafından geliştirilmiş en güncel yöntemdir. Bu yöntemde, sıyırmada alkol kullanılmakta, ancak dolu sıyırma solüsyonundaki alkolün elektroliz öncesi buharlaştırılarak çözeltiyi terk etmesi sağlanmaktadır. Böylece çözeltinin tutuşma riski bertaraf edilebilmektedir. Sıyırma süresi 8 saat olup, yöntem, aşağıdaki aşamalardan oluşmaktadır [50]:

Bu yöntemde öncelikle, %1-2 NaOH ve %5-10 NaCN çözeltisi ile (yüksek Au,Ag ve Cu içeriklerinde %20 NaCN) ortam sıcaklığında pre-soak (ıslatma) uygulanmaktadır. Bunu takiben pre-soak çözeltisi kolondan tamamen alınmaktadır.

Kolona yatak hacminin 0,5 katı kadar metil ya da etil alkol ilave edilmekte ve kolon alt kısmından ısıtılmaktadır. Bu şekilde, altın sıcak alkol ile sıyırılmaktadır.

Sıyırma sonrasında altın dolu sıyırma çözeltisi ısıtılarak alkolün çözeltiyi terk etmesi ve alkolün tekrar kazanılması sağlanmaktadır.

Micron sıyırma yöntemi ile elde edilen sıyırma çözeltilerindeki altın konsantrasyonu Zadra ve AARL proseslerinkinden yüksek olduğundan elektroliz işlemine alternatif olarak altının kimyasal çöktürme ile kazanılması düşünülebilmektedir. Ayrıca bu yöntemde sıyırma sonrası karbonun aktivitesi arttığından sıyırmadan çıkan karbonun liçe verilmeden önce re-aktivasyonuna daha az ihtiyaç duyulmaktadır.

4.6 Kullanılmış Aktif Karbonun Yeniden Aktivasyonu

Aktif karbon, altın adsorpsiyonu sırasında liç çözeltisinde bulunan organik ve inorganik maddelerle kirlenmektedir. Bu maddeler, aktif karbon üzerindeki aktif kısımları kaplamakta ve gözenekleri de tıkararak altının aktif karbona geçişini kısıtlayarak adsorpsiyon kapasitesi ve hızını düşürmektedir.

İnorganik maddelere örnek olarak liç çözeltisine kireç ilavesinden kaynaklanan CaCO_3 ve organik maddelere örnek olarak tank üzerlerindeki mekanik ekipmanların yağlanması sırasında pülpe karışabilen gres yağı verilebilmektedir. Bu kirleticiler, karbonun adsorpsiyon kapasitesinin yanında sıyırma verimini de düşürebilmektedirler [52,53].

Karbonun gözeneklerini tıkayan inorganik kirleticiler, sıyırma öncesi asit yıkama ile uzaklaştırılabilmekte, organik maddeler ise sıyırma işlemi sonrasında karbon tekrar

adsorpsiyon aşamasına verilmeden önce termal işleme karbondan uzaklaştırılmaktadır. Bu işleme yeniden aktivasyon işlemi adı verilmektedir.

Karbon döner fırında buhar ile 650 – 750 °C’de aktifleştirilmektedir. Organik kirleticilerin bir kısmı yanarak, bir kısmı ise buhar ile reaksiyona girerek karbondan uzaklaşmaktadır. Buhar, ayrıca, karbondaki aktif bölgelerin oluşumunu sağlamakta ve karbonun oksitlenmesini engellemektedir [52,53].

Organik kirleticiler, bertaraf edilebilme şekline göre 3’e ayrılmaktadır:

- a- Tip I: Karbondaki aktif kısımlara zayıf olarak bağlanan ve kolay uçabilen kirleticiler,
- b- Tip II: Termal olarak uçurulamayan ve daha yüksek sıcaklıklara çıkılarak parçalanması gereken, karbon yüzeyine kuvvetli bağlanan organik kirleticiler,
- c- Tip III: Tip II kirleticilerin parçalanmasından oluşan kalıntılardır. Bu kalıntılar da yüksek sıcaklıkta buhar ile gözeneklerden uzaklaştırılabilmektedir.

Döner fırında aktif karbonun termal re-aktivasyon kademeleri aşağıdaki gibidir:

- a- Kuruma (<200 °C) : Karbon fırına %25 nem içeriği ile girmekte ve bu aşamada gözeneklerdeki su kaynayarak ortamı buhar halinde terk etmekte karbon kurumaktadır.
- b- Gazlaşma (200 – 500 °C) : Döner fırının ilk 1 metresinde sıcaklık 200 – 500 °C arasına ulaşır Tip I organik kirleticiler gazlaşıp karbonu terk etmektedir.
- c- Piroliz (500 – 700 °C): Bu aşamada tip II organik materyalleri sıcaklıkla parçalanmakta (piroliz) ve bu parçalanma ürünleri olan Tip III organik artık maddeler oluşarak gözeneklerde birirmektedir.
- d- Piroliz kalıntılarının uzaklaştırılması (≈ 750 °C) : Fırının son metresinde sıcaklık 750 °C’ye ulaşmakta ve fırının bu son kısmında su enjekte edilmektedir. Su enjeksiyonuyla oluşan buhar, piroliz kalıntısı organik materyalleri (tip III) selektif olarak oksitleyerek gazlaştırmaktadır. Buhar, karbonun yanmasını önleyen inert bir atmosfer oluşturmaktadır. Ayrıca buharın, karbondaki yeni aktif kısımların oluşmasını sağladığı düşünülmektedir.

- e- Karbonun soğutulması ve dışarı alınması: Fırının son kısmında enjekte edilen su ile karbon sıcaklığı 750'den 250 °C'ye düşürülmekte ve böylece karbonun dışarıya çıktığında aşırı sıcak olması nedeniyle oksitlenmesi önlenmektedir. Karbon fırından çıkınca adsorpsiyon ünitesine verilmeden önce su ile karıştırılarak vessel tanka alınmakta, böylece uzun süreli dışarıda durmasıyla oksitlenme sonucu oluşabilecek aktivite kaybı engellenmektedir.

Aktif karbon adsorpsiyon ünitesine vessel tanktan su ile birlikte transfer edilmektedir. Adsorpsiyon ünitesinin girişinde bulunan elek yardımıyla karbon adsorpsiyon ünitesine girerken beraberindeki suyun fazlası ayrılmaktadır.

5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmalarda, değişik konsantrasyonlardaki Au-siyanürün aktif karbona adsorpsiyonunu, sonrasında 10 ppm sabit Au konsantrasyonlarında değişik oranlarda Ag, Ni ve Cu ilave edilerek, bu metallerin tek tek Au adsorpsiyonuna etkisi incelenmiştir. Sonrasında ise 10 ppm Au ile birlikte Ag, Ni ve Cu'nun değişik konsantrasyonlarda beraber ilave edildiği adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler 200 ppm NaCN ve pH: 10,7 - 11'de bottle roll ile gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon mekanizması, ise değişik sıcaklıklarda Au adsorpsiyon testlerinin gerçekleştirilmesiyle tespit edilmiştir. Bu testlerden elde edilen adsorpsiyon verileri kullanılarak izoterm ve modelleme çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İzoterm çalışmalarında, Freundlich ve Langmuir izotermi kullanılmıştır. Modelleme işlemlerinde ise, k-n, Nicol-Fleming, Film Difüzyon ve Dixon modelleri kullanılmıştır. Bu modeller kullanılarak model parametreleri bulunmuştur.

5.1 Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonun Özellikleri

Aktif karbonun özellikleri aşağıdaki gibi belirtilmiştir [54].

- Hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş olup yüksek sıcaklıktaki buhar ile aktive edilmiştir.
- %90 ve üzeri -3,35mm +1,7 mm boyut aralığında olup, -1,7 mm ve +3,35mm boyutundaki karbon miktarı %5'i geçmemektedir.
- Kuru yoğunluk: 490 – 530 kg/m³ arasında değişmektedir.
- Maksimum %3 kül içermektedir.
- Maksimum %8 nem içermektedir.
- Sertlik sayısı minimum 97'dir.

Deneylerde kullanılan aktif karbonun BET yüzey alanı ve ortalama gözenek boyutu analizi TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezinde, Quantachrome Instruments marka Nova 4000 E model yüzey alanı cihazında gerçekleştirilmiştir. Analiz

öncesinde numune, etüvde 150 °C’de 16 saat kurutulmuş, cihazın degas bölümünde ise 300 °C’de yaklaşık 5 saat azot gazı altında degas işlemine tabi tutulmuştur.

Aktif karbonun BET yüzey alanı, 1035 m²/g, DR metoduna göre mikropor yüzey alanı, 1248 m²/g, DR metodu ile mikropor hacmi, 0,4436 ml/g, DR metoduyla mikropor çapı ise 1,528 nm olarak hesaplanmıştır.

5.2 Yöntem ve Techizat

Altının aktif karbona adsorpsiyonunda çeşitli metallerin etkisini incelemek için adsorpsiyon deneyleri yapılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinde çözeltide en çok bulunabilecek ve altının aktif karbona adsorpsiyonunu etkileyebilecek gümüş, bakır ve nikel metalleri seçilmiştir. Adsorpsiyon deneyleri, Çizelge 5.1’de belirtilen metal konsantrasyonlarında yapılmıştır.

Çizelge 5.1 : Adsorpsiyon testlerinde çözeltideki seçilen metal konsantrasyonları.

Çözeltide metal konsantrasyonları			
Au ppm	Ag ppm	Ni ppm	Cu ppm
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
10	20	0	0
10	50	0	0
10	100	0	0
10	200	0	0
10	0	40	0
10	0	80	0
10	0	160	0
10	0	250	0
10	0	0	90
10	0	0	180
10	0	0	300
10	50	50	70
10	100	100	150
10	200	200	300

Adsorpsiyon çözeltisi 500 ml ve karbon konsantrasyonu 0,6 g/L olarak seçilmiştir. 1,3,5,7,22,30,48 saatlerde 15’er ml çözelti çekilmiş ve bu çözeltinin metal analizlerinden adsorpsiyon verimleri hesaplanmıştır. NaCN 200 ppm olacak şekilde ilave edilmiş ve pH NaOH ile 10,7 – 11 arasında tutulmuştur. Deneylerde, hindistan

cevizi kabuğundan elde edilen Eurocarb firmasının PH5 6*12 tipi aktif karbonunun 2.36 – 1,7 mm boyut aralığındaki fraksiyonu kullanılmıştır.

Adsorpsiyon kinetiği deneyleri sonrasında, yüklü granül karbon numuneleri, SEM ve yarı kantitatif elementel analiz sistemi) kullanılarak incelenmiştir.

Sıcaklıkla ilgili adsorpsiyon deneyleri ise 3, 20 ve 40 °C'de, beher – çelik karıştırıcı sistemi ile her saat 10 ml çözelti çekilerek 4 saatte gerçekleştirilmiştir. Her sıcaklık deneyinde 1, 2, 3 ve 4. saatlerde alınan 10'ar ml'lik çözeltilerde altın analiziyle her sıcaklık için k-n adsorpsiyon kinetiği modeli kullanılarak adsorpsiyon kinetik grafikleri oluşturulmuş ve k-n modelindeki, adsorpsiyon hız sabiti k (1/saat) kinetik grafiği denklemlerinden bulunmuştur. Her sıcaklık için bulunan hız sabiti değerleri, Arrhenius Denkleminde yerlerine konularak $\ln(k) - 1/T$ grafiği çizilmiş ve bu grafiğin denkleminde aktivasyon enerjisi E_a , kJ/mol cinsinden hesaplanmıştır.

Adsorpsiyon çözelti numunelerinden, Au, Ag, Ni ve Cu analizi ise, Au için öncelikle Au'nun çözelti fazından DIBK (Diizobütil keton)'e alınması ve sonrasında AAS (Atomik Adsorpsiyon Spektroskopi) ile okunması, Ag, Ni ve Cu'nun ise çözelti numunelerinden direkt AAS ile okunmasıyla gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon deneylerinden bulunan sonuçlar Freundlich ve Langmuir İzotermlerine göre modellenmiştir. Sadece altın içeren deneylerin adsorpsiyon kinetiği modellenmesinde k-n, Dixon, Nicol-Fleming, Langmuir izotermli Film difüzyon ve Johns yöntemleri kullanılmıştır. En uygun bulunan modellerden olan k-n yöntemi kullanılarak diğer metal içeren tüm deney sonuçları da modellenmiştir; k ve n model parametrelerinin metal içeriklerine göre değişimleri grafikler halinde tespit edilmiştir.

Bu çalışma kapsamında sentetik adsorpsiyon çözeltilerinin hazırlanmasında, literatürde çoğu çalışmada da uygulanan AARL (Anglo American Research Laboratories) yöntemi kullanılmıştır.

AARL yöntemine göre saf suya, 3,1 g/L borik asit (H_3BO_3), 3,2 g/L kalsiyum klorür ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$), 200 ppm NaCN olacak şekilde ilave edilmiş ve pH NaOH ile 10,7 – 11 arasında tutulmuştur.

Ayrıca, adsorpsiyon çözeltisinde $Au(CN)_2^-$ elde etmek için 1000ppm'lik Au konsantrasyonunda $AuCl_3$ bileşiği içeren analitik kalitede standart altın çözeltisi kullanılmıştır. Adsorpsiyon testlerinde Ag, Cu ve Ni'in altının aktif karbona

adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir. Buna göre, yukarıdaki gibi hazırlanan sentetik çözeltiye belli oranlarda Ag, Cu ve Ni tuzları ve yine NaCN ilavesiyle bu metallerin çözünmüş siyanürlü bileşikleri de oluşturulmuştur.

Ag iyonları için AgNO_3 , Cu iyonları için $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ni iyonları için $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kullanılmıştır. Bu metallerin sentetik çözeltideki siyanür bileşiklerinin ise $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$ ve $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$ olduğu, metal tuzu ilavesi sonrasında ortamda kalan serbest siyanür konsantrasyonu stokiometrik hesap ile belirlenmiştir.

Adsorpsiyon başlangıcı ve sonunda çözeltideki NaCN oranı AgNO_3 – rodanin titrasyonu ile tespit edilmiş, pH'ı da WTW pH metre ile kontrol edilmiştir. 48 saat sonunda NaCN konsantrasyonunun değişmeden 200 ppm olarak kaldığı, pH'ın ise 10,7-11,0 arasında olduğu tespit edilmiştir. Ni ve Cu'nun analitik kalitede klorürlü tuzları, analitik kalitede AgNO_3 ve aynı kalitede NaCN kullanılmıştır.

Adsorpsiyon testleri şişe döndürücü ile 2,5 litrelik şişeler ve bu şişelerin 30 rpm'de merdaneler üzerinde çevrilmesiyle ve adsorpsiyon mekanizması testleri çözeltideki 0,6 g/l granül karbonun 500 ml'lik beherde çelik karıştırıcıyla 300 rpm'de karıştırılmasıyla gerçekleştirilmiştir. 40 °C sıcaklık, beher hot plate üzerindeyken sağlanmış, 3 °C sıcaklık ise beher buzlu suya daldırılarak gerçekleştirilmiştir. 20 °C sıcaklık ise ortam şartları değiştirilmeden sağlanabilmiştir.

Granül karbonun SEM analizleri JEOL/JSM-6335F-INCA/EDS (Taramalı Elektron Mikroskobu – SEM ve Yarı Kantitatif Elementel Analiz Sistemi) kullanılarak; yüzey alanı tespiti ise, Quantachrome Instruments marka Nova 4000 E model yüzey alanı cihazında gerçekleştirilmiştir.

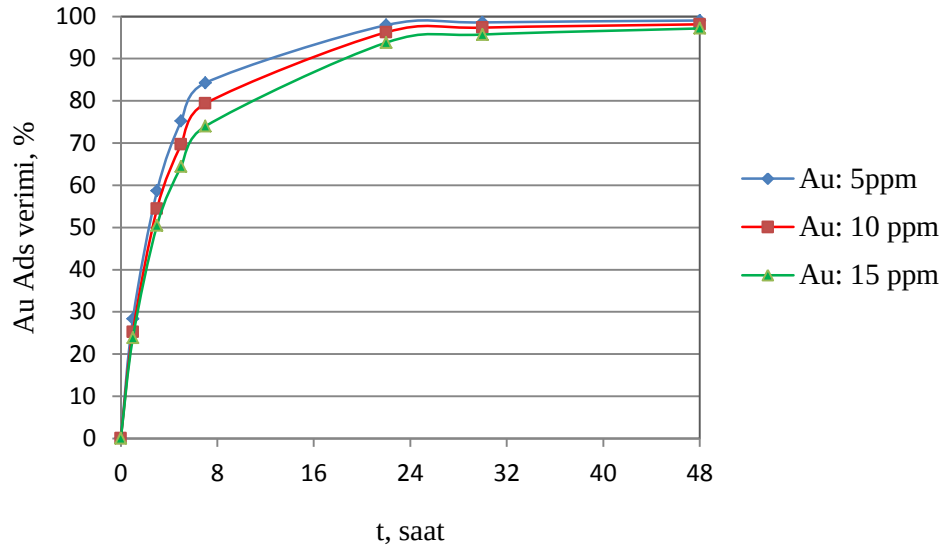
5.3 Adsorpsiyon Deney Sonuçlarının Değerlendirilmesi

5.3.1 Au konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi

5, 10 ve 15 ppm Au içeren çözeltilerin adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. pH:10,7-11'de 200 ppm NaCN ve 0,6 g/l granül karbon kullanılarak yapılan deneylerin sonuçları, Çizelge 5.2 ve Şekil 5.1'de verilmiştir.

Çizelge 5.2 : Au konsantrasyonunun altının aktif karbona adsorpsiyonuna etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.

saat	Au adsorpsiyon verimi, %			Çözeltide Au, ppm		
	Au: 5ppm	Au: 10 ppm	Au: 15 ppm	Au: 5ppm	Au: 10 ppm	Au: 15 ppm
0	0	0	0	5,37	10,44	15,57
1	28,29	25,25	23,83	3,92	7,95	12,09
3	58,65	54,41	50,48	2,33	4,99	8,08
5	75,19	69,66	64,45	1,43	3,39	5,91
7	84,25	79,36	73,96	0,92	2,34	4,38
22	97,94	96,23	93,8	0,13	0,45	1,09
30	98,59	97,35	95,71	0,09	0,32	0,76
48	99,04	98,13	97,16	0,06	0,23	0,51



Şekil 5.1:Değişik Au konsantrasyonlarında, Altın adsorpsiyon veriminin süreye göre değişimi.

Şekil 5.1'e göre, 5-10-15 ppm Au konsantrasyonlarında Au adsorpsiyon verimi 24 saate kadar Au konsantrasyonuyla ters orantılı olarak değişmekte, süre 48 saate uzatıldığında ise tüm verimler birbirine yaklaşımaktadır. Au-siyanür bileşiği, bu çözelti konsantrasyonlarında literatürdeki gibi aktif karbona tamamına yakını adsorbe olabilmektedir [48].

Au'nun adsorpsiyon kinetiğinde 3 aşama bulunmaktadır. İlk 8 saate kadar Au'nun adsorpsiyon kinetiği çok hızlıdır. Yaklaşık Au'nun %80'i karbona adsorbe olmaktadır. 8 saatten sonra Au'nun adsorpsiyonu yavaşlamakta ve 8-22 saatleri arasında çözünme hızı orta düzeyde olmaktadır. Au adsorpsiyonu yaklaşık %90'ı 22 saatte tamamlanmaktadır. 22 saatten sonra adsorpsiyon hızı yavaşlamakta ve 48

saatte hemen hemen tamamlanmaktadır. Bu durum, literatürün, Au-siyanürün ilk saatlerdeki adsorpsiyonunun yüzey film difüzyonu ile hızlı olduğu, adsorpsiyonun bu aşamada makro ve mezogözeneklerde gerçekleştiği ve sonraki aşamada, denge durumuna yaklaşıldıkça altının karbon yüzeyinden mikrogözenek yüzeylerine difüzyonu aşamasına geçmesiyle adsorpsiyonun daha düşük hızda devam ettiği gözenek difüzyonu mekanizması ile gerçekleştiği bilgisiyle örtüşmektedir [44-46].

Yapılan bu deneylerin sonucunda, Au'nun karbona adsorpsiyonunda 22 saatlik bir adsorpsiyon süresine ihtiyaç olduğu ortaya çıkmaktadır.

Bundan sonraki testlerde, 10 ppm Au konsantrasyonu sabit alınarak değişik konsantrasyonlarda Ag, Cu, Ni ayrı ayrı ilave edilerek Au adsorpsiyonuna etkileri incelenmiştir.

5.3.2 Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi

10 ppm Au sabit tutularak gümüş konsantrasyonları ise 20, 50, 100, 200 ppm seçilerek Ag'nin Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Çözeltide Au ile birlikte Ag analizi de yapılmış, aynı zamanda Ag adsorpsiyonu da incelenmiştir. Sonuçlar, Çizelge 5.3, 5.4, 5.5, 5.6 ve Şekil 5.2'de verilmektedir.

Çizelge 5.3 :Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisine ait deneylerin sonuçları.

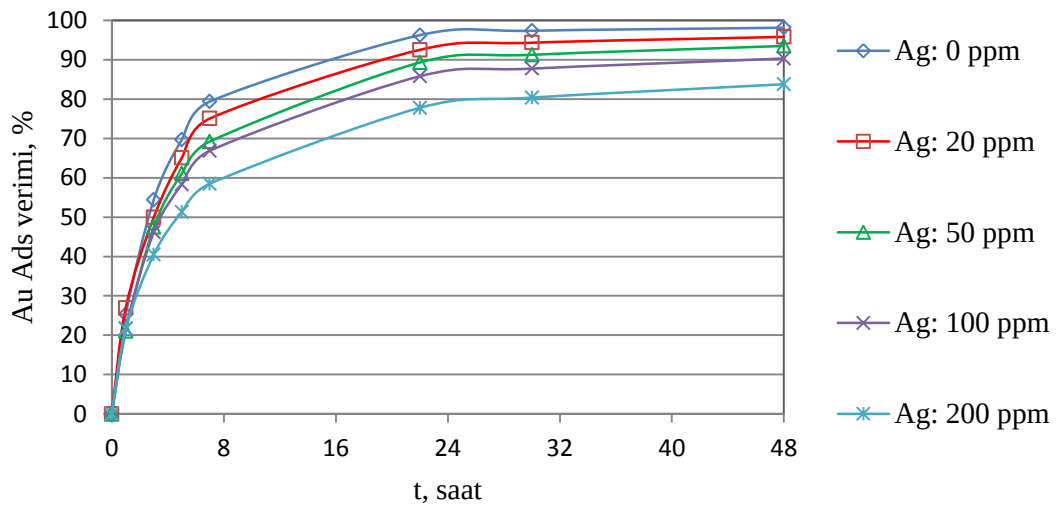
Au adsorpsiyon verimi, %					
saat	Ag: 0 ppm	Ag: 20 ppm	Ag: 50 ppm	Ag: 100 ppm	Ag: 200 ppm
0	0	0	0	0	0
1	25,25	26,94	21,02	21,67	21,62
3	54,41	49,93	47,45	46,19	40,48
5	69,66	65,06	61,07	58,34	51,34
7	79,36	75,05	69,22	66,87	58,50
22	96,23	92,51	89,28	85,79	77,77
30	97,35	94,32	91,24	87,73	80,37
48	98,13	95,80	93,49	90,30	83,77

Çizelge 5.4 : Ag konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.

çözeltide Au,ppm					
saat	Ag: 0 ppm	Ag: 20 ppm	Ag: 50 ppm	Ag: 100 ppm	Ag: 200 ppm
0	10,44	10,0	10,39	10,85	11,79
1	7,95	7,47	8,36	8,67	9,46
3	4,99	5,25	5,73	6,13	7,36
5	3,39	3,74	4,32	4,83	6,12
7	2,34	2,71	3,46	3,89	5,27
22	0,45	0,85	1,26	1,73	2,91
30	0,32	0,65	1,03	1,50	2,58
48	0,23	0,48	0,77	1,19	2,13

Çizelge 5.5 : Ag konsantrasyonunun Ag adsorpsiyon verimine etkisini belirlemek için yapılan deneylerin sonuçları.

Ag adsorpsiyon verimleri %				
saat	Ag: 20 ppm	Ag: 50 ppm	Ag: 100 ppm	Ag: 200 ppm
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	12,88	10,70	9,75	6,96
3	18,83	15,42	11,41	14,39
5	24,68	17,81	12,49	9,16
7	27,93	23,86	14,72	10,70
22	36,92	28,09	18,07	17,10
30	41,45	29,01	18,20	15,56
48	46,90	31,69	17,33	18,83



Şekil 5.2 : Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 5.2’de görüldüğü üzere Ag konsantrasyonu arttıkça Ag karbona yüklenmede Au ile birlikte adsorplanarak Au adsorpsiyon verimini düşürmektedir. Ag konsantrasyonu arttıkça Au’nun aktif karbona adsorpsiyonu da düşmektedir. Bu

sonuçlar, literatürde de belirtilen Ag'nin de aktif karbona kuvvetli adsorpsiyon olması bilgisiyle örtüşmektedir. Ayrıca, 20 ppm Ag ve 10 ppm Au bulunan ortamda Au adsorpsiyon verimi düşmeye başlamaktadır. Buna göre, literatürde de belirtilen Au/Ag konsantrasyonu oranının $\frac{1}{2}$ olmasıyla Au adsorpsiyonunun engellenmeye başlayacağı bilgisini de teyit etmektedir [14, 18,43,48].

Ag iyonları, Au'nun adsorpsiyon verimini ve kinetiğini düşürmekte, adsorpsiyon verimi eğrileri 3 eğimli niteliğini bozmamaktadırlar. Çözeltideki Ag iyonu konsantrasyonu arttıkça Au adsorpsiyon verimi düşmektedir. Bu düşme 200 ppm Ag konsantrasyonunda %20'leri bulmaktadır. Bu nedenle, altının yanında önemli oranda gümüş içeren cevherlere karbon adsorpsiyonu yöntemini uygulamak uygun olmamaktadır.

Çizelge 5.6 :Ag konsantrasyonunun aktif karbona Ag yüklenmesine etkisi.

	Ag: 20 ppm	Ag: 50 ppm	Ag: 100 ppm	Ag: 200 ppm
48 saatte karbondaki Ag	5915 ppm	10261 ppm	11216 ppm	24986 ppm
48 saatte Ag adsorpsiyon verimi	46,90%	31,69%	17,33%	18,83%

Çizelge 5.6'da görüldüğü üzere Ag adsorplanma verimi çözeltideki Ag konsantrasyonunun artmasıyla düşmektedir. Bunun sebebinin, karbonun Ag yönünden doygunluğuna yaklaşması ve bu doygunluk sonucu çözeltide, Ag'nin daha da arttırılmasıyla çözeltiden karbona yüklenmenin durma noktasına gelmesiyle çözeltide kalan Ag iyonlarının artması olduğu düşünülmektedir.

5.3.3 Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi

10 ppm Au sabit tutularak nikel konsantrasyonları ise 40, 80, 160 ve 250 ppm seçilerek Ni'nin Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi incelenmiştir. Çözeltide Au ile birlikte Ni analizi de yapılmış; aynı zamanda Ni adsorpsiyonu da incelenmiştir. Sonuçlar, Çizelge 5.7, 5.8, 5.9, 5.10 ve Şekil 5.3'de verilmektedir.

Çizelge 5.7 :Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi.

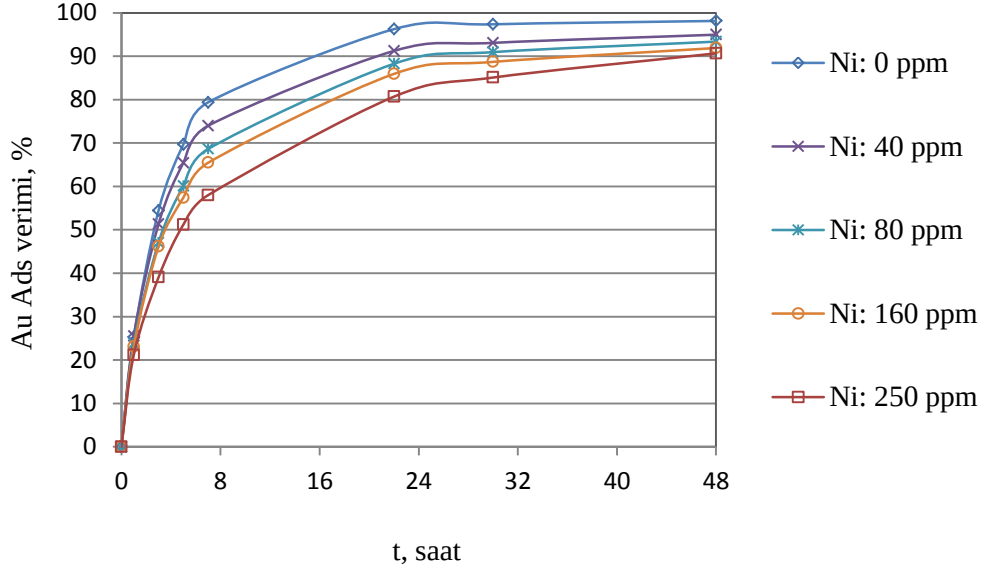
Au adsorpsiyon verimi, %					
saat	Ni: 0 ppm	Ni: 40 ppm	Ni: 80 ppm	Ni: 160 ppm	Ni: 250 ppm
0	0	0	0	0	0,00
1	25,25	25,54	23,78	23,05	21,18
3	54,41	51,32	47,05	46,13	39,05
5	69,66	65,43	60,11	57,4	51,17
7	79,36	73,97	68,63	65,45	57,98
22	96,23	91,22	88,26	85,92	80,68
30	97,35	93,08	90,94	88,69	85,08
48	98,13	94,96	93,36	91,89	90,65

Çizelge 5.8 :Ni konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisi.

çözeltide Au,ppm					
saat	Ni: 0 ppm	Ni: 40 ppm	Ni: 80 ppm	Ni: 160 ppm	Ni: 250 ppm
0	10,44	10,24	10,22	10,26	9,48
1	7,95	7,79	7,96	8,07	7,64
3	4,99	5,24	5,68	5,81	6,04
5	3,39	3,80	4,36	4,67	4,92
7	2,34	2,90	3,47	3,83	4,27
22	0,45	1,02	1,35	1,62	2,03
30	0,32	0,81	1,05	1,31	1,58
48	0,23	0,59	0,77	0,94	0,99

Çizelge 5.9 :Ni konsantrasyonunun çözeltideki Ni konsantrasyon değişimine etkisi.

çözeltide Ni, ppm				
saat	Ni: 40 ppm	Ni: 80 ppm	Ni: 160 ppm	Ni: 250 ppm
0	39,14	79,66	164,14	246,45
1	38,45	78,97	147,59	246,45
3	38,28	78,62	151,72	244,55
5	38,10	79,31	156,55	244,55
7	38,97	78,28	160,00	247,39
22	37,07	77,59	157,93	244,55
30	36,21	76,90	157,24	238,86
48	35,86	75,86	155,17	238,86



Şekil 5.3 : Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 5.3'ten de görüldüğü üzere Ni, karbona Ag'den daha az adsorbe olmakta, böylece Au'nun adsorpsiyonuna negatif etkisi Ag'den düşük olmaktadır. Ni-siyanürün etkisinin detaylı incelendiği bir çalışmaya literatürde rastlanılmamış olup metal-siyanürlerin hidrofillik özelliğinin artmasıyla aktif karbona adsorpsiyonunun azalacağı ve içerdiği CN^- molekülü sayısının artmasıyla da metal-siyanür bileşiğinin hidrofilik özelliğinin artacağı şeklindeki literatür bilgisine göre, $Ni(CN)_4^{2-}$ bileşiğinin 4 adet siyanür molekülü içermesiyle iki adet CN^- molekülü içeren $Ag(CN)_2^-$ 'den daha az adsorplanacağı ve bu nedenle altının adsorpsiyonunun Ag'den daha az engelleyeceği düşünülmekte olup bu durum deneysel sonuçlar ile örtüşmektedir [48].

Çizelge 5.10 : Ni konsantrasyonunun aktif karbona Ni yüklenmesine etkisi.

	Ni: 40 ppm	Ni: 80 ppm	Ni: 160 ppm	Ni: 250 ppm
48 saatte karbondaki Ni	2034 ppm	2356 ppm	5561 ppm	4706 ppm
48 saatte Ni adsorpsiyon verimi	8,38%	4,77%	5,46%	3,08%

Çizelge 5.9'a göre çözeltideki Ni konsantrasyonu, 160 ppm'e kadar arttırıldığında Ni adsorpsiyon verimi artmakta, ancak Ni konsantrasyonu 250 ppm'e kadar arttırıldığında Ni adsorpsiyon verimi düşmektedir. Ni'in çözeltide 160 ppm'den sonra karbona yüklenmesinin artmaması karbonun doygunluk sınırına ulaştığına işaret etmektedir.

5.3.4 Cu Konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi

10 ppm Au ile birlikte 90, 180, 300 ppm Cu, pH:10,7 - 11 ve 200 ppm NaCN'de adsorpsiyon testlerine tabi tutulmuştur. Cu, bu pH ve NaCN değerlerinde siyanürle $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ bileşiklerini oluşturmaktadır [55]. Deney çözeltilerine 90 ppm Cu içeren çözeltide toplam CN^- / Cu oranı 2.1 , 180 ppm Cu'da 1,5 ve 300 ppm Cu içeren çözeltide bu oran 1,3 olmaktadır. Bu oranlara göre, 200 ppm NaCN konsantrasyonu da dikkate alındığında $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ bileşiklerinin oluştuğu belirlenmiştir. Deney sonuçlarına göre, bu bileşiklerin karbona adsorpsiyonu ihmal edilebilir seviyede olup Au adsorpsiyonuna etkileri düşük kalmaktadır. Sonuçlar, Çizelge 5.11, 5.12, 5.13 ve 5.14 ile Şekil 5.4'de verilmektedir.

Çizelge 5.11 : Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyon kinetiğine etkisi.

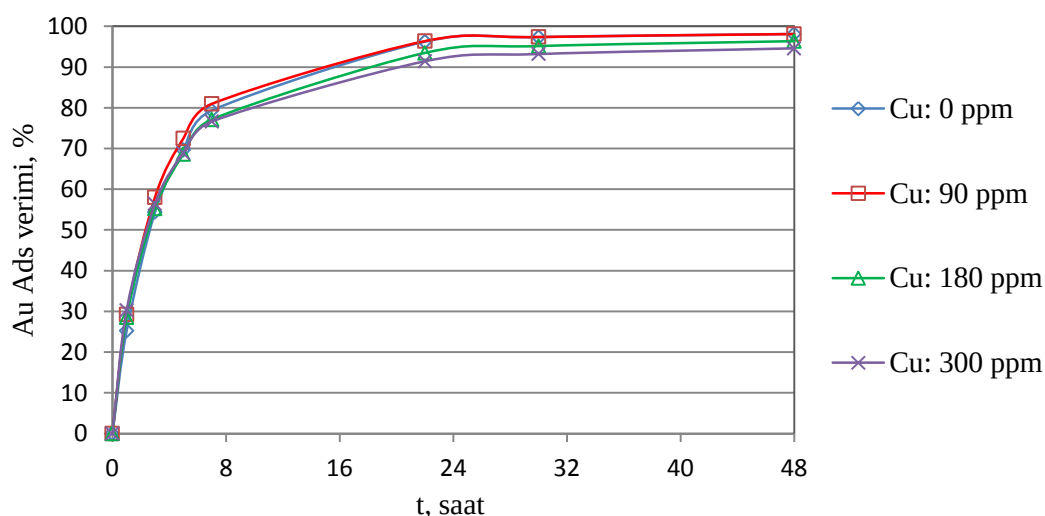
saat	Au ads verimi, %			
	Cu: 0 ppm	Cu: 90 ppm	Cu: 180 ppm	Cu: 300 ppm
0	0	0	0	0
1	25,25	29,23	28,56	30,26
3	54,41	58,05	55,26	56,44
5	69,66	72,51	68,64	68,89
7	79,36	80,96	77,15	76,64
22	96,23	96,37	93,48	91,42
30	97,35	97,38	95,16	93,20
48	98,13	98,10	96,36	94,59

Çizelge 5.12: Cu konsantrasyonunun çözeltideki Au konsantrasyon değişimine etkisi.

saat	Çözeltide Au, ppm			
	Cu: 0 ppm	Cu: 90 ppm	Cu: 180 ppm	Cu: 300 ppm
0	10,440	9,625	9,831	10,240
1	7,951	6,958	7,185	7,322
3	4,988	4,248	4,635	4,720
5	3,389	2,845	3,316	3,442
7	2,338	1,997	2,449	2,621
22	0,448	0,400	0,730	1,002
30	0,318	0,292	0,547	0,800
48	0,225	0,211	0,411	0,636

Çizelge 5.13:Cu konsantrasyonunun çözeltideki Cu konsantrasyon değişimine etkisi.

saat	Çözeltide Cu, ppm		
	Cu: 90 ppm	Cu: 180 ppm	Cu: 300 ppm
0	90,67	179,81	295,69
1	90,00	184,08	285,10
3	88,85	180,58	290,98
5	88,08	178,25	299,61
7	89,62	188,54	294,51
22	88,46	179,61	290,98
30	87,69	177,28	290,59
48	85,77	175,15	289,02



Şekil 5.4 :Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

Şekil 5.4'e göre, pH:11'de, 200 ppm NaCN konsantrasyonunda Cu'nun Au adsorpsiyonuna etkisi ihmal edilebilecek kadar düşük olmaktadır. Bakır, bu koşullarda karbona yüklenememektedir.

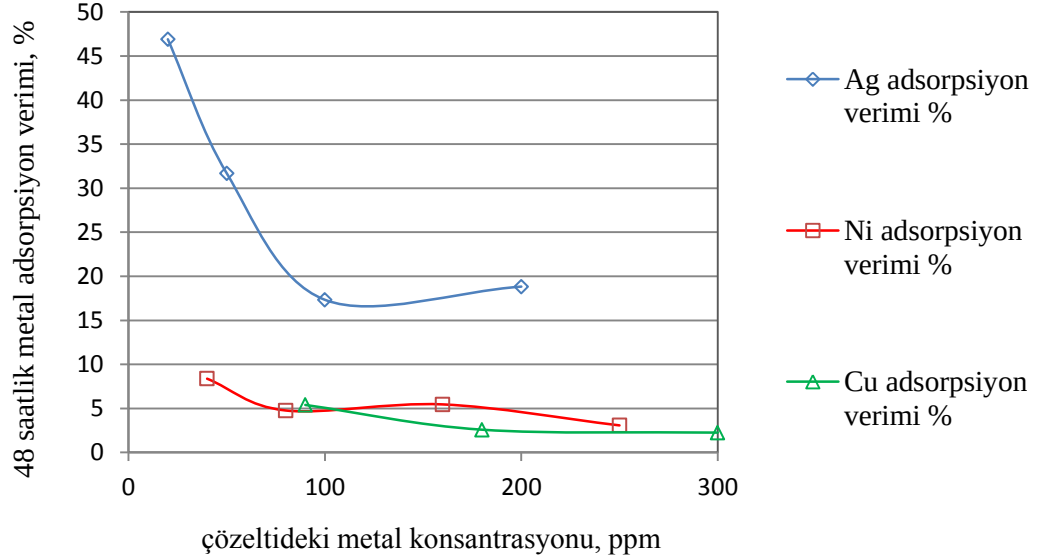
Çizelge 5.14 :Cu konsantrasyonunun karbona Cu yüklenmesine etkisi.

	Cu: 90 ppm	Cu: 180 ppm	Cu: 300 ppm
48 saatte karbonda Cu	3038 ppm	2889 ppm	4135 ppm
48 saatte Cu adsorpsiyon verimi	5,40 %	2,59 %	2,26 %

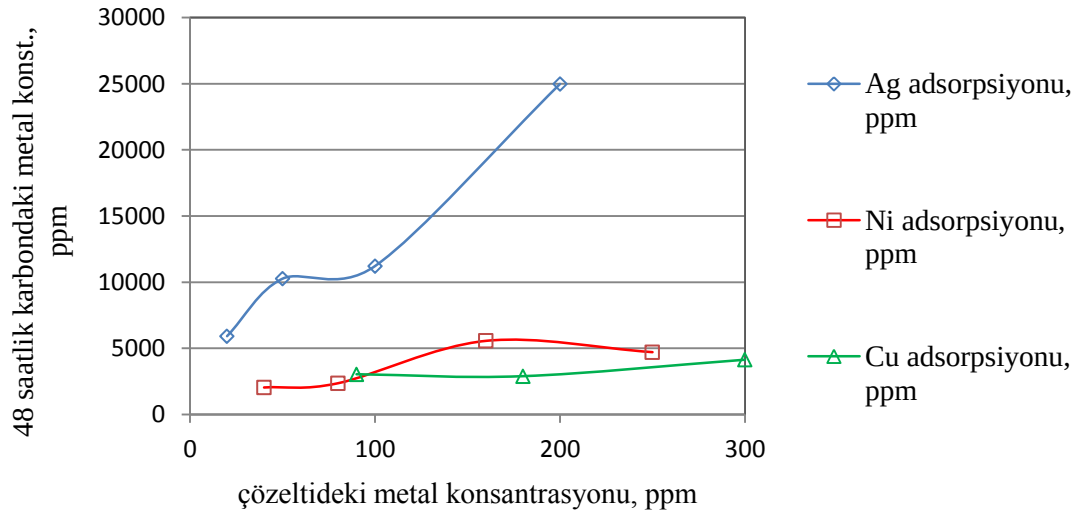
Cu adsorpsiyon verimi, çözeltide 90 ppm'den fazla arttırıldığında Au adsorpsiyonu düşmeye başlamaktadır. Literatürde de çözeltideki Cu konsantrasyonunun 100 ppm'e kadar Au adsorpsiyonunu etkilemediği ve 200 ppm'den itibaren etkisinin görülmeye başladığı bilgisine göre deneysel sonuçlar literatürle örtüşmektedir [14,55]. Cu adsorpsiyonu Ag ve Ni'in adsorpsiyonundan düşük kalmakta, buna bağlı olarak Au'nun adsorpsiyonuna etkisi en az olmaktadır. Ayrıca bu durum 200 ppm NaCN ve

pH:11’de oluşan $\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$ ve $\text{Cu}(\text{CN})_4^{-3}$ bileşiklerinin hidrofillik özelliğinin yüksek olması ve böylece aktif karbona adsorpsiyonunun ihmal edilebilir seviyede kalacağı şeklindeki literatür bilgisi ile örtüşmektedir [14,48,56].

Ag, Ni ve Cu’nun karbona yüklenme verimleri ve karbondaki konsantrasyonları ise karşılaştırmalı olarak Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’daki gibi verilmektedir.



Şekil 5.5 :Ag, Ni ve Cu’nun karbona yüklenme verimlerinin süreye göre değişimi.



Şekil 5.6 :Ag, Ni ve Cu’nun karbona yüklenme konsantrasyonlarının çözeltideki metal konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 5.6 ve Şekil 5.7.’ye göre metal adsorpsiyon verimleri çözeltideki metal konsantrasyonlarının artmasıyla düşmektedir. Bunun nedeninin karbonun sınırlı metal yüklenme kapasitesinin olması ve çözeltideki metal konsantrasyonunun arttırılmasıyla karbona yüklenen metal konsantrasyonunun sabit kalması olduğu

düşünülmektedir. Metalin karbona adsorplanma miktarı arttıkça Au'nun adsorplanma miktarı da aynı oranda azalmaktadır. Buna göre, Au'nun adsorpsiyonuna en fazla etkiyi, karbona Ni ve Cu'dan daha yüksek oranda adsorbe olabilen Ag göstermektedir. Bu durum literatürle de desteklenmektedir [14,28,48].

5.3.5 Ag, Cu ve Ni'in Au adsorpsiyonuna birlikte etkisi

Deneysel çalışmaların son aşamasında 10 ppm Au içeren çözeltiye değişik konsantrasyonlarda Ag, Ni ve Cu birlikte ilave edilerek bu metallerin Au adsorpsiyonuna birlikte etkileri incelenmiştir. Buna göre, Ag ve Ni, 50 ppm, Cu 70 ppm; Ag ve Ni, 100 ppm, Cu 150 ppm; Ag ve Ni, 200 ppm, Cu 300 ppm olmak üzere 3 ayrı metal konsantrasyonlarında adsorpsiyon gerçekleştirilmiştir. Au: 10 ppm, 20 °C, 200 ppm NaCN, pH:10,7 – 11 sabit koşullar altında deneylerin sonuçları Çizelge 5.15, 5.16 ve Şekil 5.7., 5.8, 5.9'da verilmiştir.

Çizelge 5.15 :Farklı Ag, Ni ve Cu konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisi.

saat	Au ads verimi, %			
	Ag,Cu,Ni: 0 ppm	Ag,Ni:50, Cu:70ppm	Ag,Ni:100, Cu:150ppm	Ag,Ni:200, Cu:300ppm
0	0	0	0	0
1	25,25	25,90	22,44	19,00
3	54,41	46,67	40,16	35,74
5	69,66	58,89	51,69	42,60
7	79,36	66,34	58,74	49,67
22	96,23	85,38	78,18	67,61
30	97,35	87,96	81,13	70,17
48	98,13	90,71	84,83	74,92

Çizelge 5.16 :Ag, Ni ve Cu birlikte bulunduğu ortamlarda çözeltide kalan Au konsantrasyonları.

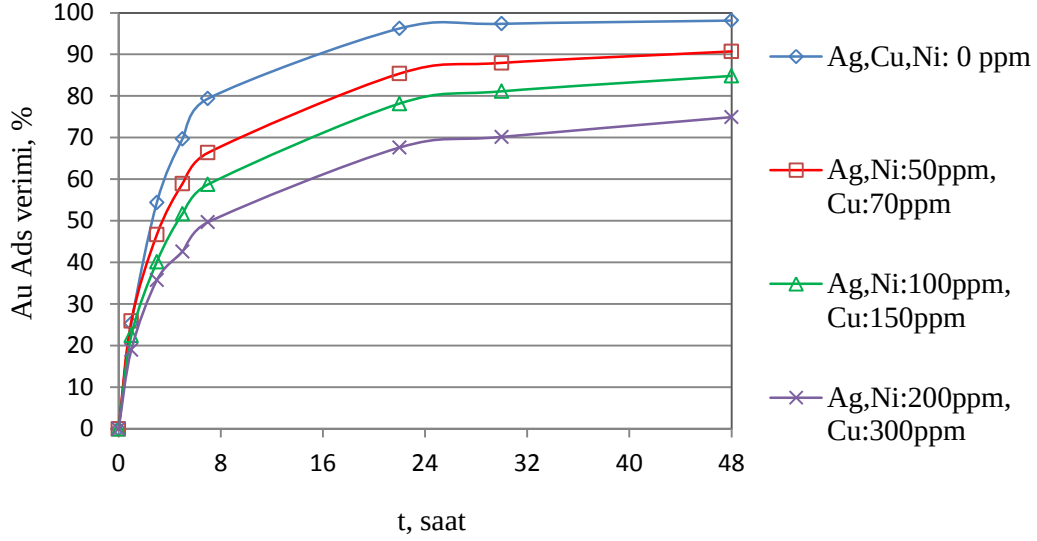
saat	çözeltide Au,ppm			
	Ag,Cu,Ni: 0 ppm	Ag,Ni:50, Cu:70ppm	Ag,Ni:100, Cu:150ppm	Ag,Ni:200, Cu:300ppm
0	10,440	9,620	9,450	9,590
1	7,951	7,310	7,510	7,950
3	4,988	5,400	5,930	6,460
5	3,389	4,240	4,870	5,830
7	2,338	3,510	4,200	5,160
22	0,448	1,580	2,290	3,400
30	0,318	1,310	1,990	3,140
48	0,225	1,010	1,600	2,640

Literatürde, metal-siyanürlerin birlikte Au adsorpsiyonuna etkilerinin incelendiği bir çalışmaya rastlanılmamış olup Çizelge 5.14 ve 5.15'e göre metaller birlikte olduğunda, altın adsorpsiyonuna, metallerin tek tek ilave edildiği deneylerden daha fazla etki ettiği gözlenmiştir. Bununla birlikte Çizelge 5.16'da gözlemlendiği üzere, Ag adsorpsiyonu Au ile birlikte Ni ve Cu adsorpsiyonunu da engellemektedir. 50 ppm, Ag, Ni ve 70 ppm Cu içeren deneyde Ag %28,54 oranında adsorplanırken Ni ve Cu için çözeltide herhangi bir azalma, dolayısıyla da bir adsorpsiyon gözlenmemektedir. 100 ppm Ag, Ni ve 150 ppm Cu içeren deneyde Ag, %22,82 oranında adsorplanırken çözelti verilerine göre, Ni ve Cu'nun adsorpsiyonu ihmal edilebilir seviyede kalmaktadır. 200 ppm Ag, Ni ve 300 ppm Cu içeren testte ise Ag, %11,69 adsorplanırken, Ni %4,43 ve Cu, %0,66 adsorplanmaktadır. Metallerin tek tek adsorplanmasında ise çözeltide 160 ppm'de Ni, % 5,46 ve Cu 300 ppm'de %2,26 aktif karbona adsorplanarak, 200ppm Ag, Ni + 300 ppm Cu içeren deneydekinden yüksek adsorpsiyon göstermektedirler. Bu verilere göre, çoklu metallerin bulunduğu ortamda metallerin altın ile birlikte birbirlerinin adsorpsiyonunu da engellediği sonucuna varılmaktadır. Literatürde, metal-siyanür bileşiklerinin birden fazlasının aynı anda Au'nun adsorpsiyonuna ve birbirlerinin adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği bir çalışma mevcut olmadığından bu sonuç önem arz etmektedir.

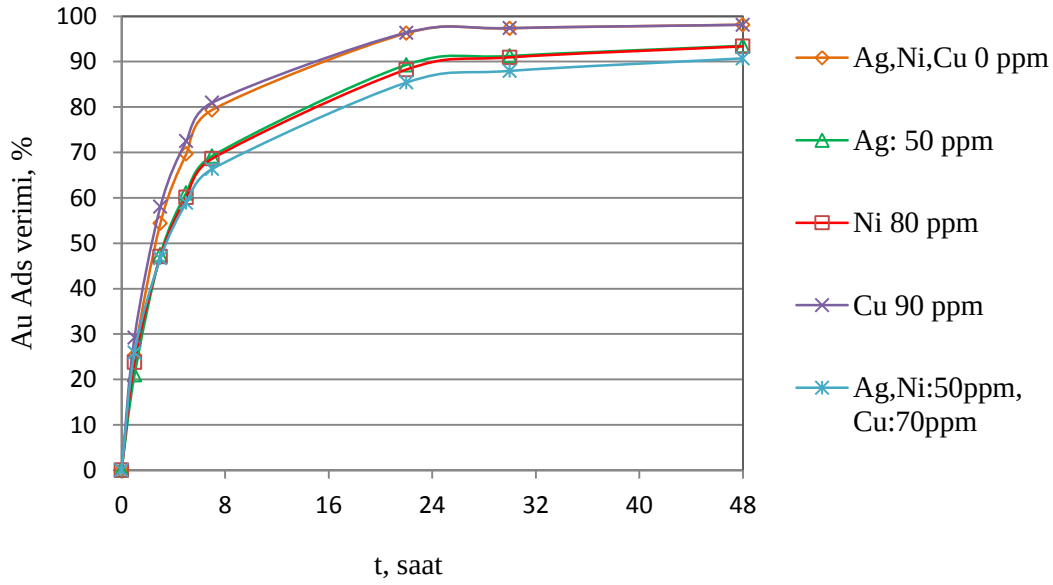
Çizelge 5.17 : Ag, Ni ve Cu birlikte bulunduğu ortamlarda metal konsantrasyonlarına bağlı olarak çözeltide kalan Ag, Ni ve Cu konsantrasyonları.

saat	Ag, Ni: 50ppm, Cu: 70ppm			Ag, Ni: 100ppm, Cu: 150ppm			Ag, Ni: 200ppm, Cu: 300ppm		
	Ag, ppm	Ni, ppm	Cu, ppm	Ag, ppm	Ni, ppm	Cu, ppm	Ag, ppm	Ni, ppm	Cu, ppm
0	49,71	47,85	69,8	100,80	106,14	145,1	204,40	219,10	301,0
1	44,48	46,87	70,0	94,75	104,26	145,8	195,10	212,80	298,7
3	46,82	56,91	77,2	93,02	105,58	146,7	181,30	209,10	292,8
5	41,89	50,79	71,3	87,94	104,50	145,8	191,40	216,20	302,2
7	40,84	50,77	71,9	86,00	105,04	146,7	185,40	216,00	304,0
22	34,73	48,79	71,2	82,07	102,42	147,2	178,50	211,50	299,6
30	35,15	48,72	70,8	81,90	102,88	147,8	181,70	212,90	302,3
48	35,52	48,57	71,7	77,80	99,74	144,5	180,50	209,40	299,0

Metallerin tek tek ve birlikte altın adsorpsiyonuna etkileri Şekil 5.7, 5.8 ve 5.9'da karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

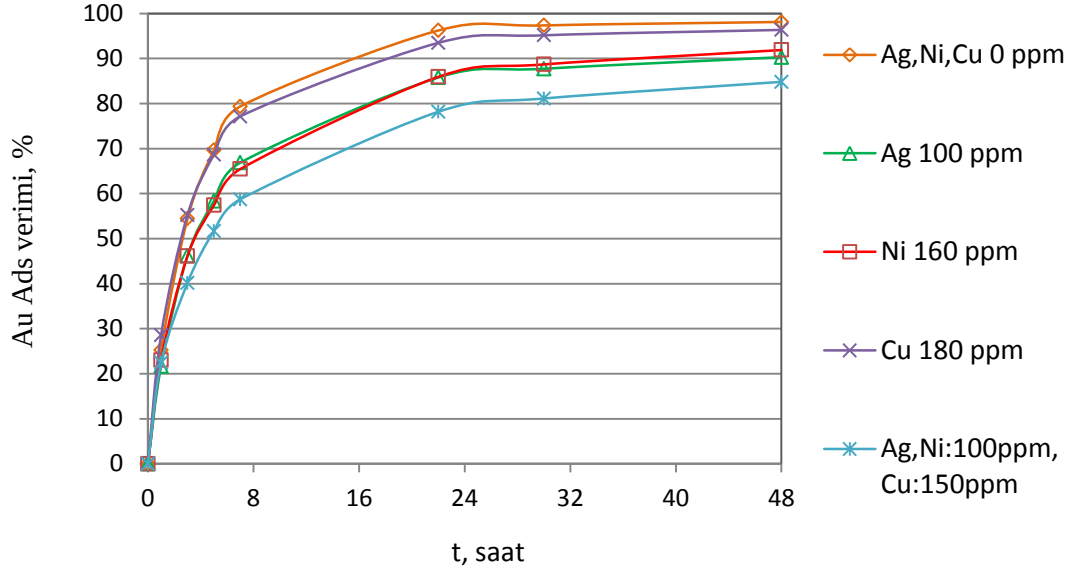


Şekil 5.7 : Farklı metal konsantrasyonlarında Au adsorpsiyon veriminin süreye göre değişimi.



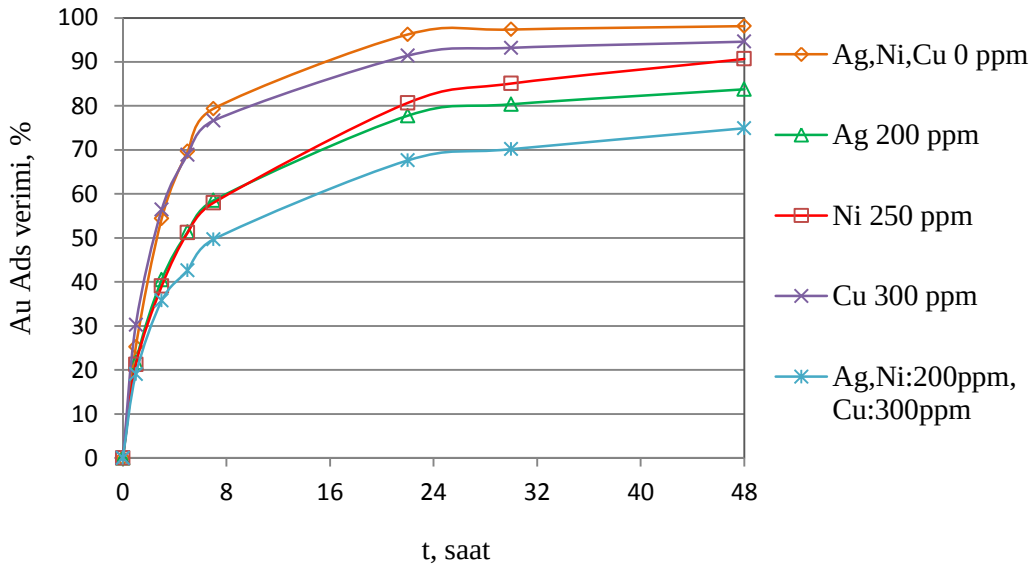
Şekil 5.8 : Metallerin tek tek ve 50 ppm Ag, Ni ve 70 ppm Cu'nun birlikte kullanıldığı metal konsantrasyonlarında Au adsorpsiyon veriminin etkileri.

Şekil 5.8'e göre, 90 ppm Cu içeren sistem ile sadece Au içeren sistem arasında bir fark gözlenmezken, 50 ppm Ag ve 80 ppm Ni içeren çözeltilerde Au adsorpsiyonu aynı ölçüde etkilenmektedir. 50 ppm Ag, 50 ppm Ni ve 70 ppm Cu'nun birlikte etkileri 50 ppm Ag ve 80 ppm Ni'i ayrı ayrı içeren deneyinkinden fazla olmaktadır.



Şekil 5.9: Metallerin tek tek ve 100 ppm Ag,Ni ve 150 ppm Cu'nun birlikte Au adsorpsiyon verimine etkileri.

Şekil 5.9'a göre, 180 ppm bakırın Au adsorpsiyonuna etkisi ihmal edilebilir seviyede kalmakta, 160 ppm Ni ve 100 ppm Ag içeren çözeltilerin etkileri aynı seviyede olmaktadır. 100 ppm Ag, 100 ppm Ni ve 150 ppm Cu içeren sistem Au adsorpsiyonunu beklendiği üzere en yüksek seviyede etkilemektedir.



Şekil 5.10 :Metallerin tek tek ve 200 ppm Ag,Ni ve 300 ppm Cu'nun birlikte Au adsorpsiyon verimine etkileri.

Şekil 5.10'a göre, metallerin tek tek Au adsorpsiyon veriminde neden oldukları toplam düşüş % 30,99 olarak hesaplanırken, metallerin aynı oranda birlikte ilave edildiklerinde altın adsorpsiyon verimindeki düşme uygulamada % 25,08 olmaktadır.

Bu durum, metallerin altın ile birlikte birbirlerinin adsorpsiyonunu da etkilemesiyle, örneğin Ni'in adsorpsiyonunun Ag ile engellenmesiyle, Ni'in Au adsorpsiyonunu engelleme kapasitesinin azaldığı düşünülebilmektedir.

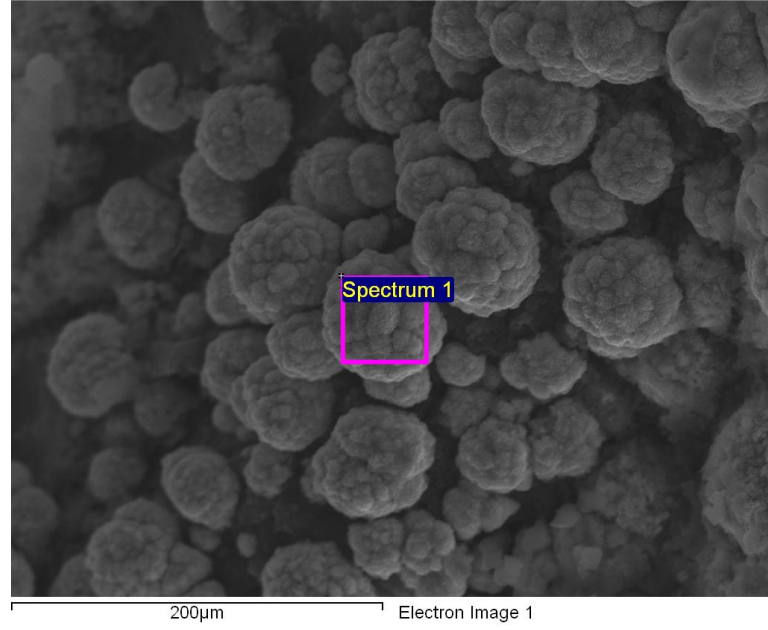
Üç metalin birlikte kullanılmasıyla yapılan deney sonuçlarına göre, çözeltide metal konsantrasyonunun artması altının karbona adsorpsiyonunu da engellemektedir. Üç metalin (Ag, Ni, Cu) birlikte ortamda bulunmasının olumsuz yönde sinerjik etki yarattığı anlaşılmıştır. Özellikle, yüksek metal konsantrasyonlarına (Ag, Ni, 200 ppm, Cu 300 ppm) çıkıldığında Au adsorpsiyon verimi %25 dolayında azalmaktadır. Bu olgu, yüksek metal konsantrasyonlarında altının karbona adsorpsiyonunun çok zor olduğunu ortaya koymaktadır.

Metallerin birlikte bulunduğu durumda en yüksek etkinin yine Ag'nin olacağı Çizelge 5.16'daki verilen Ni ve Cu'nun adsorpsiyonunun Ag'ninkine göre düşük kalması ile açıklanabilmektedir. Au adsorpsiyonundaki düşmenin, metalin kendisinin karbona adsorplanma oranıyla doğru orantılı olduğu önceki testlerde kanıtlanmaktadır.

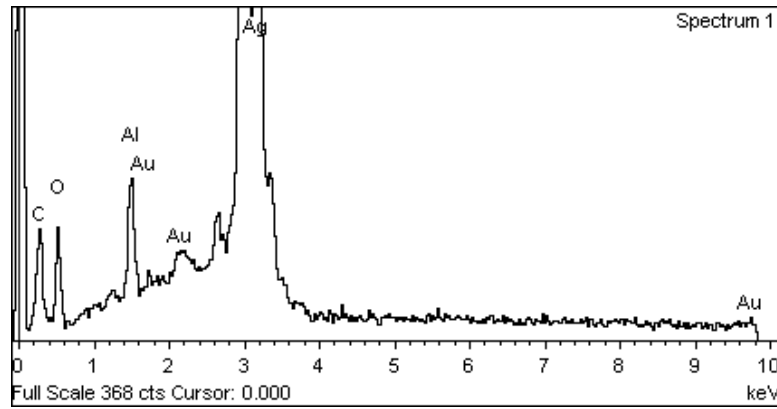
Ayrıca, metallerin birlikte bulunduğu sistemde, Au ile birlikte birbirlerinin de adsorplanma verimlerini etkiledikleri belirlenmiştir. Buna göre, metallerin tek tek bulunduğu durumda örneğin 300 ppm Cu bulunan sistemde Cu, 48 saatte %2,4 adsorbe olurken, Çizelge 5.16'da ki gibi, metaller birlikte bulunduğunda bu oran % 0,7'ye düşmektedir. 200 ppm Ag içeren çözeltide ise %18,83 Ag adsorpsiyon verimi gerçekleşirken metallerin birlikte olduğu çözeltide bu oran %11,3 Ag adsorpsiyon verimine düşmektedir. 160 ppm Ni içeren çözeltide ise, %5,5 Ni adsorpsiyon verimi olurken metallerin birlikte olduğu 200 ppm Ni içeren sistemde %4,4'e düşmektedir. Tüm bu deneysel sonuçlar, metallerin birlikte bulunduğu ortamda Au ile birlikte birbirlerinin adsorpsiyonlarını da belirli ölçüde engellediğini göstermektedir.

5.4 Yüklü Aktif Karbonların SEM / EDS Analizleri

Şekil 5.11, 5.12, 5.13 ve 5.14'de ve Çizelge 5.18, 5.19'da değişik oranda Au, Ag, Ni, Cu bulunan çözeltilerden adsorplanan aktif karbonların SEM / EDS analizleri verilmektedir.



Şekil 5.11 :10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltide adsorplanan karbonun SEM görüntüsü.



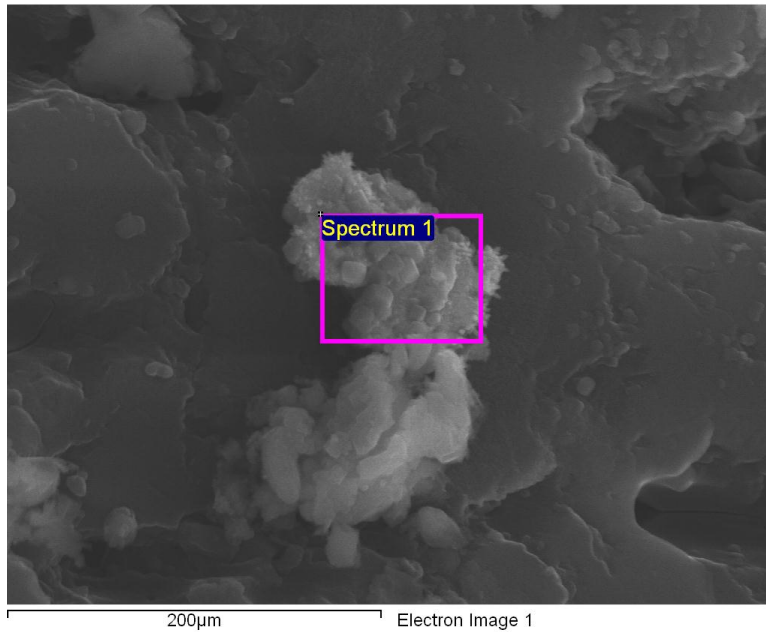
Şekil 5.12 :10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltide adsorplanan karbonun EDS analizi.

Çizelge 5.18 :10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltiden adsorplanan karbonun EDS analizi metal oranları.

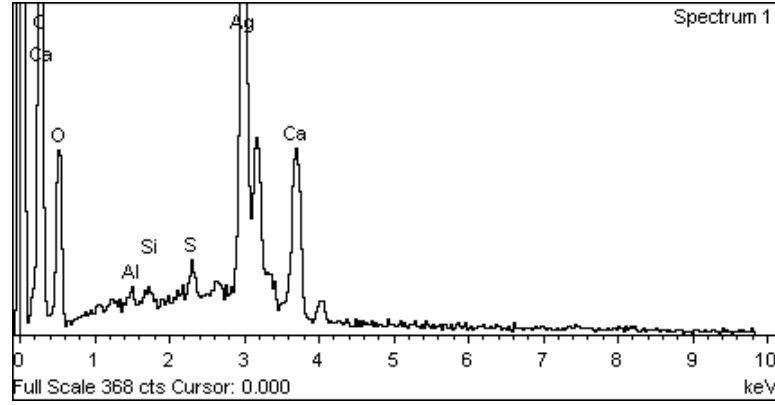
Element	Ağırlık%	Atomik%
C	4,49	16,80
O	16,78	47,14
Al	2,78	4,64
Ag	74,67	31,12
Au	1,28	0,29
Toplam	100.00	

Şekil 5.11, 5.12 ve Çizelge 5.18'e göre 10 ppm Au ve 200 ppm Ag içeren çözeltide de teyit edildiği üzere, deneysel sonuçlara göre, 48 saatte karbondaki Ag konsantrasyonu 25000 ppm olurken, Au 15000 ppm konsantrasyonunda yüklenmektedir. Şekil 5.11'de gözlenen adsorplanmış yapı %74,67 Ag'den oluşmakta ve bu durum yüksek Ag adsorpsiyonunu teyit etmektedir. Şekil 5.11'deki gibi kabarcık şeklinde kümeler halindeki adsorpsiyon yapısındaki Ag ile birlikte % 1,28 Au ve değişik oranlarda Al, O ve C tespit edilmiştir. O ve C'un aktif karbonun yapısından, Al'nin ise karbonun aşındırılması sırasında kullanılan silis kumundaki kil içeriklerinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Şekil 5.13, 5.14 ve Çizelge 5.19'da 10 ppm Au ile birlikte 200 ppm Ag, Ni ve 300 ppm Cu'nun kullanıldığı adsorpsiyon deneyi sonucunda elde edilen aktif karbonun SEM/EDS analizleri sonuçları verilmektedir.



Şekil 5.13 : Au: 10 ppm ve Ag, Ni : 200 ppm Cu: 300 ppm içeren çözeltiden adsorplanan karbonun SEM/EDS analizi.



Şekil 5.14 : Au: 10 ppm ve Ag, Ni : 200 ppm Cu: 300 ppm içeren çözeltiden adsorplanan karbonun SEM/EDS analizi.

Çizelge 5.19 : Au: 10 ppm ve Ag, Ni : 200 ppm Cu: 300 ppm içeren çözeltiden adsorplanan karbonun SEM/EDS analizi.

Element	Ağırlık%	Atomik%
C	28,56	48,70
O	31,77	40,67
Al	0,36	0,27
Si	0,30	0,22
S	0,81	0,51
Ca	7,39	3,77
Ag	30,81	5,85
Toplam	100.00	

Şekil 5.13, 5.14 ve Çizelge 5.19’da gözlenen adsorbe olmuş yapıda yine yoğun olarak Ag öne çıkmaktadır. SEM ile analiz edilen yüklü karbon numunelerinde Ni ve Cu gözlenememiştir. Bu durum, Ni ve Cu’nun adsorpsiyon verimlerinin düşük olmasıyla açıklanabilmektedir. Au ise çözeltideki konsantrasyonu 10 ppm gibi düşük konsantrasyonda tutulduğundan aktif karbonda ancak sınırlı bölgelerde gözlenebilmektedir. Ag, yüksek çözelti konsantrasyonlarında kullanılması ve yüksek verimlerle adsorplanabilmesi nedeniyle Ag kullanılan tüm adsorpsiyon deneylerinde yüklü karbonda tespit edilebilmiştir. Ayrıca, adsorpsiyon çözeltisi içeriğinden kaynaklanan Ca da karbondan adsorbe olmuş halde gözlenebilmektedir. Si, S, Al gibi safsızlıkların ise karbonun aşındırılma işlemi sırasında kullanılan silis kumundaki minerallerden kaynaklandığı düşünülmektedir.

5.5 Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunun Mekanizmasının Belirlenmesi

Altının aktif karbona adsorpsiyonunun mekanizmasını belirlemek üzere değişik sıcaklıklarda adsorpsiyon testleri gerçekleştirilmiştir. Bu testler, 1 litrelik beherde 500 ml adsorpsiyon çözeltisinde 0,6 g/L granül karbon ilavesiyle çelik karıştırıcı ile 300 rpm’de karıştırılarak ve her saat 10’ar ml numune alınarak toplam 4 saat olarak gerçekleştirilmiştir. Sıcaklıklar, 3 °C, 20 °C ve 40 °C seçilmiştir. 3 °C, beher, buzlu suyun içinde tutularak, 20 °C, ortam sıcaklığında ve 40 °C, beher manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtılarak sağlanmıştır. Çözelti sıcaklığı termometre ile kontrol edilerek sabit tutulmuştur.

Çözeltide kalan Au konsantrasyonları analiz edilip, her sıcaklık için adsorpsiyon eğrisi çizilmiş ve bu eğrilerin denklemlerinden kinetik sabiti k (1/saat) tespit edilmiştir. k sabitinin belirlenmesinde k-n adsorpsiyon modeli kullanılmıştır. k – n adsorpsiyon kinetiği eşitliği (5.1)’de verilmektedir,

$$\Delta Auc = Aus. k. t^n \quad (5.1)$$

Bu eşitliğin lineer formu (5.2)’de verilen denklem şeklinde yazılabilmektedir:

$$\text{Log } \Delta Auc - \text{Log } Aus = \log k + n. \log t \quad (5.2)$$

(5.2) denkleminde,

ΔAuc : t zamanında karbona yüklenen Au konsantrasyonu, Au ppm.

Aus: t zamanında çözeltideki Au, ppm.

t: adsorpsiyon süresi, saat

n: model sabiti,

k: hız sabiti, 1/saat

k sabitinin bulunmasını takiben Arrhenius Denklemi kullanılarak $\ln k - 1/T$ eğrisi elde edilmiş ve bu eğrinin eşitliğinden E_a (Aktivasyon enerjisi) kJ/mol cinsinden tespit edilmiştir. Arrhenius Denklemi (5.3) eşitliği ile tanımlanmaktadır:

$$\ln k = \ln A - E_a/(R.T) \quad (5.3)$$

(5.3) eşitliğinde,

R: gaz sabiti , 0,008314 kJ/(mol.K)

A: Arrhenius sabiti

T: sıcaklık, Kelvin, $^{\circ}\text{K}$

Ea: aktivasyon enerjisi, kJ/mol

k: kinetik sabiti, 1/saat.

Literatürde adsorpsiyon enerjisinin (Ea), 20 kJ/mol'a kadar çıkması durumunda adsorpsiyonun mekanizmasının fiziksel, 40 – 400 kJ/mol arasında ise adsorpsiyonun kimyasal olduğu belirtilmektedir [11].

Çizelge 5.19, 5.20 ve 5.21'de adsorpsiyon kinetiği değerleri, Çizelge 5.22'de bulunan Arrhenius Denklemi parametreleri verilmekte, Şekil 5.15'de, her sıcaklığa göre çizilen kinetik eğrileri, Şekil 5.16'da ise Arrhenius grafiği gösterilmektedir.

Çizelge 5.20 : 3 $^{\circ}\text{C}$ 'de Au adsorpsiyonuna göre oluşan adsorpsiyon kinetiği modeli sonuçları.

t, saat	çözelti, ml	Aus	Auc	logt	logAuc/Aus
0	500	9,72			
1	500	7,45	3661	0,000	2,691
2	490	6,70	4847	0,301	2,859
3	480	6,06	5838	0,477	2,984
4	470	5,59	6550	0,602	3,069

Çizelge 5.21 : 20 $^{\circ}\text{C}$ 'de Au adsorpsiyonuna göre oluşan adsorpsiyon kinetiği modeli sonuçları.

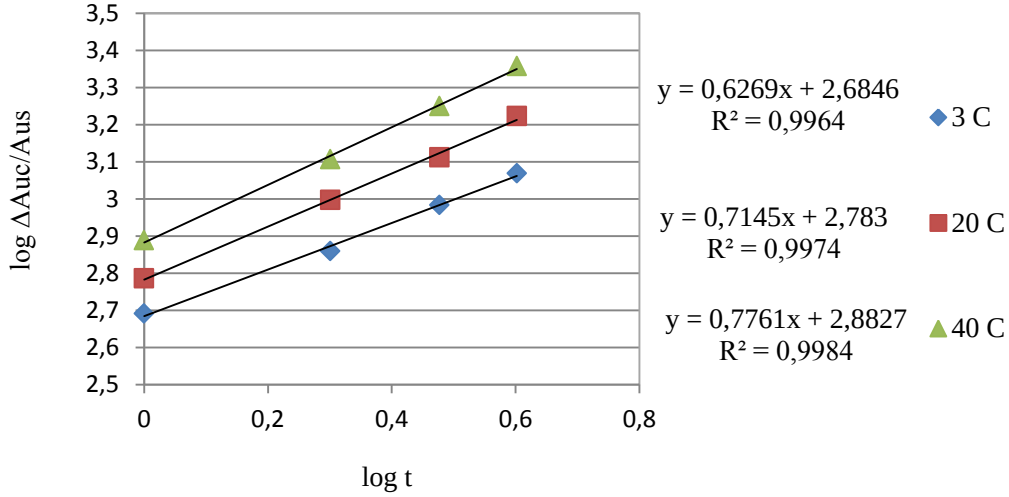
t, saat	çözelti, ml	Aus	Auc	logt	logAuc/Aus
0	500	9,72			
1	500	7,05	4306	0,000	2,786
2	490	6,00	5966	0,301	2,998
3	480	5,37	6942	0,477	3,111
4	470	4,73	7912	0,602	3,223

Çizelge 5.22 : 40 $^{\circ}\text{C}$ 'de Au adsorpsiyonuna göre oluşan adsorpsiyon kinetiği modeli sonuçları.

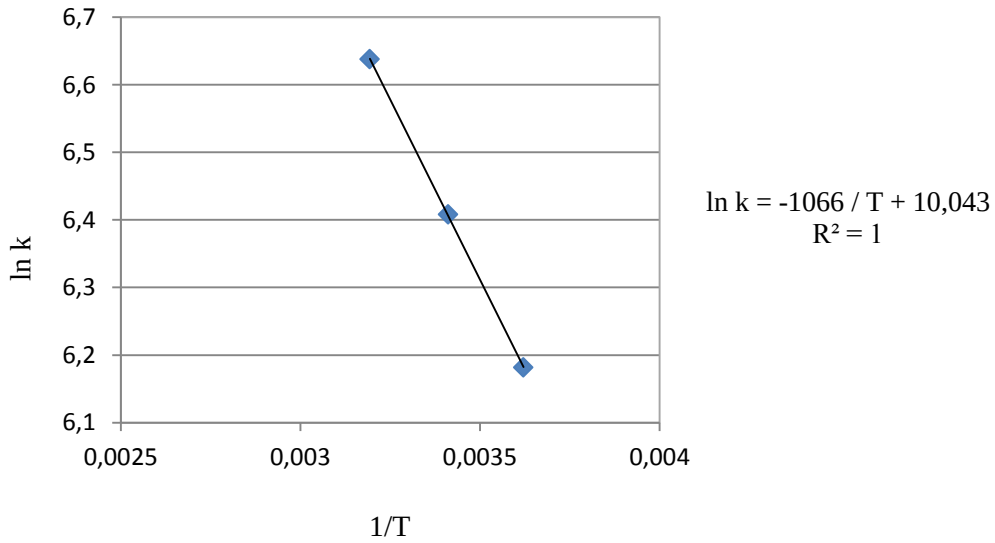
t, saat	çözelti, ml	Aus	Auc	logt	logAuc/Aus
0	500	9,72			
1	500	6,57	5081	0,000	2,888
2	490	5,41	6914	0,301	3,107
3	480	4,6	8168	0,477	3,249
4	470	3,99	9093	0,602	3,358

Çizelge 5.23: Arrhenius denklemi parametreleri.

1/T	lnk
0,003621	6,182
0,003411	6,408
0,003193	6,638



Şekil 5.15 : 3, 20 ve 40 °C'de Au adsorpsiyonuna göre oluşturulan adsorpsiyon kinetiği grafiği ve eşitlikleri.



Şekil 5.16 : Arrhenius eğrisi ve eşitliği.

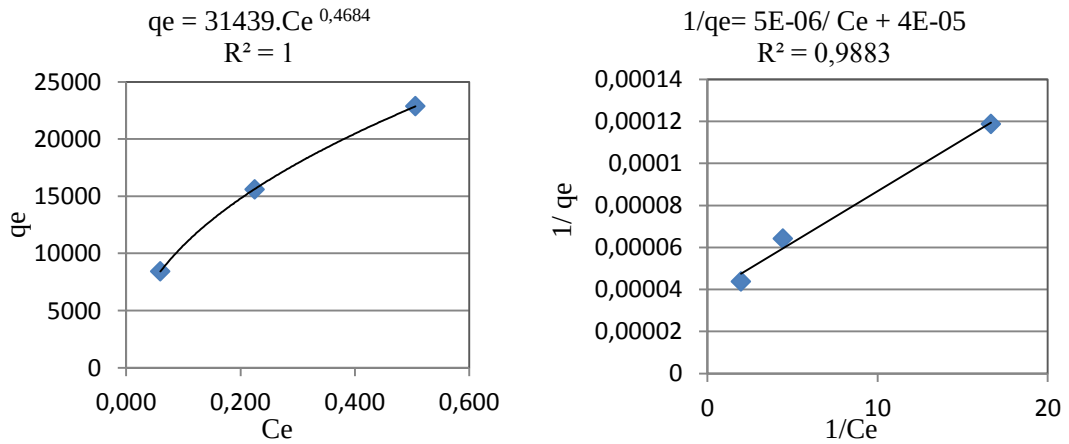
Elde edilen lnk – 1/T grafiğinden aktivasyon enerjisi $E_a = 8,86$ kJ/mol bulunmuştur. Bu değer, 20 kJ/mol'ün altında olup altının aktif karbona adsorpsiyonunun fiziksel adsorpsiyon şeklinde olduğuna işaret etmektedir. Bu durum literatür bilgisiyle de örtüşmektedir.

6. ADSORPSİYON MODELLEME ÇALIŞMALARI

6.1 Adsorpsiyon İzotermlerinin Uygulanması

$\text{Au}(\text{CN})_2^-$ kompleksinin aktif karbona adsorpsiyon mekanizması, deneysel verilere adsorpsiyon izotermlerinin uygulanmasıyla bulunabilmektedir. Adsorpsiyon prosesinde Langmuir ve Freundlich izotermi kullanılmaktadır. Langmuir izotermi, tek tabakalı adsorpsiyonu, Freundlich izotermi ise çok tabakalı adsorpsiyona olanak sağlayan fiziksel adsorpsiyonu tanımlamıştır [14,15].

Altının aktif karbona adsorpsiyonunda uygun izotermi belirlemek amacıyla 5, 10 ve 15 ppm Au içeren çözeltiler ile gerçekleştirilen adsorpsiyon test sonuçlarına Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır. Buna göre, Şekil 6.1 ve Şekil 6.2’de Langmuir ve Freundlich izotermi verilmiştir.



Şekil 6.1 :Au adsorpsiyonunda izoterm modellerinin karşılaştırılması..

Şekil 6.1’de Ce, çözeltideki, qe ise karbondaki denge durumundaki Au ppm değerini temsil etmektedir. Deneysel verilere göre, izoterm denklemlerindeki korelasyon katsayısı (R^2) değerlerine göre Au’nun aktif karbona adsorpsiyonunda en uygun izoterm, Freundlich izotermi > Langmuir izotermi olarak sıralanabileceği belirlenmiştir. Bu iki eşitliğe göre elde edilen deneysel parametreler Çizelge 6.1’deki gibidir.

Çizelge 6.1 :Freundlich ve Langmuir izoterm parametreleri.

Langmuir katsayıları	Freundlich katsayıları
b= 0,125	n=0,4684
$K_L= 25000$	$K_f=31439$
$R^2=0,9883$	$R^2=1$

Çizelge 6.1'e göre K_L , langmuir eşitliğinde denge sabiti olarak tek tabaka adsorplanma kapasitesini (mg Au/kg karbon), K_f , ise freundlich eşitliğinde çoklu tabaka adsorpsiyon kapasitesini (mg Au/kg carbon) temsil etmektedir.

Buna göre, Freundlich izotermi deneysel verileri korelasyon katsayısı $R^2=1$ olacak şekilde tam uygunlukla temsil etmekte ve bu durum Au'nun aktif karbona adsorpsiyon prosesinin fiziksel olarak gerçekleştiğine işaret etmektedir. Altın-siyanür adsorpsiyonunda, Freundlich izotermine uygunluğunun Langmuir izotermine uygunluğundan yüksek olduğu literatürde de teyit edilmektedir [7,8].

6.2 Adsorpsiyon Modelleme Çalışmaları

Adsorpsiyon kinetiği modelleme çalışmalarında, 10 ppm Au içeren 48 saatlik adsorpsiyon işlemi mevcut 5 adet kinetik model ile denenmiş, regresyon analizi sonucu her modelin grafiği elde edilerek korelasyon katsayıları R^2 değerleri bulunmuştur. R^2 değeri 1'e en yakın çıkan model, k-n modeli seçilerek Au, Ag, Ni ve Cu içeren diğer adsorpsiyon sistemleri de k-n modeline göre modellenmiştir.

6.2.1 k-n kinetik modelinin Au adsorpsiyon kinetiğine uygulanması

5,10 ve 15 ppm Au içeren adsorpsiyon sistemlerine k,n yöntemi uygulanmıştır. Buna göre, k,n yöntemi formülü (6.1) eşitliğinde verilmektedir.

$$\Delta A_{uc} = k. A_{us}.t^n \quad (6.1)$$

Bu eşitlikte,

k: hız sabiti, 1/saat

n: deneysel parametre

Aus: Belli bir adsorpsiyon tankındaki çözeltinin Au, ppm değeri,

ΔA_{uc} : karbona t zamanında yüklenen Au, ppm

t: karbonun belli bir adsorpsiyon tankında kalma süresi olarak tanımlanmaktadır.

(6.1) eşitliği, lineer olarak yazıldığında (6.2) eşitliğine dönüşmektedir.

$$\text{Log}(\Delta \text{Auc} / \text{Aus}) = \text{Log } k + n \cdot \text{Log } t \quad (6.2)$$

(6.2) eşitliğinde y eksenini $\text{Log}(\Delta \text{Auc} / \text{Aus})$ ve x eksenini $\text{Log } t$ alınarak çizilen eğriden k ve n hesaplanabilmektedir. Buna göre, adsorpsiyon testlerinden elde edilen veriler (6.2) denklemine uyarlanarak her adsorpsiyon sistemi için k ve n değerleri bulunmuştur.

Çizelge 6.2 : 5 ppm Au konsantrasyonu için k, n model parametreleri.

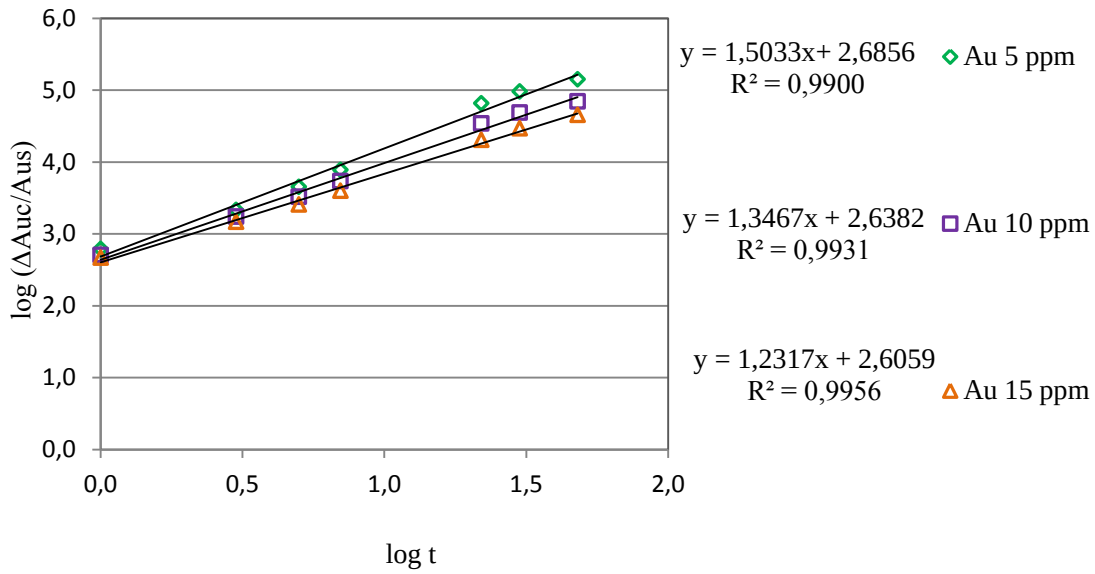
t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta \text{Auc}/\text{Aus}$)	k	n
0	0	5,368			485	1,503
1	2407	3,924	0,0000	2,788		
3	4988	2,327	0,4771	3,331		
5	6395	1,429	0,6990	3,651		
7	7166	0,921	0,8451	3,891		
22	8330	0,127	1,3424	4,817		
30	8386	0,088	1,4771	4,979		
48	8424	0,06	1,6812	5,147		

Çizelge 6.3 : 10 ppm Au konsantrasyonu için k, n model parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta \text{Auc}/\text{Aus}$)	k	n
0	0	10,44			435	1,347
1	4015	7,951	0,0000	2,703		
3	8650	4,988	0,4771	3,239		
5	11074	3,389	0,6990	3,514		
7	12617	2,338	0,8451	3,732		
22	15300	0,448	1,3424	4,533		
30	15478	0,318	1,4771	4,687		
48	15601	0,225	1,6812	4,841		

Çizelge 6.4 : 15 ppm Au konsantrasyonu için k, n model parametreleri.

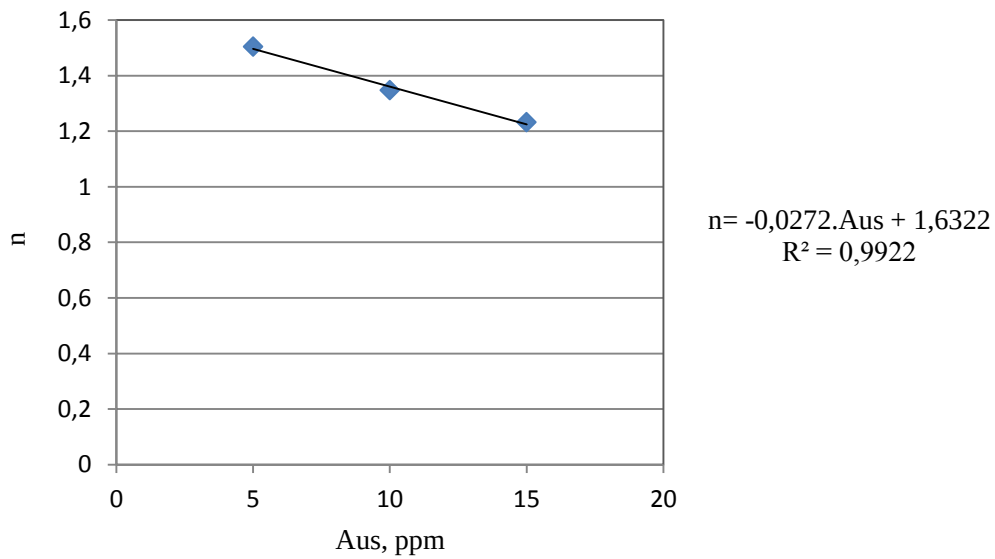
t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta \text{Auc}/\text{Aus}$)	k	n
0	0	15,57			404	1,232
1	5613	12,09	0,0000	2,667		
3	11887	8,080	0,4771	3,168		
5	15178	5,909	0,6990	3,410		
7	17418	4,383	0,8451	3,599		
22	22089	1,092	1,3424	4,306		
30	22539	0,764	1,4771	4,470		
48	22880	0,506	1,6812	4,655		



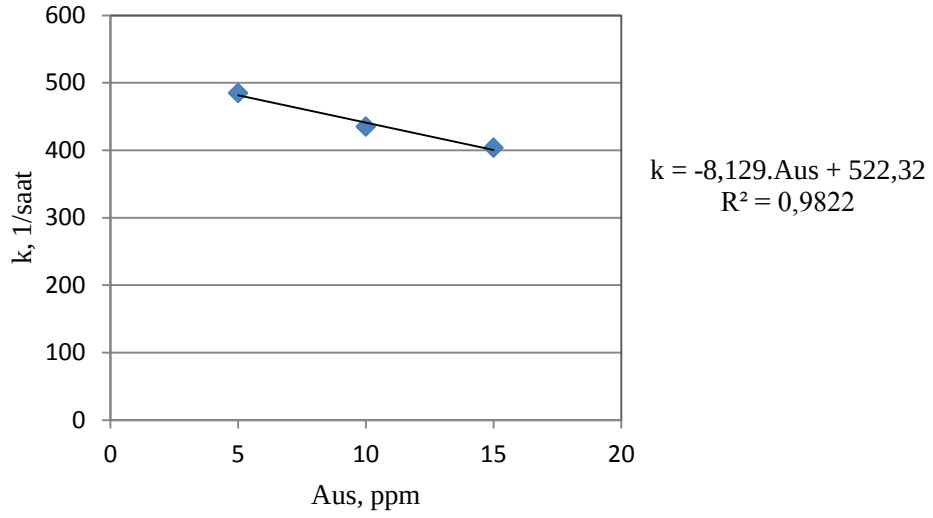
Şekil 6.2 : Au adsorpsiyonunda k, n modelinin uygulama grafikleri.

Çizelge 6.2, 6.3, 6.4 ve Şekil 6.2’deki gibi, k-n yöntemine göre gerçekleştirilen regresyon analizi sonucunda 5 ppm Au için $R^2 = 0,9900$, 10 ppm Au için $R^2 = 0,9931$ ve 15 ppm Au için $R^2 = 0,9956$ olarak bulunmuştur. Model denklemlerinden bulunan parametreler kullanılarak adsorpsiyon tesisleri modellenabilmektedir.

k,n modeline göre Au konsantrasyonuna göre model parametereleri k ve n’in çözeltideki başlangıç Au konsantrasyonuna göre değişimi, Şekil 6.3 ve 6.4’deki gibi verilmektedir.



Şekil 6.3 : n değerinin çözeltideki Au başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.



Şekil 6.4 : k değerinin çözeltideki Au başlangıç konsantrasyonuna göre değişimi.

Şekil 6.3 ve Şekil 6.4'e göre, bulunan k ve n değerleri artan Au çözelti konsantrasyonuyla doğru orantılı şekilde lineer olarak düşmektedir.

6.2.2 Film difüzyon kinetik modelinin uygulanması

Film difüzyon denklemi (6.3) eşitliği ile tanımlanabilmektedir:

$$dAuc/dt = Ac \cdot kf (Aus - AUSE) \quad (6.3)$$

Bu denklemin integrali alındığında (6.4) eşitliği elde edilmektedir:

$$\ln ((Aus-AUSE)/(Aus0-AUSE)) = - Ac \cdot kf \cdot t \cdot Mc/Ms \quad (6.4)$$

(6.4) denkleminde,

Aus: t zamanında çözeltideki Au konsantrasyonu, ppm

Aus0: t=0 zamanında çözeltideki Au, ppm

AUSE: denge durumunda çözeltideki Au, ppm

Ac: Film difüzyon alanı

kf: Film difüzyon katsayısı

Mc: Karbon miktarı, g

Ms: çözelti hacmi, ml

t: adsorpsiyon süresi, saat

AUSE değeri izoterm eşitliklerinden bulunabilmektedir.

6.2.2.1 Lineer izotermli film difüzyon kinetik modeli (Nicol Fleming Modeli).

Ause değeri lineer izoterm ile bulunduğunda denklem Nicol-Fleming eşitliğine dönüşmektedir. Bu durumda, lineer izoterm, Auc/K ifadesi, (6.4) denkleminde Ause yerine konulduğunda (6.5) eşitliği oluşmaktadır.

$$dAuc/dt = Ac. kf (Aus - Auc/K) \quad (6.5)$$

(6.5) Eşitliği aynı zamanda Nicol Fleming eşitliği (6.6) ile aynıdır.

$$dAuc/dt = k.(K.Aus - Auc) \quad (6.6)$$

Burada, $Ac.kf = K. k$ olmaktadır.

Nicol-Flemming modeli parametreleri Çizelge 6.5, 6.6 ve 6.7'de verilmektedir.

Çizelge 6.5 : 5 ppm Au konsantrasyonu için Nicol-Flemming modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf
0	0	5,368	500	0,31	141146	268
1	2407	3,924	500	0,31		
3	4988	2,327	485	0,31		
5	6395	1,429	470	0,31		
7	7166	0,921	455	0,31		
22	8330	0,127	440	0,31		
30	8386	0,088	425	0,31		
48	8424	0,06	410	0,31		

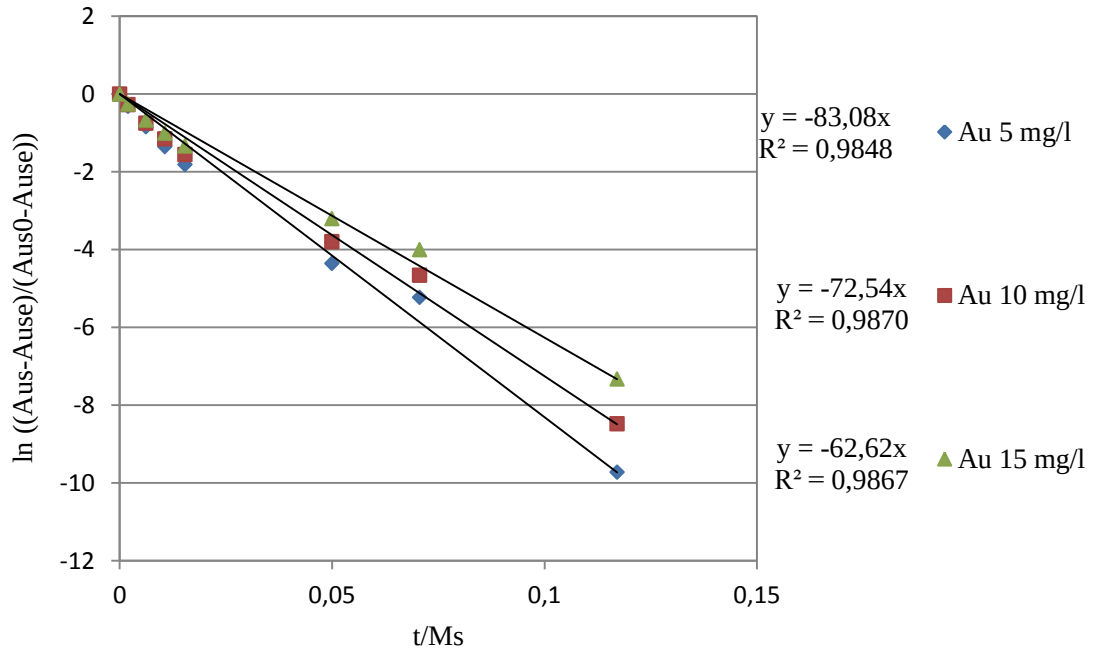
Çizelge 6.6: 10 ppm Au konsantrasyonu için Nicol-Flemming modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf
0	0	10,44	500	0,31	70000	234
1	4015	7,951	500	0,31		
3	8650	4,988	485	0,31		
5	11074	3,389	470	0,31		
7	12617	2,338	455	0,31		
22	15300	0,448	440	0,31		
30	15478	0,318	425	0,31		
48	15601	0,225	410	0,31		

Çizelge 6.7 : 15 ppm Au konsantrasyonu için Nicol-Flemming modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf
0	0	15,57	500	0,31	46118	202
1	5613	12,09	500	0,31		
3	11887	8,08	485	0,31		
5	15178	5,909	470	0,31		
7	17418	4,383	455	0,31		
22	22089	1,092	440	0,31		
30	22539	0,764	425	0,31		
48	22880	0,506	410	0,31		

Çizelge 6.5, 6.6 ve 6.7’deki gibi lineer izotermli film difüzyon denklemi (Nicol-Fleming yöntemi) ile çizilen grafiğin R^2 değeri 5 ppm Au için 0,9848, 10 ppm Au için 0,9870, 15 ppm Au için 0,9867 çıkmaktadır. Şekil 6.5’de ise bu yöntem ile elde edilen model eğrileri gözlenmektedir



Şekil 6.5 : Au adsorpsiyonunda Nicol-Flemming modelinin uygulama grafikleri.

6.2.2.2 Freundlich izotermli film difüzyon kinetik modeli (Johns Modeli)

A_{use} değeri Freundlich izotermi ile bulunduğu anda denklem Johns eşitliğine dönüşmektedir. Bu durumda, Freundlich izotermi,

$A_{use} = (A_{uc}/K)^{1/n}$ denklemde yerine konulduğunda (6.7) eşitliği meydana gelmektedir.

$$dAuc/dt = Ac. kf (Aus - (Auc/K)^{1/n}) \quad (6.7)$$

Buna göre regresyon analiziyle K, n ve Ac.kf parametreleri bulunabilmektedir. Korelasyon katsayısı (R^2) değeri 5 ppm Au için 0,9849, 10 ppm Au için 0,9872, 15 ppm Au için ise, 0,9869 çıkmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.8, 6.9 ve 6.10 ile Şekil 6.6'da belirtilmektedir.

Çizelge 6.8 :5 ppm Au konsantrasyonu için Johns modeli parametreleri.

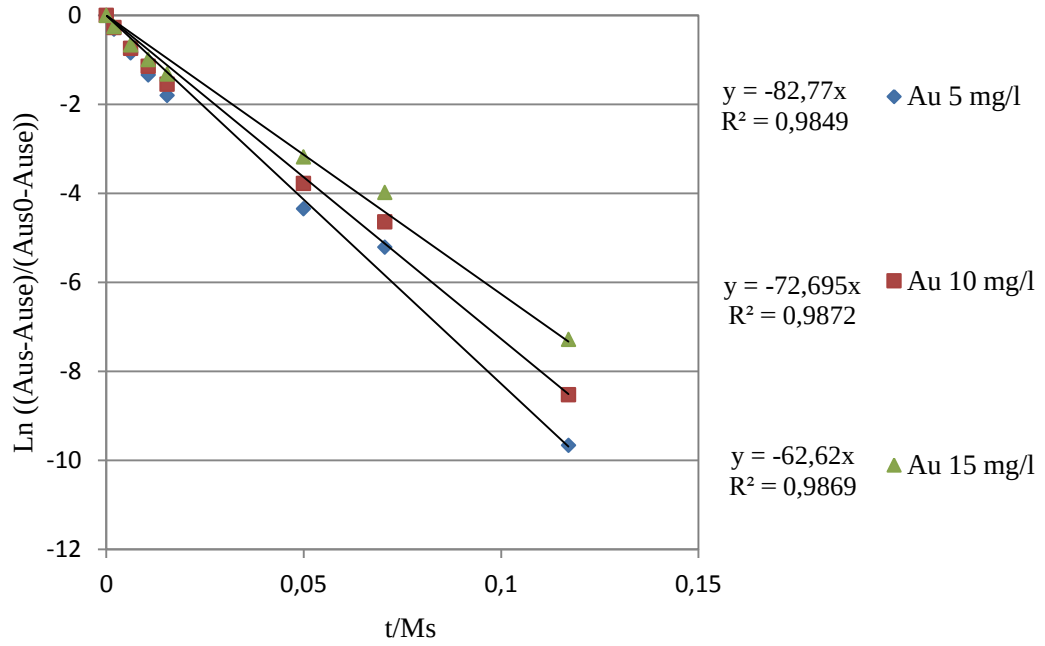
t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf	n
0	0	5,368	500	0,31	34400	267	0,4991
1	2407	3,924	500	0,31			
3	4988	2,327	485	0,31			
5	6395	1,429	470	0,31			
7	7166	0,921	455	0,31			
22	8330	0,127	440	0,31			
30	8386	0,088	425	0,31			
48	8424	0,06	410	0,31			

Çizelge 6.9 :10 ppm Au konsantrasyonu için Johns modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf	n
0	0	10,44	500	0,31	32900	234,5	0,4972
1	4015	7,951	500	0,31			
3	8650	4,988	485	0,31			
5	11074	3,389	470	0,31			
7	12617	2,338	455	0,31			
22	15300	0,448	440	0,31			
30	15478	0,318	425	0,31			
48	15601	0,225	410	0,31			

Çizelge 6.10 :15 ppm Au konsantrasyonu için Johns modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf	n
0	0	15,57	500	0,31	34200	200	0,5727
1	5613	12,09	500	0,31			
3	11887	8,08	485	0,31			
5	15178	5,909	470	0,31			
7	17418	4,383	455	0,31			
22	22089	1,092	440	0,31			
30	22539	0,764	425	0,31			
48	22880	0,506	410	0,31			



Şekil 6.6 : Au adsorpsiyonunda Johns modelinin uygulama grafikleri.

6.2.2.3 Langmuir izotermli film difüzyon kinetik modeli

Ause değeri Langmuir izotermi ile bulunmuştur. Bu durumda, Langmuir izotermi, $Ause = b.Auc / (K-Auc)$, denklemde yerine konulduğunda (6.8) eşitliği elde edilmektedir.

$$dAuc/dt = Ac. kf (Aus - b.Auc / (K-Auc)) \quad (6.8)$$

Buna göre, regresyon analiziyle K, b ve Ac.kf parametreleri bulunabilmektedir. Korelasyon katsayısı (R^2) değeri 5 ppm Au için 0,9848, 10 ppm Au için, 0,9872, 15 ppm Au için ise 0,9867 olarak hesaplanmıştır. Sonuçlar Çizelge 6.11, 6.12, 6.13 ve Şekil 6.7’de belirtilmektedir.

Çizelge 6.11 :5 ppm Au konsantrasyonu için Langmuir İzotermli Film Difüzyon modeli parametreleri.

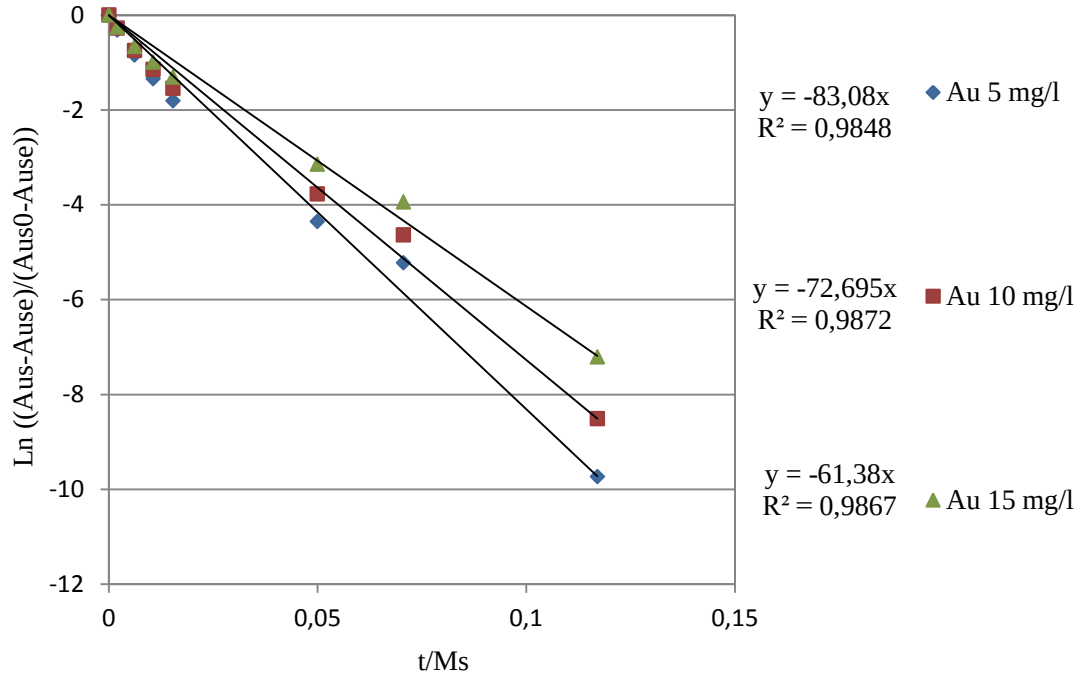
t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf	b
0	0	5,368	500	0,31	36510	268	0,1990
1	2407	3,924	500	0,31			
3	4988	2,327	485	0,31			
5	6395	1,429	470	0,31			
7	7166	0,921	455	0,31			
22	8330	0,127	440	0,31			
30	8386	0,088	425	0,31			
48	8424	0,060	410	0,31			

Çizelge 6.12 :10 ppm Au konsantrasyonu için Langmuir İzotermli Film Difüzyon modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf	b
0	0	10,44	500	0,31	26710	234	0,1588
1	4015	7,951	500	0,31			
3	8650	4,988	485	0,31			
5	11074	3,389	470	0,31			
7	12617	2,338	455	0,31			
22	15300	0,448	440	0,31			
30	15478	0,318	425	0,31			
48	15601	0,225	410	0,31			

Çizelge 6.13 :15 ppm Au konsantrasyonu için Langmuir İzotermli Film Difüzyon modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	Ac.kf	b
0	0	15,57	500	0,31	32035	198	0,1980
1	5613	12,09	500	0,31			
3	11887	8,08	485	0,31			
5	15178	5,909	470	0,31			
7	17418	4,383	455	0,31			
22	22089	1,092	440	0,31			
30	22539	0,764	425	0,31			
48	22880	0,506	410	0,31			



Şekil 6.7 : Au adsorpsiyonunda Langmuir İzotermine dayalı Film Difüzyon modelinin uygulama grafikleri.

6.2.3 Dixon modeli

Dixon modeli, (6.9) eşitliği ile açıklanabilmektedir.

$$dAuc/dt = k1.Aus.(K-Auc) - k2.Auc \quad (6.9)$$

(6.9) denkleminde,

$k1, k2$: Kinetik sabitleri

K : Langmuir izotermine dayalı denge sabiti

olarak tanımlanmaktadır.

Buna göre (6.9) denkleminin integrali alındığında (6.10) eşitliği oluşmaktadır.

$$\ln ((Aus-X)/(Aus0-X)) = - k1 . t . Mc/Ms . (K-Auc) \quad (6.10)$$

Buna göre, X değişkeni (6.11) eşitliği ile ifade edilmektedir.

$$X = k2.Auc/(K-Auc) \quad (6.11)$$

Çizelge 6.14, 6.15, 6.16 ve Şekil 6.8' de Dixon modelinin uygulaması görülmektedir.

Çizilen eğrilerden 5 ppm Au için, $R^2 = 0,9882$, 10 ppm Au için $0,9967$, 15 ppm Au için ise, $0,9989$ bulunmuştur.

Çizelge 6.14 :5 ppm Au konsantrasyonu için Dixon modeli parametreleri.

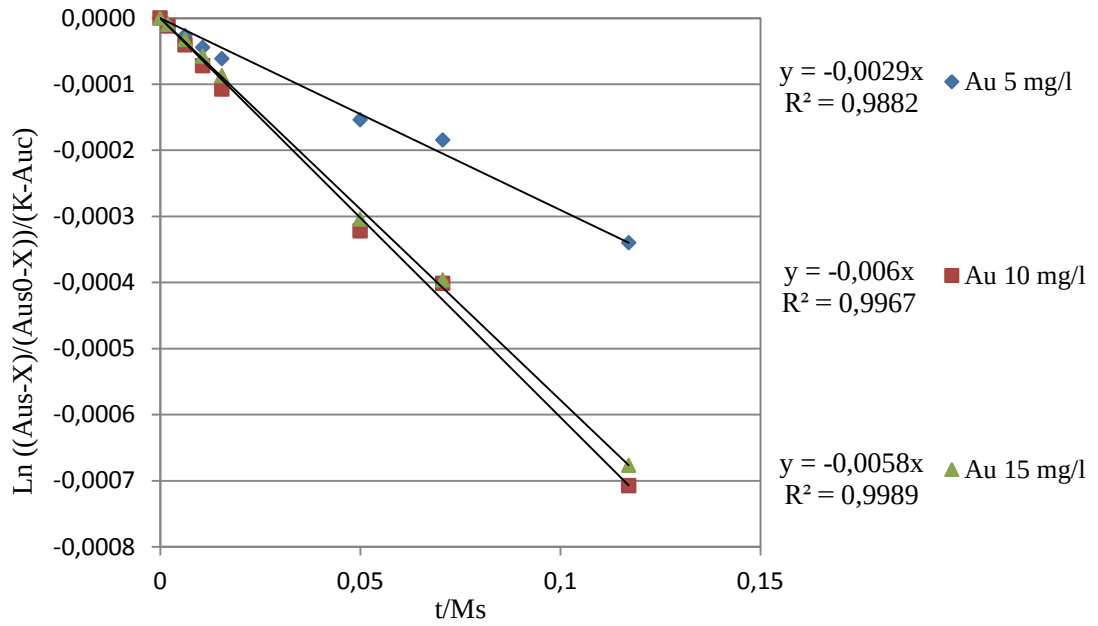
t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	k ₁	k ₂
0	0	5,368	500	0,31	36650	0,009	0,1998
1	2407	3,924	500	0,31			
3	4988	2,327	485	0,31			
5	6395	1,429	470	0,31			
7	7166	0,921	455	0,31			
22	8330	0,127	440	0,31			
30	8386	0,088	425	0,31			
48	8424	0,06	410	0,31			

Çizelge 6.15 :10 ppm Au konsantrasyonu için Dixon modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	k ₁	k ₂
0	0	10,44	500	0,31	27000	0,019	0,1621
1	4015	7,951	500	0,31			
3	8650	4,988	485	0,31			
5	11074	3,389	470	0,31			
7	12617	2,338	455	0,31			
22	15300	0,448	440	0,31			
30	15478	0,318	425	0,31			
48	15601	0,225	410	0,31			

Çizelge 6.16 :15 ppm Au konsantrasyonu için Dixon modeli parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	Ms	Mc	K	k ₁	k ₂
0	0	15,57	500	0,31	32381	0,019	0,2000
1	5613	12,09	500	0,31			
3	11887	8,08	485	0,31			
5	15178	5,909	470	0,31			
7	17418	4,383	455	0,31			
22	22089	1,092	440	0,31			
30	22539	0,764	425	0,31			
48	22880	0,506	410	0,31			



Şekil 6.8 : Au adsorpsiyonunda Dixon modelinin uygulama grafikleri.

5,10 ve 15 ppm Au içeren çözeltinin adsorpsiyon kinetiği 5 model kullanılarak test edilmiştir. Modellerin uygunluk derecelerine işaret eden korelasyon katsayısı (R^2) değerleri Çizelge 6.17’de karşılaştırmalı olarak verilmektedir. Buna göre, 10 ve 15 ppm Au içeren tetlerde en yüksek R^2 değeri Dixon modeli ile elde edilmiştir. Ancak 5 ppm Au içeren test de dikkate alındığında, k,n modeli tüm Au konsantrasyonlarında 0,99’un üzerinde R^2 değeri vermesi nedeniyle diğer metalleri içeren adsorpsiyon sistemlerinin modellenmesinde k,n modeli seçilmiştir. Bulunan k ve n değerleriyle tesis modellemesi yapılabilmektedir.

Çizelge 6.17 : Adsorpsiyon kinetiği modellerinin Au adsorpsiyonu için bulunan korelasyon katsayıları (R^2) değerleri.

model	Korelasyon katsayıları (R^2)		
	Au: 5 ppm	Au: 10 ppm	Au: 15 ppm
k-n	0,9900	0,9931	0,9956
Nicol-Fleming	0,9848	0,9870	0,9867
Johns	0,9849	0,9872	0,9869
Langmuir Film Dif.	0,9848	0,9872	0,9867
Dixon	0,9882	0,9967	0,9989

6.3 Çözültideki metallerin altın adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi

6.3.1 Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi

10 ppm altının bulunduğu ortamda bulunan değişik Ag konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisi modellenmiştir. Model parametreleri Çizelge 6.5, 6.6, 6.7 ve 6.8’de, model eğrileri ve fonksiyonlar Şekil 6.10’da, bulunan k ve n değerlerinin Ag konsantrasyonuna göre değişimi Çizlge 6.18, 6.19, 6.20 ve 6.21’de; Şekil 6.9, 6.10 ve 6.11’de verilmektedir.

Çizelge 6.18 :20 ppmAg konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	10			494	1,092
1	4076	7,473	0,0000	2,737		
3	7554	5,25	0,4771	3,158		
5	9843	3,74	0,6990	3,420		
7	11355	2,71	0,8451	3,622		
22	13995	0,85	1,3424	4,217		
30	14269	0,65	1,4771	4,341		
48	14494	0,48	1,6812	4,480		

Çizelge 6.19 :50 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

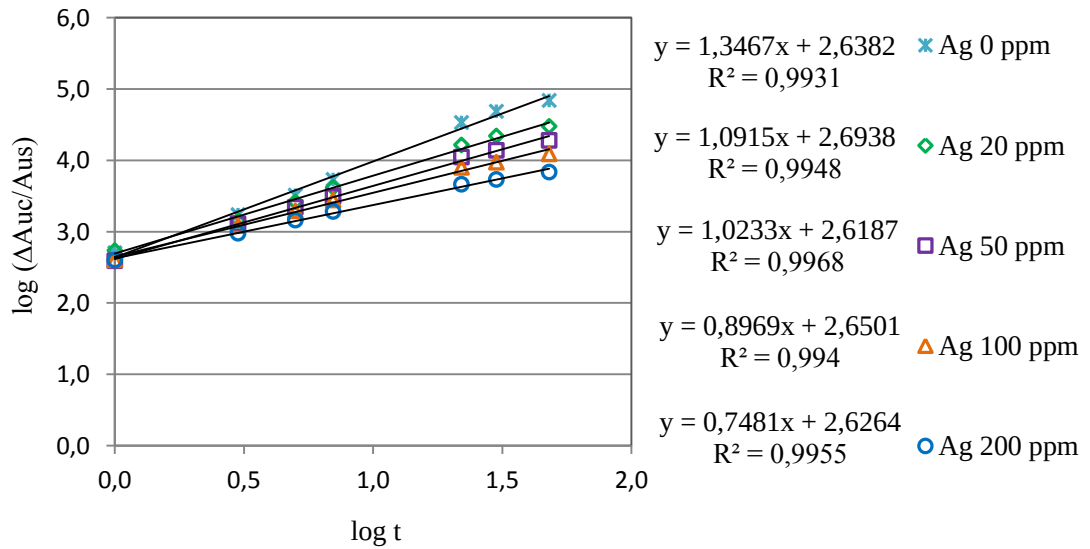
t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	10,39			416	1,023
1	3277	8,358	0,0000	2,593		
3	7397	5,725	0,4771	3,111		
5	9521	4,324	0,6990	3,343		
7	10790	3,459	0,8451	3,494		
22	13919	1,255	1,3424	4,045		
30	14224	1,032	1,4771	4,139		
48	14575	0,767	1,6812	4,279		

Çizelge 6.20 :100 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

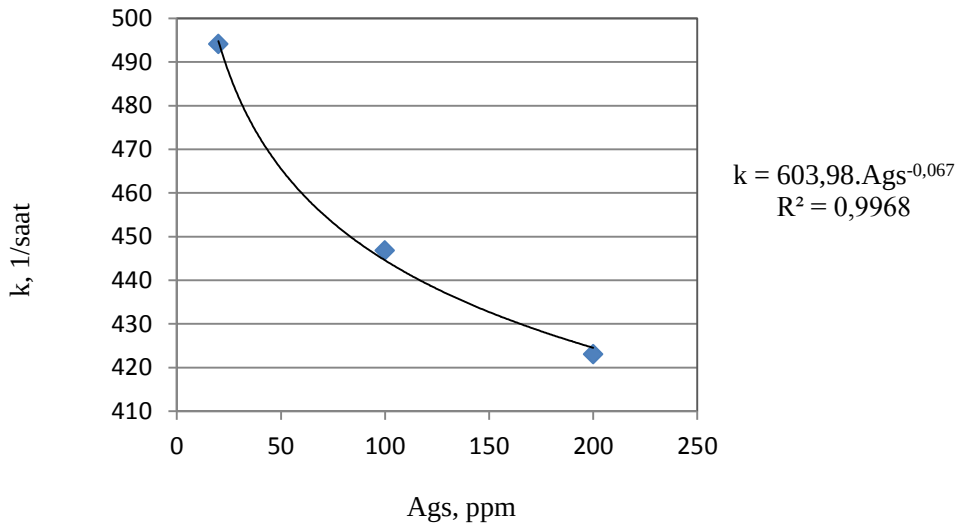
t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta A_{uc}/A_{us}$)	k	n
0	0	10,85			447	0,897
1	3511	8,673	0,0000	2,607		
3	7485	6,133	0,4771	3,087		
5	9455	4,834	0,6990	3,291		
7	10836	3,893	0,8451	3,445		
22	13902	1,733	1,3424	3,904		
30	14217	1,503	1,4771	3,976		
48	14634	1,188	1,6812	4,091		

Çizelge 6.21 :200 ppm Ag konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

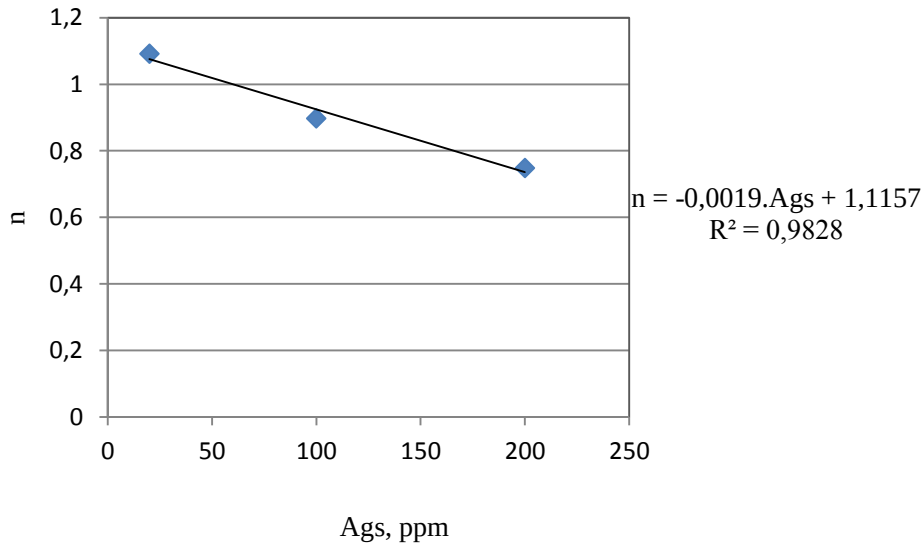
t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta A_{uc}/A_{us}$)	k	n
0	0	11,79			423	0,748
1	3758	9,46	0,0000	2,599		
3	7037	7,364	0,4771	2,980		
5	8925	6,119	0,6990	3,164		
7	10171	5,27	0,8451	3,286		
22	13521	2,91	1,3424	3,667		
30	13973	2,58	1,4771	3,734		
48	14564	2,133	1,6812	3,834		



Şekil 6.9 :Farklı Ag konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisinin model eğrileri.



Şekil 6.10 : Au adsorpsiyon modeli k değerinin Ag konsantrasyonuyla değişimi.



Şekil 6.11 : Au adsorpsiyon modeli n değerinin Ag konsantrasyonuyla değişimi.

Şekil 6.11’de işaret edildiği üzere Ag konsantrasyonlarında Au adsorpsiyonu için kullanılan k,n modeli deneysel noktalarla uyum içinde olup 0-200 ppm arası Ag konsantrasyonlarında korelasyon katsayısı (R^2) değerleri 0,99’un üzerindedir. Elde edilen k ve n değerlerinin değişimi ise k için üstel fonksiyon ve n için lineer fonksiyona uygun olmaktadır.

6.3.2 Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi

10 ppm Au ile birlikte bulunan değişik Ni konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisi modellenmiştir. Model parametreleri Çizelge 6.22, 6.23, 6.24 ve 6.25’de,

model eğrileri ve fonksiyonlar Şekil 6.12’de; bulunan k ve n değerlerinin Ni konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 6.13 ve 6.14’de verilmektedir.

Çizelge 6.22 :40 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	10,24			509	1,034
1	3952	7,79	0,0000	2,705		
3	7941	5,24	0,4771	3,181		
5	10124	3,8	0,6990	3,426		
7	11445	2,9	0,8451	3,596		
22	14114	1,02	1,3424	4,141		
30	14402	0,81	1,4771	4,250		
48	14693	0,59	1,6812	4,396		

Çizelge 6.23 :80 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

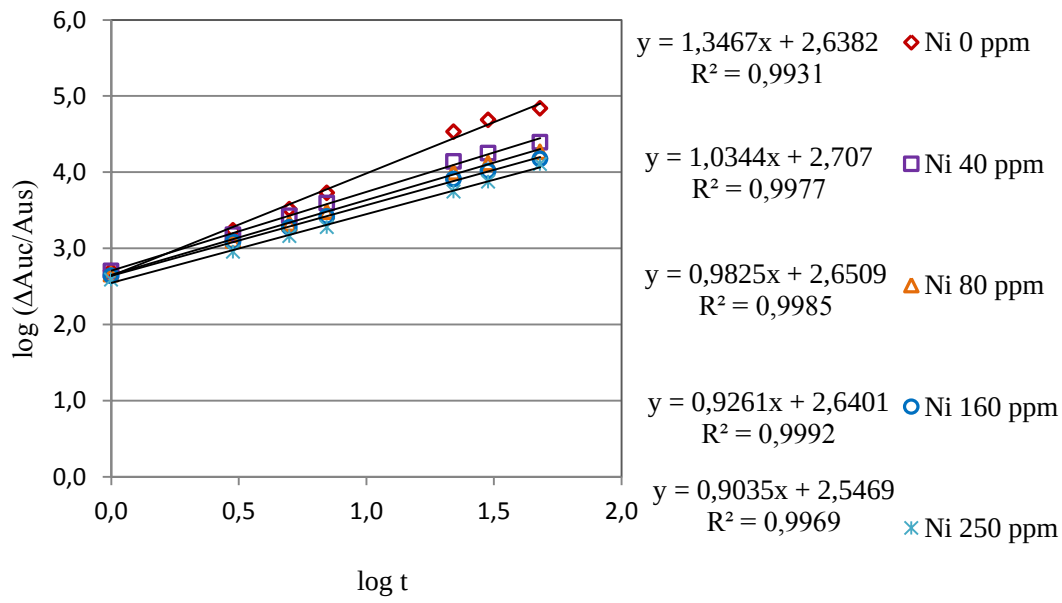
t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	10,22			448	0,983
1	3645	7,96	0,0000	2,661		
3	7212	5,68	0,4771	3,104		
5	9214	4,36	0,6990	3,325		
7	10520	3,47	0,8451	3,482		
22	13529	1,35	1,3424	4,001		
30	13940	1,05	1,4771	4,123		
48	14310	0,77	1,6812	4,269		

Çizelge 6.24 :160 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

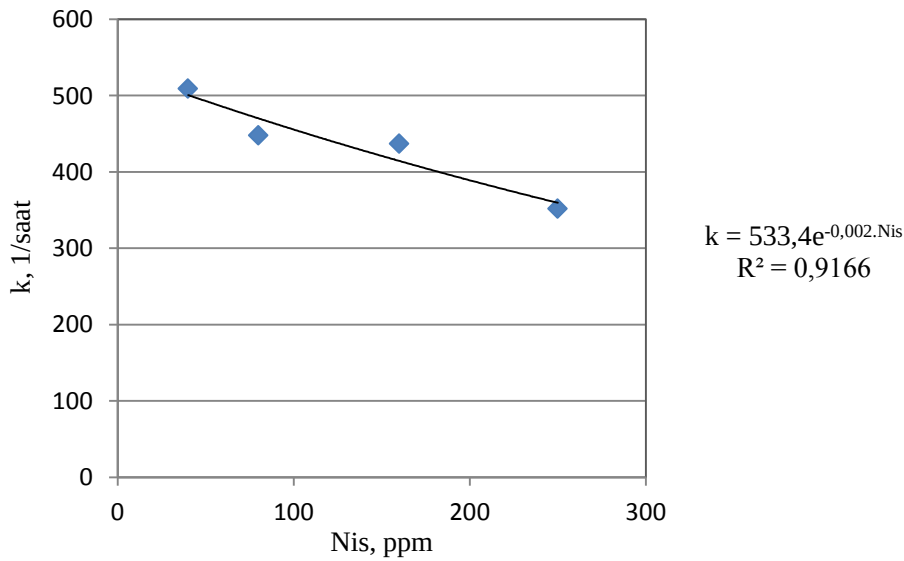
t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	10,26			437	0,926
1	3532	8,07	0,0000	2,641		
3	7068	5,81	0,4771	3,085		
5	8796	4,67	0,6990	3,275		
7	10029	3,83	0,8451	3,418		
22	13166	1,62	1,3424	3,910		
30	13591	1,31	1,4771	4,016		
48	14080	0,94	1,6812	4,175		

Çizelge 6.25 :250 ppm Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

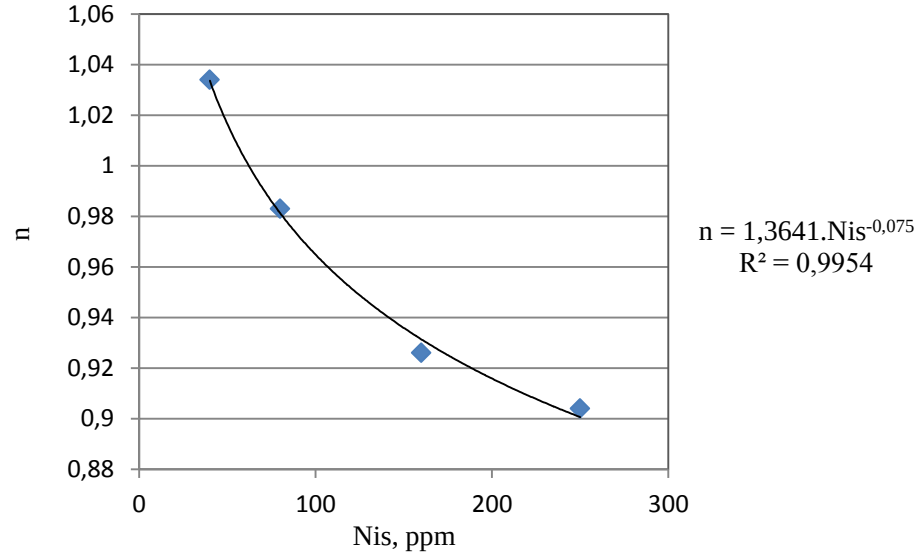
t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta A_{uc}/A_{us}$)	k	n
0	0	9,48			352	0,904
1	2968	7,64	0	2,589		
3	5471	6,04	0,4771	2,957		
5	7169	4,92	0,699	3,163		
7	8123	4,27	0,8451	3,279		
22	11302	2,03	1,3424	3,746		
30	11919	1,58	1,4771	3,878		
48	12700	0,99	1,6812	4,108		



Şekil 6.12 :Ni konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin model eğrileri



Şekil 6.13: Au adsorpsiyon modeli k değerinin Ni konsantrasyonu ile değişimi.



Şekil 6.14 : Au adsorpsiyon modeli n değerinin Ni konsantrasyonu ile değişimi.

Şekil 6.12' ye göre, 0-200 ppm Ni konsantrasyonunun etkisi modellenmiş tüm eşitliklerin R^2 değerleri 0,99'un üzerinde çıkmıştır. Buna göre, k, n değeri, Ni'in etkisini de modellemek amacıyla uygun yöntem olarak seçilebilmektedir. Şekil 6.13 ve 6.14'e göre ise k ve n değerlerinin değişimi modellenmiş, en uygun eğriler yine k için üstel ve n için lineer olarak elde edilmiştir.

6.3.3 Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin modellenmesi

10 ppm Au ile birlikte bulunan değişik Cu konsantrasyonlarının Au adsorpsiyonuna etkisi modellenmiştir. Model parametreleri Çizelge 6.26, 6.27 ve 6.28'de, model eğrileri ve fonksiyonlar Şekil 6.15'de, bulunan k ve n değerlerinin Cu konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 6.16 ve 6.17'de verilmektedir.

Çizelge 6.26 : 90 ppm Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

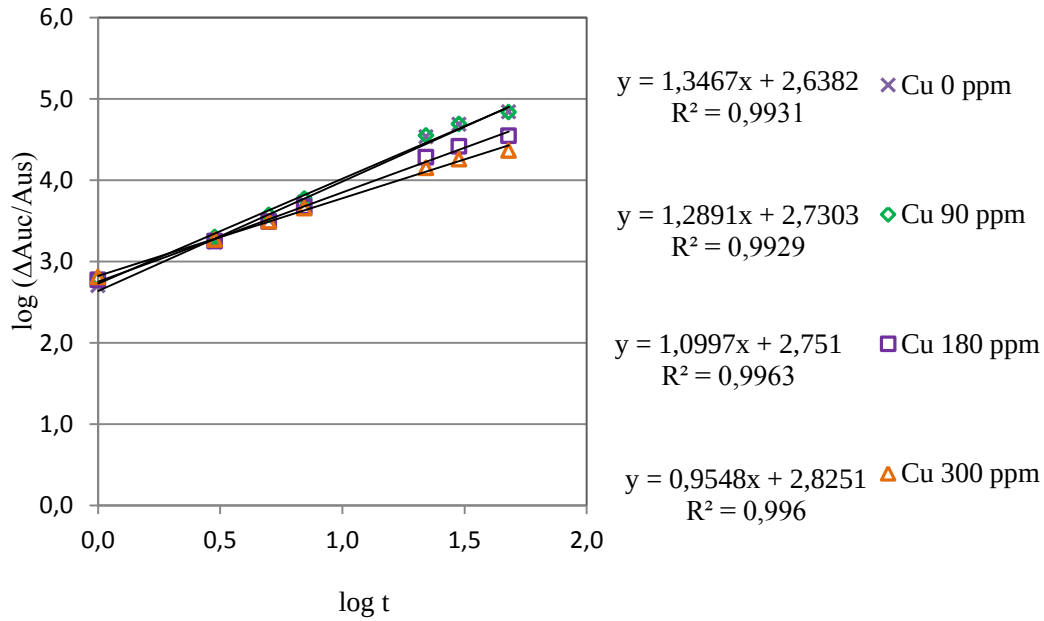
t, saat	Auc	Aus	log t	log ($\Delta A_{uc}/A_{us}$)	k	n
0	0	9,625			537	1,289
1	4302	6,958	0,0000	2,791		
3	8541	4,248	0,4771	3,303		
5	10669	2,845	0,6990	3,574		
7	11913	1,997	0,8451	3,776		
22	14180	0,4	1,3424	4,550		
30	14328	0,292	1,4771	4,691		
48	14435	0,211	1,6812	4,835		

Çizelge 6.27 :180 ppm Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

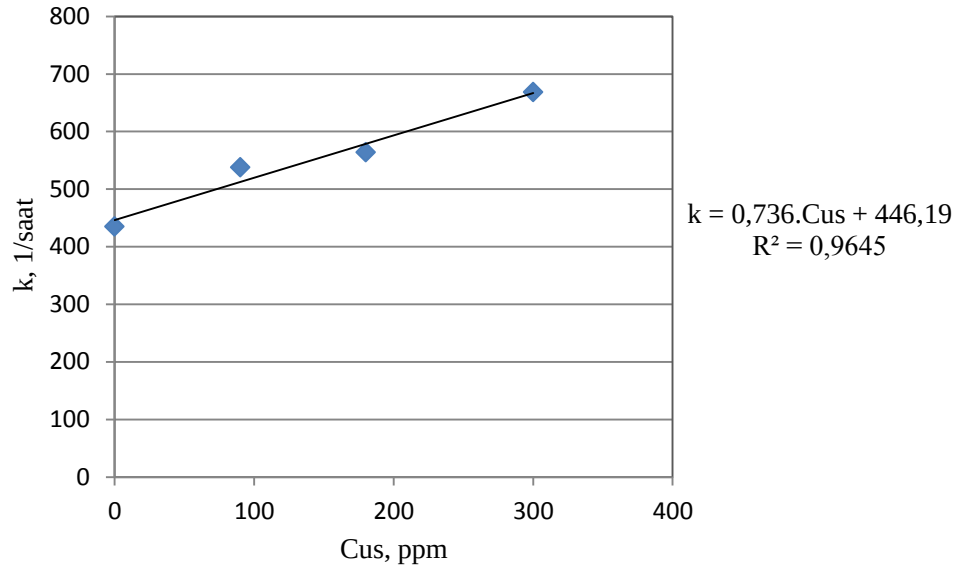
t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	9,831			564	1,100
1	4268	7,185	0,0000	2,774		
3	8257	4,635	0,4771	3,251		
5	10257	3,316	0,6990	3,490		
7	11530	2,449	0,8451	3,673		
22	13969	0,73	1,3424	4,282		
30	14220	0,547	1,4771	4,415		
48	14400	0,411	1,6812	4,545		

Çizelge 6.28 :300 ppm Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisi.

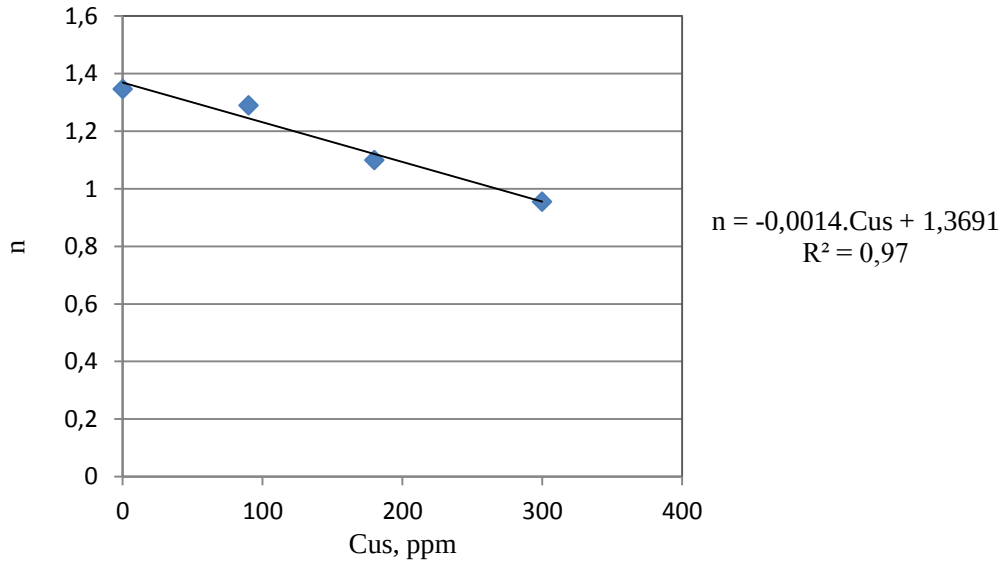
t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	10,24			668	0,955
1	4706	7,322	0,0000	2,808		
3	8777	4,72	0,4771	3,269		
5	10715	3,442	0,6990	3,493		
7	11920	2,621	0,8451	3,658		
22	14218	1,002	1,3424	4,152		
30	14495	0,8	1,4771	4,258		
48	14712	0,636	1,6812	4,364		



Şekil 6.15 :Cu konsantrasyonunun Au adsorpsiyonuna etkisinin model eğrileri.



Şekil 6.16 : Au adsorpsiyon modeli k değerinin Cu konsantrasyonuyla değişimi.

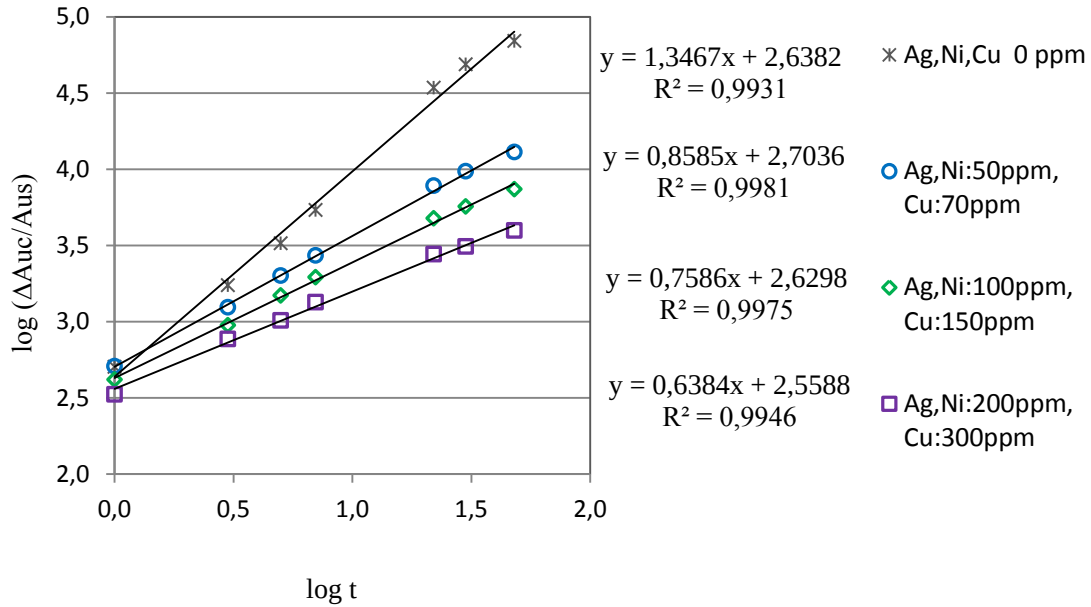


Şekil 6.17: Au adsorpsiyon modeli n değerinin Cu konsantrasyonuyla değişimi.

Şekil 6.15'deki model eğrilerine göre 100 ppm Cu'da 0 ppm Cu'a göre belirgin bir fark gerçekleşmemiş, 200 ve 300 ppm Cu içeren sistemlerde de oluşan fark Ag ve Ni'dekinin altında kalmıştır. Korelasyon katsayısı R^2 değerleri 0,99'un üzerinde olan k, n modeli Cu içeren sistemde de uygun olmuştur. Şekil 6.16 ve 6.17'de verildiği üzere, çözeltideki Cu konsantrasyonuna göre k ve n değerleri alınarak çizilen en uygun eğriler lineer olmuştur.

6.3.4 Değişik metallerin karşılaştırmalı etkisinin modellenmesi

Ag, Ni ve Cu'nun birlikte ve ayrı ayrı etkisi karşılaştırmalı olarak Şekil 6.18'de verilmektedir. Ayrıca, farklı konsantrasyonlarındaki Ag, Ni ve Cu'nun, Au adsorpsiyonuna birlikte etkileri Çizelge 6.29, 6.30 ve 6.31'de işaret edilmektedir.



Şekil 6.18 :Metallerin Au adsorpsiyonuna birlikte etkilerinin modellenmesi.

Buna göre, metallerin birlikte etkileri de modellenmiş, Şekil 6.18'de gözlendiği üzere metallerin birlikte etkilerinin k,n modellerinin korelasyon katsayısı (R^2) değerleri de 0,99'un üzerinde çıkmıştır.

Çizelge 6.29 :Ag,Ni:50ppm, Cu:70ppmkonsantrasyonlarında metallerin birlikte etkilerinin model parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	log t	log (ΔAuc/Aus)	k	n
0	0	9,62			505	0,859
1	3726	7,31	0,0000	2,707		
3	6714	5,4	0,4771	3,095		
5	8473	4,24	0,6990	3,301		
7	9544	3,51	0,8451	3,434		
22	12284	1,58	1,3424	3,891		
30	12654	1,31	1,4771	3,985		
48	13050	1,01	1,6812	4,111		

Çizelge 6.30 :Ag,Ni:100ppm, Cu:150ppmkonsantrasyonlarında metallerin birlikte etkilerinin model parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	9,45			426	0,759
1	3129	7,51	0,0000	2,620		
3	5601	5,93	0,4771	2,975		
5	7208	4,87	0,6990	3,170		
7	8191	4,2	0,8451	3,290		
22	10902	2,29	1,3424	3,678		
30	11314	1,99	1,4771	3,755		
48	11830	1,6	1,6812	3,869		

Çizelge 6.31 :Ag,Ni:200ppm, Cu:300ppmkonsantrasyonlarında metallerin birlikte etkilerinin model parametreleri.

t, saat	Auc	Aus	log t	log (Δ Auc/Aus)	k	n
0	0	9,59			362	0,638
1	2645	7,95	0,0000	2,522		
3	4976	6,46	0,4771	2,887		
5	5931	5,83	0,6990	3,007		
7	6915	5,16	0,8451	3,127		
22	9413	3,4	1,3424	3,442		
30	9769	3,14	1,4771	3,493		
48	10431	2,64	1,6812	3,597		

Bulunan k ve n model parametreleri, siyanür liçi adsorpsiyon ünitelerinin dizaynında kullanılabilmekte, bu parametreler ile adsorpsiyon tank sayısı, karbonun belirli bir tankta kalma süresi, her tanktaki gerekli karbon miktarı gibi değişkenler tespit edilebilmektedir.

Çözeltideki değişik konsantrasyonlarda Ag, Ni ve Cu'nun Au adsorpsiyonundaki etkileri modellenmiş ve her metal konsantrasyonu için model parametreleri belirlenmiştir. k-n yönteminde bulunan k ve n parametreleri kullanılarak bir siyanür liçi aktif karbon adsorpsiyonu tesisinde, gerekli adsorpsiyon tankı sayısı, her tanktaki aktif karbon miktarları, karbon hareket hızı ve haftada yapılması gerekli Au sıyırma sayısı gibi değişkenler bulunarak tesis planlaması yapılabilmektedir.

7. SONUÇLAR

Sentetik çözeltiler kullanılarak siyanür liçi çözeltilerindeki Ag, Ni ve Cu'nun, Au adsorpsiyonunda tek tek ve birlikte etkileri incelenmiştir. Au'nun adsorpsiyon enerjisi sıcaklık testleriyle bulunmuş, buna göre, Au adsorpsiyonunun fiziksel olduğu belirlenmiştir. Au adsorpsiyon deneylerinin sonuçları beş ayrı model kullanılarak modellenmiş, en uygun model saptanmış, model parametreleri belirlenmiş ve elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

- 1- 5 ppm Au içeren çözeltinin 48 saatlik adsorpsiyon verimi %99,04, 10 ppm'in %98,13; ve 15 ppm Au içeren çözeltinin %97,16 olarak gerçekleşmiştir.
- 2- Au adsorpsiyonuna en yüksek etkiyi, Au adsorpsiyonunu %98,13'ten %83,77'ye düşüren 200 ppm Ag gerçekleştirmektedir. 250 ppm Ni ilavesi ise Au adsorpsiyon verimini %90,65'e; 300 ppm Cu ise %94,59'a düşürmüştür.
- 3- Metallerin birlikte kullanıldığı testlerde ise 50 ppm Ni ve Ag, 70 ppm Cu içeren sistemde Au adsorplanma verimi %90,71'e 100 ppm Ni ve Ag, 150 ppm Cu içeren çözeltide %84,83'e, 200 ppm Ni ve Ag, 300 ppm Cu içeren sistemde ise %74,92'ye düşmektedir.
- 4- Metallerin birlikte kullanıldığı testlerde, Au adsorplanma verimini tek tek olduklarından daha fazla düşürmektedir. Buna göre, 50 ppm Ag içeren sistemde Au adsorpsiyon verimi %93,49 olurken, 70 ppm Cu ve 50 ppm Ni de ilave edildiğinde 90,71'düşmektedir. 100 ppm Ag içeren sistemde % 90,30'a düşerken, 150 ppm Cu ve 100 ppm Ni içeren sistemde % 84,83'e düşmektedir. 200 ppm Ag içeren sistemde 83,77'ye düşerken 300 ppm Cu ve 200 ppm Ni ilavesiyle bu değer %74,92'ye düşmektedir.
- 5- Metaller birlikte bulunduğunda, Au ile birlikte birbirlerinin adsorpsiyonunu da etkilemektedir. 200 ppm Ag içeren sistemde Ag adsorpsiyon verimi % 18,83, 160 ppm Ni'de Ni adsorpsiyon verimi %5,46, 300 ppm Cu'da Cu adsorpsiyon verimi %2,26 olurken 200 ppm Ag ve Ni, 300 ppm Cu'nun birlikte bulunduğu sistemde Ag adsorpiyon verimi % 11,69'a, Ni adsorpsiyon verimi % 4,43'e Cu adsorpsiyon verimi ise % 0,66'ya düşmektedir.

- 6- Adsorpsiyon mekanizmasını belirleyen 3, 20 ve 40 derecelerdeki adsorpsiyon testlerine göre, $E_a=8,86$ kJ/mol bulunmuştur. Buna göre, bulunan eğer 20 kJ/mol'den düşük olduğundan 8,86 kJ/mol değeri Au adsorpsiyonunun fiziksel olduğunu belirtmektedir.
- 7- 10 ppm Au ile birlikte 200 ppm Ag içeren adsorpsiyon sisteminin ve 10 ppm Au, 200 ppm Ag ve Ni, 300 ppm Cu içeren sistemin deney sonucu metal yüklenmiş karbonları SEM analizine tabi tutulmuştur. SEM fotoğraflarına göre, özellikle Ag'nin %74,67 ve Au'nun %1,28 oranında yer aldığı kümeler halindeki çok tabakalı olarak gözlenen adsorplanmış yapı dikkat çekmektedir. Çok tabakalı adsorpsiyon ise fiziksel adsorpsiyonu işaret etmektedir.
- 8- İzoterm deniyssel verilerine göre, Au adsorpsiyonunda en uygu adsorpsiyon modellerinin Freundlich > Langmuir izotermi şeklinde sıralanabileceği belirlenmiştir. Freundlich izoterminin daha yüksek uygunlukta olması, Au adsorpsiyonunun, bulunan adsorpsiyon enerjisi değeri ile de teyit edilen, fiziksel adsorpsiyon olduğuna işaret etmektedir.
- 9- Elde edilen Au adsorpiyon verileri k-n, dixon, film difüzyon, Nicol-Fleming metotlarına göre modellenmiş, model grafikleri çizilmiş ve R^2 değerlerine göre en uygun modelin k-n ve dixon olduğu tespit edilmiştir. k-n yöntemi seçilerek diğer metallerin de bulunduğu testler modellenmiştir. Modelleme işlemlerinde k ve n model parametreleri bulunmuş, bu parametrelerin değişimi metal içeriklerine göre formüllendirilmiş ve grafiklendirilmiştir. Buna göre, herhangi bir cevherdeki Ag, Ni ve Cu içeriğine göre bu testlerden elde edilen k ve n değerleri alınıp bu cevher için tesis planlamasında k ve n değerleri kullanılabilir.

Çalışmalar kapsamında özellikle Ni'in Au adsorpsiyonuna etkisinin incelenmesi, Türkiye'de hali hazırda siyanür liçi ile işletilen ve yüksek oranda siyanür ile çözünen Ni içeren Eskişehir Kaymaz altın cevheri için önem arz etmektedir. Kaymaz cevherinde Ni, siyanür liçi ile 250 ppm konsantrasyona kadar çözünebilmektedir. Kaymaz cevherinin liçte çözünen Ni oranına göre, altın adsorpsiyonunun düşmemesi için tanklardaki karbon konsantrasyonunun düzenlenmesinde bu çalışma kapsamında elde edilen veriler kullanılabilir. Özellikle, Ni testlerinin modellenmesi ile bulunan model parametrelerinin adsorpsiyon tesisinin optimizasyonunda yararlı olacağı düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Haque,K.E.** (1992).The Role of oxygen in cyanide leaching of gold ore. *CIM Bulletin* September.
- [2] **Davidson, R.J. ve Sole, M.J.**(2007).The major role played by calcium in gold plant circuits.*The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy* ,cilt 107, Temmuz s-s: 463 – 468.
- [3] **Rees,K.L.ve van Deventer,**(2000).Preg-robbing phenomena in the cyanidation of sulphide gold ores. *Hydrometallurgy* 58 s-s: 61 – 80.
- [4] **Heinen, H.J., Peterson, D.G. ve Lindstrom,R.E.** (1978). Processing gold ores using heap leach – carbon adsorption methods, *U.S. Breau of Mines*.
- [5] **Mike. D., Adams (Editor), ve Staunton, W.P.** (2005). Carbon-in- pulp. *Developments in Mineral Processing* , cilt 15 , Elsevier B.V. s-s.562-587.
- [6] **Nsimba, E.B.** (2009) Cyanide and Cyanide Complexes in the Goldmine Polluted Land in the East and Central Rand Goldfields, South Africa. *Teknik Rapor, Johannesburg*. <wiredspace.wits.ac.za/bitstream/handle>.
- [7] **Soleimani, M. ve Kaghazchi, T.** (2008). Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones *Bioresource Tech.* 99, s-s. 5374-5383
- [8] **Metaliferous Mining – Processing.** *Electrowinnig and smelting*. Resource Book.
- [9] **Xie, F.** (2010). Solvent extraction of copper and cyanide from waste cyanide solution, *Doktora Tezi, The University of British Columbia*, Nisan 2010. <<https://circle.ubc.ca/bitstream/>>.
- [10] **Bayraktar, İ. ve Yarar B.** (2012) Altın cevherlerinin zenginleştirilmesi ve altının ekstraksiyonu. *Teknik Rapor.* s-s. 79 - 82. <www.maden.org.tr/resimler/ekler/f88c7c5d7d94ae0_ek.pdf>
- [11] **Özdemir, Y.** (2005). Katyonik Boyar Maddelerin Sepiyolit Yüzeyinde Adsorpsiyonu ve Adsorpsiyon Kinetiği. *Balıkesir Üniversitesi FBE Kimya ABD Yüksek Lisans Tezi, p.p. 6-13, Ağustos, 2005* .
- [12] **Rubin, A.J. ve Mercer, D.L.** (1981). Adsorption of Inorganic Solid-Liquid Interfaces., *Ann Arbor, M.I.*, s-s 295-348
- [13] **House, J.E.** (1997). Principles of Chemical Kinetics, Wm C. *Brown Publishers, Dubuque, USA* , s-s 117-118.
- [14] **Fleming, C.A. ve Nicol, M.J.**(1984). The adsorption of gold cyanide onto activated carbon. III. Factors Influencing the Rate of Loading and the Equilibrium Capacity. *J.S.Afr.Inst.Min.Metall.*, cilt 84, no:4, s-s. 85-93.

- [15] **Pornsawan Jongpaiboonkit**, (2003). Dynamic Modelling and Optimisation of Carbon Management Strategies in Gold Processing. *Thesis of Doctor of Philosophy School of Engineering AJ Parker CRC for Hydrometallurgy Murdoch University April*.
- [16] **Doğan, M.** (2001). Sulu ortamda perlitin yüzey yükünün ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi, *Balıkesir Üniversitesi FBE Kimya ABD Doktora Tezi*. <www.belgeler.com>
- [17] **Adams, M.D.** (1990). The mechanism of adsorption of aurocyanide onto activated carbon 1. Relation between the effects of oxygen and ionic strength. *Hydrometallurgy* 25, s-s. 171 - 184
- [18] **Romero, A.veSampaio, C. H.** (1993).Characterization of Activated Carbons for the Extractive Metallurgy of Gold – Altının Metalurjik Kazanımında Aktif Karbonun Kullanılması . *Türkiye XML*.
- [19] **Jia, F., Steele, C.J., Hayward, I.P. ve Thomas, K.M.** (1998). Mechanism of Adsorption of Gold and Silver Species on Activated Carbon, *Carbon cilt* 36, No. 9, pp. 1299–1308.
- [20] **de Andrade Lima, L. R. P.**(2007). Dynamic simulation of the carbon-in-pulp and carbon-in-leach processes.*Braz. J. Chem. Eng. cilt* 24 no. 4 São Paulo Oct. / Dec.
- [21] **Yavuz, R., Orbak, İ. ve Karatepe, N.** (2006) Factors Affecting the Chromium Adsorption on Activated Carbon from Aqueous Solution. *Journal of Environmental Science and Healt (Part A)*, cilt. 41, No.9, s-s. 1967-1980.
- [22] **Le Roux, J.O., Bryson,A.W. ve Young,B.O.** (1991). A comparison of several kinetic models for theadsorption of gold cyanide onto activated carbon. *J. S. Afr. Inst. Min. Metal/.*, cilt. 91, no. 3. Mar.s-s. 95-103.
- [23] **Woollacott,L.C. ve Afewu, K.I.** (1995). Scale-up procedures for gold-adsorption systems. Part 1: Adsorption kinetics. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metailurgy* July/August s-s 167 – 178
- [24] **Greaves,J. N., McDonald, W. R., ve Maysilles, J. H.** (1989). Tungsten and Gold Recovery From Alaskan Scheelite-Bearing Ores. *Bureau of Mines United States Department of the Interior Report of Investigations*.
- [25] **Rees,L., Van Deventer, J.S.J., ve Dunne, R.C.**(2001). Gold Process Modelling. II. The Effect of Ore Type on Leaching and Adsorption Dynamics at Telfer Gold Mine. *Minerals Engineering*, cilt. 14, No. 8, s-s. 887-900.
- [26] **Nakbanpote, W., Thiravetyan, P. ve Kalambaheti, C.**(2002). Comparison of gold adsorption by Chlorella vulgaris, rice husk and activated carbon. *Minerals Engineering* 15, s-s. 549–552.
- [27] **Zhang,H., Ritchie, I. M.ve La Brooy,S. R.** (2004). The adsorption of gold thiourea complex onto activated carbon. *Hydrometallurgy* 72, s-s. 291–301.

- [28] **Pleysier,R., Dai,X., Wingate, C.J. ve Jeffrey, M.I.**(2008). Microtomography based identification of gold adsorption mechanisms, the measurement of activated carbon activity, and the effect of frothers on gold adsorption. *Minerals Engineering* 21, s-s. 453–462.
- [29] **Jo, H.ve Burnette,A.** (2001). Equilibrium Shift of Gold Adsorption in a batch Reactor.*Cape Technikon*, Nisan.
- [30] **Faulkner,W.D., Urbanic, J.E. ve Ruckel, R.W.**(1987). Activated Carbon for Precious Metals Recovery. *110th Annual Meeting of the Society of MiningEngineers and the Metallurgical Society*, Denver, CO. s-s. 23-27.
- [31] **Soleimani, M. ve Kaghazchi, T.**(2008). Adsorption of gold ions from industrial wastewater using activated carbon derived from hard shell of apricot stones – An agricultural waste.*Bioresource Technology* 99, s-s. 5374–5383
- [32] **Cameron Carbon Incorporated,** (2006).Activated Carbon Manufacture, Structure and Properties. Activated Karbon Related Technologies.
- [33] **Mc Doughall,G.J.**(1991).The physical nature and manufacture of activated Carbon.*J. S. Afr. Inst. Min. Metal/.,cilt.* 91, no. 4. s-s. 109-120.
- [34] **URL-1** <http://www.cameroncarbon.com/documents/carbon_structure.pdf>, 2011.
- [35] **Viswanathan, B., Neel, P.I. ve Varadarajan, T.K.** (2009). Methods of Activation and Specific Applications of Carbon Materials, *Natioanal Centre for Catalysis Research Department of Chemistry Indian Inst. And Tech. Madras Chennai*.
- [36] **Stoeckli, H.F., Rebstein, P., Ballerini, L.** (1990). On the assessment of microporosity in active carbons, a comparison of theoretical and experimental data. *Carbon* 28, s-s. 907-909
- [37] **Stange,W.**(1999).The process design of gold leaching and carbon-in-pulp circuits.*The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*. January/FebruaryJ s-s:13-26.
- [38] **Kongolo,K.,Kinabo,C. veBahr, A.** (1997).Electrophoretic studies of the adsorption of gold and silver from aqueous cyanide solutions onto activated carbon. *Hydrometallurgy* 44, s-s 191-202.
- [39] **McDougall,G.J.,Hancock,R.D.,Nicol,M.J.,Wellington,O.L.,ve Copperthwaite,R.G.**(1980).The mechanism of the adsorption of goldcyanide on activated carbon.*Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy* September, s-s 3.
- [40] **Seke, M.D., Sandenbergh, R.F. ve Vegter, N.M.** (2000). Effects of the textural and surface properties of activated carbon on the adsorption of gold di-cyanide. *Minerals Engineering* vol 13, No 5 s-s 527-540.
- [41] **Woollacott,L.C. vede Guzman, G. N.** (1993). “The isotherm shift in carbon-in-pulp adsorption circuits” *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 93, no. 8.Aug. pp. 185-193.

- [42] **Vegter, N.M., Sandenbergh, R.F. ve Botha, A.J.**(1997). Concentration profiles of gold inside activated carbon during adsorption.*The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*November/December, s-s, 299 -312
- [43] **Vegter,N.M. ve Sanderbergh, R.F.**(1997). Communications Discussion of - The Adsorption Kinetics of Dicyanoaurate and Dicyanoargentate Ions in Activated Carbon.*Metallurgical and Materials Transactions B Cilt 28B*, April – s-s 345 – 347
- [44] **Poinern, G.E.J., Senanayake, G., Shah, N., Thi-Le, X.N., Parkinson, G.M.** (2011). Adsorption of the aurocyanide $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ complex on granular activated carbons derived from macadamia nut shells – A preliminary study. *Minerals Engineering* 24, s-s. 1695-1702
- [45] **Marsden, J., House, I.** (1993). The chemistry of gold extraction, Series in *Metals and Assoc. Materials*. Ellis Horwood Limited, New York.
- [46] **Pleysier, R., Dai, X., Wingate ve C.J., Jeffrey, M.I.** (2008). Microtomography based identification of gold adsorption mechanisms, the measurement of activated carbon activity and the effect of frothers on gold adsorption. *Minerals Engineering* 21, s-s. 453-462.
- [47] **Sheya S.A.N., İ. ve Palmer G.R.** (1989) Effect of metal impurities on adsorption of gold by activated carbon in cyanide solutions. *U.S. Breau of Mines, Teknik Araştırma Raporu*. s-s. 1-13.
- [48] **Yin,X., Opara A., Du,H. ve Miller, J.D.,** (2011). Molecular Dynamics Simulations of metal-cyanide complexes : Fundamental considerations in gold hydrometallurgy.*Hydrometallurgy* s-s. 106, 64-70
- [49] **URL-2** <<http://environmentalchemistry.com/yogi/periodic/atomicradius.html>>, 2012.
- [50] **URL-3** <<http://www.denvermineral.com/carbstr.html>>, 2012.
- [51] **Davidson R.J.,Duncanson, D.** (1977). The Elution of Gold from Activated Carbon Using Deionized Water, *Journal of the South African Inst. Of Min. and Met.*s-s.254 – 261.
- [52] **Gray, D.E.** (1999). A quantitative study into carbon-in-pulp adsorption operations. *Digital Knowledge, Cape Peninsula University of Technology*.
- [53] **Metaliferous Mining – Processing** :Elution and Carbon Reactivation, *Resource Book*.
- [54] **Eurocarb Activated Carbon Products & Technology**, (2009): Product Specification., May 20.
- [55] **Salhi,R.**(2005). A Rigorous Calculation Method for Determining Potential-pH Diagrams Part I: Copper in Aqueous Solutions of VariousComplexing Agents. *Iran. J. Chem. Chem. Eng. Vol. 24, No.3*, s-s.35
- [56] **Liebenberg, S.P. ve van Deventer, J.S.J.** (1998). The quantification of shifting adsorption equilibria of gold and base metals in CIP plants. *Minerals Engineering*, vol 11, No 6, s-s. 551 – 562.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Barış Sayiner

Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul, 05.09.1974

E-Posta: baris.sayiner@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği

Yüksek Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği

Cevher Hazırlama Mühendisliği Ana Bilim Dalı

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 2005-2012 arasında Koza Altın İşletmeleri A.Ş.'de İzmir Bergama Ovacık Altın Madeni'nde Tesis Mühendisi ve Metalurji Laboratuvarı Mühendisi. Ocak 2012'den beri Koza Altın İşletmeleri A.Ş.'de Eskişehir Kaymaz Altın Madeni Metalurji Şefi.

YayınListesi:

- Sayiner, B.** (2012). A Method to Model Gold Processing Carbon In Pulp (CIP) Plants. Comparison of the Models. *International Mineral Processing Symposium*, Bodrum, Muğla.
- Sayiner, B., Erdoğan, T., Köksal, E. ve Umurhan, S.** (2010). Assessment of Ultrafine Grinding on Kaymaz Gold Project. *International Mineral Processing Symposium*, Kapadokya, Nevşehir.
- Sayiner, B. ve Köksal, E.** (2008). Effect Of Lead Nitrate On Cyanide Leaching Of Gold and Silver. *International Mineral Processing Symposium*, Antalya.
- Köksal, E., Umurhan, S. ve Sayiner, B.** (2008). The Modeling of Ovacık Gold Mine Grinding Circuit. *International Mineral Processing Symposium*, Antalya.
- Arslan, F. ve Sayiner, B.** (2008). Extraction of gold and Silver From Turkish Gold Ore by Ammoniacal Thiosulphate Leaching. *Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.*, 29: 68–82.
- Arslan, F. ve Sayiner, B.** (2000). Ammonical thiosulfate leaching of ovacık gold ore. *Mineral Processing on the verge of the 21st Century*, G Özbayoğlu (eds.), Balkema Rotterdam.

