

**KAEDAH PENYIMENAN GALVANI UNTUK
MEMENDAKKAN EMAS DARI LARUTAN
SIANIDA PADA GRAFIT**

Oleh

CHE WAN ZANARIAH BTE CHE WAN NGAH

**Tesis yang diserahkan untuk memenuhi
keperluan bagi Ijazah Sarjana Sains**

Jun 1996

MIKROFIS

5218

PENGHARGAAN

Assalamu'alaikum wbt,

Pertama sekali, saya ingin mengambil kesempatan ini untuk menyampaikan ucapan setinggi-tinggi penghargaan khasnya kepada Universiti Sains Malaysia serta Institut Pengajian Siswazah dan Pusat Pengajian Sains Kimia amnya kerana telah memberi peluang kepada saya untuk melakukan kajian ini di bawah Skim Bantuan Siswazah Universiti.

Saya juga ingin merakamkan berbanyak-banyak terima kasih kepada penyelia projek saya, Prof. Madya Hamzah B. Darus dan Dr. Norita Mohammed di atas segala tunjuk ajar, cadangan, bimbingan, nasihat dan sokongan yang telah diberikan.

Tidak dilupakan juga, pensyarah-pensyarah lain, pengawai-pengawai penyelidik, pembantu-pembantu makmal, penghuni dan pengunjung setia F26/040, serta penghargaan yang paling istimewa untuk suami tersayang. Akhir kata, "Semoga Allah sentiasa merahmati kalian".

Wassalamualaikum wbt.

CHE WAN ZANARIAH BTE CHE WAN NGAH

Jun 1996

KANDUNGAN

	Muka surat
SENARAI JADUAL	vi
SENARAI RAJAH	viii
SENARAI KEPENDEKKAN DAN TATANAMA	x
ABSTRAK	xi
ABSTRACT	xii
 1. PENGENALAN	
1.1 Pengenalan Ringkas kepada Emas	1
1.2 Penggunaan Emas dalam Industri	2
1.3 Sumber Emas	4
1.3.1 <i>Sumber Asli</i>	4
1.3.2 <i>Sumber Sekunder</i>	4
1.4 Kaedah Pengekstrakan Emas	5
1.5 Tindakbalas Kimia-Emas	5
1.5.1 <i>Tindakbalas Emas-Air</i>	6
1.5.2 <i>Kompleks Emas</i>	7
1.6 Proses Melarut Lesap Emas	7
1.6.1 Sifat Kimia Larutan Sianida	9
1.7 Pemelarutan Emas	12
1.7.1 <i>Tindakbalas Anodik</i>	12
1.7.2 <i>Tindakbalas Katodik</i>	12
1.7.3 <i>Tindakbalas keseluruhan Pemelarutan Emas</i>	14
1.7.4 <i>Tindakbalas Logam-logam lain dalam Larutan Sianida</i>	14
1.8 Kaedah Pemulihan Emas dari Larutan	16
1.8.1 <i>Pemendakan dengan Zink (Penyimenan terus)</i>	20
1.8.2 <i>Penjerapan pada Karbon Teraktif</i>	21
1.8.3 <i>Proses "Electrowinning" Emas dari Larutan Emas-Sianida</i>	22

(a)	<i>Proses Penyarduran Emas</i>	22
(b)	<i>“Electrowinning” Emas dari Larutan “Penuh emas” dalam Loji Pemprosesan Emas</i>	22
1.8.4	<i>Resin Pertukaran Ion</i>	23
1.8.5	<i>Pengekstrakan Pelarut</i>	24
1.8.6	<i>Agen Pengkelatan Logam</i>	25
1.9	<i>Kaedah Penyimenan Galvani</i>	25
1.10	<i>Sifat-sifat Grafit Sebagai Elektrod Pilihan</i>	31
1.10.1	<i>Penggunaan Grafit dalam Industri Pemprosesan Emas</i>	31
1.11	<i>Tujuan Penyelidikan</i>	33
2.	EKSPERIMEN	
2.1	<i>Senarai Bahan Kimia yang digunakan dalam Penyelidikan ini</i>	34
2.2	<i>Rekabentuk Sel Penyimenan Galvani</i>	35
2.2.1	<i>Komponen Sel Penyimenan Galvani</i>	35
2.3	<i>Elektrolit dan Elektrod</i>	39
2.3.1	<i>Penyediaan Katolit</i>	39
2.3.2	<i>Penyediaan Anolit</i>	39
2.3.3	<i>Penyediaan Katod</i>	40
2.3.4	<i>Pemilihan Anod</i>	42
2.4	<i>Kaedah Eksperimen</i>	42
2.4.1	<i>Penyimenan Galvani</i>	42
2.4.2	<i>Kajian Kesan Perubahan pH Katolit terhadap Kecekapan Pemulihan</i>	44
2.4.3	<i>Kajian Kesan Kehadiran Ion Kalsium terhadap Kecekapan Pemulihan</i>	44
2.4.4	<i>Kajian Kepekatan Ion Emas dalam Katolit Terhadap Kecekapan Pemulihan</i>	46
2.4.5	<i>Kepilihan Sistem Terhadap Kehadiran Logam Kuprum dan Argentum</i>	50

2.5	Analisis Hasil	50
2.5.1	<i>Penentuan Kepekatan Emas</i>	50
2.5.2	<i>Penentuan Kandungan Ion Sianida Bebas [Free CN]</i>	54
3.0	KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN	56
3.1	Pemulihan Emas dengan Kaedah Penyimenan Galvani	56
3.1.1	<i>Kajian Pemilihan Elektrod Anod yang sesuai</i>	57
3.1.2	<i>Proses Penyimenan Galvani untuk Memendakkan Emas</i>	62
3.2	Kajian Perubahan beberapa Parameter terhadap Pemulihan Emas secara Penyimenan Galvani	63
3.2.1	<i>Perubahan pH Katolit</i>	65
3.2.2	<i>Kesan Peningkatan Kekuatan Asid terhadap Pemulihan Emas</i>	70
3.2.3	<i>Kesan Kekuatan Ionik Elektrolit terhadap Peratus Pemulihan</i>	73
3.3	Kajian Kemuatan Emas pada Grafit	81
3.4	Keefisienan Kaedah Penyimenan Galvani dengan Grafit sebagai Bahan Katod	83
3.4.1	<i>Kecekapan Arus (KA)</i>	90
3.5	Kesan Kehadiran Ion-ion Kuprum dan Argentum	93
3.5.1	<i>Kesan Pengaliran Katolit terhadap Pemendakan Bersama</i>	96
3.6	Penggunaan Ion Sianida semasa Penyimenan Galvani	98
4.0	RINGKASAN DAN KESIMPULAN	
4.1	Cadangan Penyelidikan Lanjutan	104
5.0	RUJUKAN	106
6.0	LAMPIRAN	112

SENARAI JADUAL

Jadual		Muka surat
1.1	Pemalar kestabilan bagi kompleks Au(I) dan Au(III) yang dipilih	8
1.2	Kandungan relatif sianida bagi garam sianida yang berbeza	9
1.3	Ringkasan keupayaan penurunan piawai bagi emas dalam larutan akueus	17
1.4	Siri elektrokimia bagi beberapa spesies yang dipilih	18
2.1	Sifat-sifat membran pertukaran kation Raipore (R-4010)	38
2.2	Ciri-ciri anolit dan katolit serta beberapa pemerhatian awal eksperimen	47
2.3	Beberapa siri larutan katolit dengan kepekatan emas, argentum dan kuprum yang berbeza	51
2.4	Parameter peralatan untuk beberapa unsur yang ditentukan	53
3.1	Keupayaan litar terbuka (OCV) dan arus maksima bagi gabungan grafit-logam anod yang berbeza	58
3.2	Kesan pH terhadap pemulihan emas secara penyimenan galvanik (Keadaan eksperimen: 25% ion sianida dan 10 ppm Ca^{2+} dalam katolit; 0.145% ion sianida, 0.05% CaO dalam anolit)	68
3.3	Kesan kekuatan ionik anolit dan katolit terhadap pemulihan emas secara penyimenan galvanik	75
3.4	Kuantiti tenaga elektrik dalam unit Coulomb yang dikira berdasarkan; kuantiti arus yang terhasil semasa eksperimen (Q_T); berat emas yang dimendakkan (Q_{Au}), berat zink yang hilang (Q_{Zn}) dan kecekapan arus (Q_{Au} / Q_T)	88

3.5	penggunaan ion sianida semasa penyimenan galvani ($\Delta[\text{CN}]_k$ = Kehilangan ion sianida secara kiraan berdasarkan kehilangan berat zink, $\Delta[\text{CN}]_e$ = kehilangan ion sianida yang ditentukan secara pentitratan dalam eksperimen)	99
-----	--	----

SENARAI RAJAH

Rajah		Muka surat
1.1	Penggunaan emas dalam tahun 1989	3
1.2	Penspesiesan sianida dan hidrogen sianida dalam larutan akueus sebagai fungsi kepada pH	11
1.3	Diagram keseimbangan Keupayaan-pH untuk sistem Au-H ₂ O-CN ⁻ pada suhu 25°C. Kepekatan spesies terlarut= 10 ⁻⁴ (M)	13
1.4	Diagram E _h -pH bagi sistem Ag-CN-H ₂ O pada suhu 25°C	15
1.5	Diagram E _h -pH bagi sistem Cu-CN-H ₂ O pada suhu 25°C	15
1.6	Sel penyimenan galvani	30
1.7	Struktur grafit	32
2.1	Pemasangan sel secara skematik (A- petak anod dan katod, B- gasket getah, C- membran Raipore RAI-4010	36
2.2	Penyusunan sel secara skematik (A= ammeter, B= Sel penyimenan galvani, D= Plat pengacau, V= Voltmeter	37
2.3a	Kepingan grafit yang dibalut dengan kuprum	41
2.3b	Pemasangan elektrod pada pemegang yang diperbuat daripada bahan perspek	41
2.4	Langkah-langkah penyimenan galvani	45
3.1a	Ilustrasi penyimenan terus emas ke atas zink	61
3.1b	Ilustrasi penyimenan galvani emas	61
3.2	Kesan pH terhadap penyimenan galvani emas pada grafit	66

3.3	Spektrum bagi analisis sampel emas yang dimendakkan pada grafit	69
3.4	Kesan pH terhadap penyerapan emas pada karbon teraktif	71
3.5	Penyimenan galvani emas ke atas grafit dengan kehadiran ion kalsium dalam katolit (Keadaan eksperimen: Anolit; 0.145% ion sianida bebas, 0.05% CaO)	76
3.6	Kesan kepekatan awal emas terhadap penyimenan galvani (Keadaan eksperimen: Anolit; 0.145% ion sianida bebas, 0.05% CaO)	80
3.7	Profil pemendakan emas secara penyimenan galvani pada kepingan grafit yang sama	82
3.8	Perkaitan di antara kuantiti tenaga elektrik, peratus pemulihan dan kecekapan arus	92
3.9	Pemendakan bersama logam-logam Au, Ag, dan Cu pada kepekatan ion sianida yang berbeza	95
3.10	Penyimenan galvani emas dengan kehadiran ion logam kuprum dan argentum pada kepekatan ion sianida yang tinggi	95
3.11	Kesan pengaliran katolit terhadap penyimenan galvani emas dengan kehadiran ion logam argentum dan kuprum	97
3.12	Kesan pengaliran katolit terhadap penyimenan galvani emas dengan kehadiran ion logam argentum dan kuprum	97
3.13	Nisbah kehilangan ion sianida dalam anolit semasa penyimenan galvani dilakukan	101
4.1	Carta alir bagi sistem penyimenan galvani emas	105

V	Voltan
M	Molar
ppm	satu bahagian per sejuta
<i>et al.</i>	dan rakan-rakan
gm	gram
ml	mililiter
sm	sentimeter
%	peratus
Ω	ohm
gpl	gram per liter
OCV	keupayaan litar terbuka
mA	miliampere
g	gas

ABSTRAK

Pemulihan emas dari larutan konvensional emas-sianida dengan kaedah penyimenan galvanik menggunakan grafit porous sebagai katod dan logam zink sebagai anod akan diuraikan. Membran pertukaran kation Raipore RAI-4010 digunakan untuk mengelakkan percampuran di antara anolit dan katolit serta litar pintas ion-ion dalam larutan. Eksperimen dilakukan dalam sistem berkelompok (Batch system) untuk melihat kecekapan pemulihan emas secara penyimenan galvanik. Keputusan yang diperolehi menunjukkan kaedah ini berupaya memulihkan lebih 99% daripada emas dari larutan konvensional emas-sianida yang telah disediakan secara sintetik. Kemuatan awal emas pada grafit dan perubahan pH larutan katolit didapati tidak mempengaruhi peratus pemulihan emas dengan kaedah ini. Manakala kepekatan spesies ion-ion emas, sianida dan kalsium di dalam katolit pula didapati meningkatkan peratus pemulihan emas secara penyimenan galvanik ini. Kehadiran ion kalsium dalam anolit pula didapati mengurangkan pemelarutan logam zink yang digunakan. Kecekapan arus yang diperolehi dengan kaedah ini juga lebih tinggi daripada yang pernah diperolehi dalam proses elektroendapan yang pernah dilaporkan. Kepilihan sistem terhadap ion emas dalam kehadiran logam-logam argentum dan kuprum dalam katolit pula dapat ditingkatkan dengan cara mengubahsuaikan kekuatan ion sianida bebas dalam elektrolit dan juga dengan cara mengalirkan katolit.

DEPOSITION OF GOLD FROM CYANIDE LEACH SOLUTION ONTO GRAPHITE BY GALVANIC CEMENTATION METHOD

ABSTRACT

Recovery of gold from the conventional gold cyanide solution by galvanic cementation method with a porous graphite cathode and zinc anode is described. Cationic exchange membrane Raipore RAI-4010 is used as a separator to prevent mixing between the anolyte and catholyte as well as avoiding short circuits of ions in the solutions. Experiments were conducted in Batch type to study the recovery efficiency of the galvanic cementation. Results show that more than 99% of gold from synthetic cyanide solutions prepared can be recovered using this technique. Initial gold loading on the graphite and the pH of the solutions does not give any significant effect on the recovery of gold using this method, while concentrations of gold, cyanide and calcium ions in the catholyte seem to increase the recovery percentage. Dissolution of zinc also decreased with the presence of calcium ions in the anolyte. Current efficiency higher than the normal electrodeposition method reported earlier was also achieved with this method. Selectivity of the systems towards gold ions in the presence of silver and copper ions in the catholyte can be increased by recirculating the catholyte.

1 PENGENALAN

1.1 Pengenalan Ringkas kepada Emas

Emas mungkin merupakan unsur kimia yang paling cantik pernah diketahui dan dipusakai sejak zaman dahulu lagi. Kecantikannya serta kesukaran untuk memperolehnya telah menjadikan emas sebagai barang perhiasan dan barangan utama dalam sistem pertukaran matawang di seluruh dunia. Oleh kerana emas merupakan logam lembut, ia selalunya dialoikan untuk menjadikannya lebih kuat. Istilah karat digunakan bagi menyatakan jumlah emas yang ada, sebagai contoh, 24 karat menggambarkan emas tulen 100%.

Kebiasaannya unsur-unsur dari kumpulan IB kerap digunakan sebagai bahan untuk membentuk aloi dengan emas. Syiling emas, selalunya mengandungi 10% kuprum (Tembaga), manakala emas yang dijadikan barang perhiasan atau barang kemas serta untuk kegunaan pergigian mengandungi argentum (Perak) dan kuprum. Warna aloi-aloi emas dipengaruhi oleh kandungan logam-logam yang dicampurkan. Sebagai contohnya, aloi yang mengandungi 50% kuprum berwarna merah gelap, manakala aloi yang mengandungi campuran 65% argentum hampir tidak dapat dibezakan oleh mata kasar dari argentum tulen.

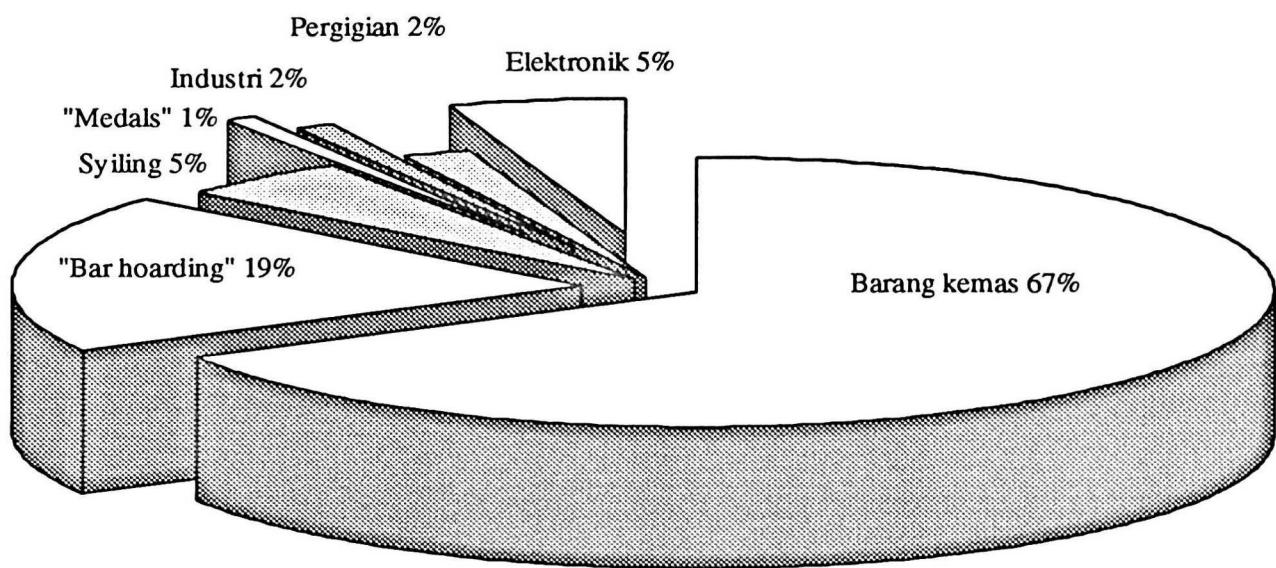
Kebiasaannya emas putih yang digunakan untuk membuat barang kemas mengandungi 75% hingga 85% emas dengan 8% hingga 10% nikel dan 2% hingga 9% zink, manakala emas putih yang lebih mahal pula terdiri dari palladium-emas (90% Au, 10% Pd) dan platinum-emas (60% Au, 40% Pt).

1.2 Penggunaan Emas dalam Industri

Dalam kebanyakan kes, lapisan nipis filem emas dihasilkan dengan kaedah elektro atau pemendakan kimia untuk digunakan dalam berbagai peralatan sebagai perintang, pengalir, potensiometer, kerintangan termometer dan alat sentuhan. Pemilihan aloi emas adalah berdasarkan kepada sifat-sifat mekanikal, kekonduksian elektrik dan haba yang spesifik dan juga kerana sifat ketahanan yang tinggi terhadap kakisan. Secara amnya kegunaan emas boleh dikategorikan seperti berikut:

- 1) Sektor persendirian: Bagi tujuan pelaburan dan pemfabrikan
- 2) Industri pembuatan barang kemas
- 3) Industri elektronik
- 4) Pergigian
- 5) Lain-lain kegunaan industri seperti: Barangan perhiasan, salutan pada seramik, “electrical contacts” dan lain-lain.

Walaupun, seawal abad sebelum Masehi lagi (3050 BC), penggunaan emas yang paling besar adalah dalam bidang pembuatan barang kemas dan perhiasan (Rajah 1.1).



Rajah 1.1- Penggunaan emas dalam tahun 1989 (Marsden and House, 1992).

1.3 Sumber Emas

1.3.1 Sumber Asli

Purata kelimpahan emas di kerak bumi dianggarkan sebanyak 0.004 ppm di mana kepekataannya dikatakan semakin meningkat dengan kedalaman. Namun demikian pengekstrakan bijih ini hanya boleh dilakukan secara komersil serta ekonomi sekiranya kepekatan yang dinyatakan di atas berada dalam gandaan 10^3 .

Pada keadaan semula jadi, emas wujud dalam bentuk logam dalam dua jenis mendapan yang dikenali sebagai “Alluvial gold” atau “Placer gold” dan “Reef gold” iaitu dalam bentuk partikel mikroskopik. Bentuk “Alluvial” lebih mudah diekstrak berbanding dengan emas dalam bentuk partikel mikroskopik. Selain dari bentuk bijih, emas juga dilaporkan dalam bentuk terlarut dalam air laut. Banyak percubaan telah dilakukan untuk mengambil emas dalam bentuk terlarut ini tetapi tidak begitu mendatangkan hasil (Phudephatt, 1978, Yannopoulus, 1991).

1.3.2 Sumber Sekunder

Sumber-sumber bagi emas sekunder adalah disumbangkan oleh sisa-sisa sekerap dari berbagai industri (elektronik, perhiasan, barang kemas, syiling, pergigian dan lain-lain).

1.4 Kaedah Pengekstrakan Emas

Kajian yang melibatkan sistem pemelarut seperti tiourea, tiosulfat, halogen, sulfosianida, ferosianida dan lain-lain sianida dubel telah dilakukan dengan meluas, tetapi sehingga kini belum ada pemelarut tersebut digunakan dalam skala industri. Kebanyakan kaedah-kaedah pengekstrakan emas yang dipraktikkan pada hari ini adalah berasaskan kepada teknik-teknik yang telah mantap sejak berzaman lagi.

Kaedah-kaedah seperti pemekatan graviti, pengamalgaman, pemelarut lesap dengan sianida, pengklorinan, pemendakan dengan serbuk zink dan penjerapan pada karbon/arang telahpun diketahui dan dipraktikkan sekurang-kurangnya sejak seratus tahun yang lalu. Kombinasi dan modifikasi daripada kaedah-kaedah ini kini dikekalkan sebagai asas dalam memproses emas samada dari sumber asli atau sekunder (Dupuis and Ghali, 1989, Yannoupoulus, 1991, Marsden and House, 1993).

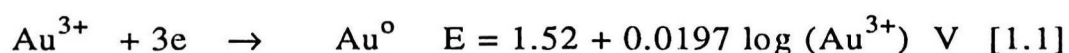
1.5 Tindakbalas kimia emas

Emas merupakan unsur yang sangat stabil, ini ditunjukkan oleh ketidakaktifannya dalam udara dan dalam kebanyakan larutan akueus, termasuk asid kuat. Ia hanya melarut dalam larutan pengoksidaan yang mengandungi ligan pengkompleks seperti sianida, halida, tiourea dan tiosianat. Sifat unik ini

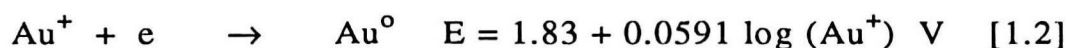
membolehkan emas diekstrak secara selektif daripada bijih (Hedley and Tabachnick, 1968, Mattson and Mark Jr., 1971, La Brooy, 1990). Sebatian emas didapati wujud secara eksklusif dalam bentuk pengoksidaan Au(I) dan Au(III). Beberapa spesies Au(II) juga dikenalpasti wujud sebagai perantaraan tetapi hanya mendapat perhatian dari segi tinjauan akademik sahaja (Puddephatt, 1978).

1.5.1 Tindakbalas Emas-Air

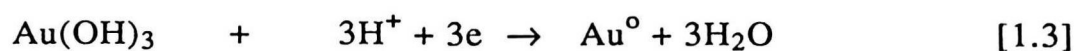
Emas tidak reaktif dalam air tulen dan juga dalam julat pH yang besar. Pada $\text{pH} < 1$ dan dalam keadaan pengoksidaan yang tinggi iaitu pada keupayaan larutan yang melebihi 1.4 V, ion Au^{3+} boleh terbentuk.



Au(I) adalah tidak stabil dalam air dan di bawah semua keadaan keupayaan-pH.



Tindakbalas ini mempunyai nilai E° yang lebih besar daripada tindakbalas penurunan Au(III), oleh yang demikian emas dioksidakan ke bentuk Au(III) dengan cepat tanpa pembentukan Au(I) di antara pH 1 dan pH 13 dan pada keupayaan yang tinggi, Au(III) hidroksida akan terbentuk (Mattson and Mark Jr., 1971).



$$E = 1.457 - 0.057 \text{ pH V}$$

1.5.2 Kompleks Emas

Kehadiran ligan pengkompleks seperti sianida, klorida dan ion-ion tiourea menurunkan kestabilan emas secara pembentukan kompleks yang stabil. Walaupun emas boleh membentuk kompleks yang stabil dengan klorida tetapi asid hidroklorik pekat sahaja tidak cukup kuat untuk melarutkannya. Campuran asid nitrik dan asid hidroklorik diperlukan untuk memberikan pengkompleks dan agen pengoksidaan yang cukup kuat untuk bertindak ke atas emas. Beberapa spesies yang boleh membentuk kompleks emas yang stabil diberikan dalam Jadual 1.1 (Marsden and House, 1992)

1.6 Proses Melarut Lesap Emas

Larut lesap ialah proses pemelarutan logam emas atau galian yang mengandungi emas ke fasa akueus. Ini memerlukan agen pengkompleks dan pengoksidaan untuk mencapai kadar pemelarutan yang mencukupi (La Brooy, 1990, Marsden and House, 1992). Dalam proses pengekstrakan emas, ligan yang boleh membentuk kompleks emas yang stabil amat terhad (Jadual 1.1).

Garam sianida digunakan dengan meluas berdasarkan kebolehannya melarutkan emas walaupun dari galian yang bergred rendah serta kelebihan dari segi penjimatan kos. Walaupun ianya sangat toksik kepada hidupan akuatik dan terestrial tetapi faktor ekonomi mengatasi segala kebimbangan tersebut.

Jadual 1.1-Pemalar kestabilan bagi kompleks Au(I) dan Au(III) yang dipilih

Ligan	Au(I) β_2	Au(III) β_3
CN^-	2×10^{38}	10^{56}
SCN^-	1.3×10^{17}	10^{42}
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	5×10^{28}	—
Cl^-	10^9	10^{26}
Br^-	10^{12}	10^{32}
I^-	4×10^{19}	5×10^{47}
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2^+$	2×10^{23}	—

1.6.1 Sifat Kimia Larutan Sianida

Garam sianida ringkas seperti natrium, kalium dan kalsium sianida larut dan mengion dalam air untuk membentuk kation logamnya dan ion sianida bebas,

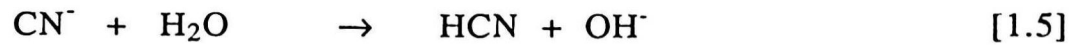


Keterlarutan dan kandungan relatif sianida bagi garam-garam sianida yang berbeza diberikan dalam Jadual 1.2. Natrium dan kalium sianida lebih larut dalam air dan ianya boleh diperolehi dalam bentuk yang lebih tulen (Marsden and House, 1992).

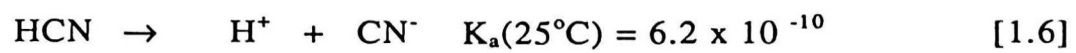
Jadual 1.2- Kandungan relatif sianida bagi garam sianida yang berbeza

Garam sianida	Sianida bebas yang hadir (%)	keterlarutan dalam air pada suhu 25°C g/L
NaCN	53.1	48
KCN	40.0	50
Ca(CN) ₂	56.5	Terurai

Ion sianida terhidrolisis dalam air membentuk hidrogen sianida dan ion hidroksil yang ditunjukkan oleh perubahan pH.



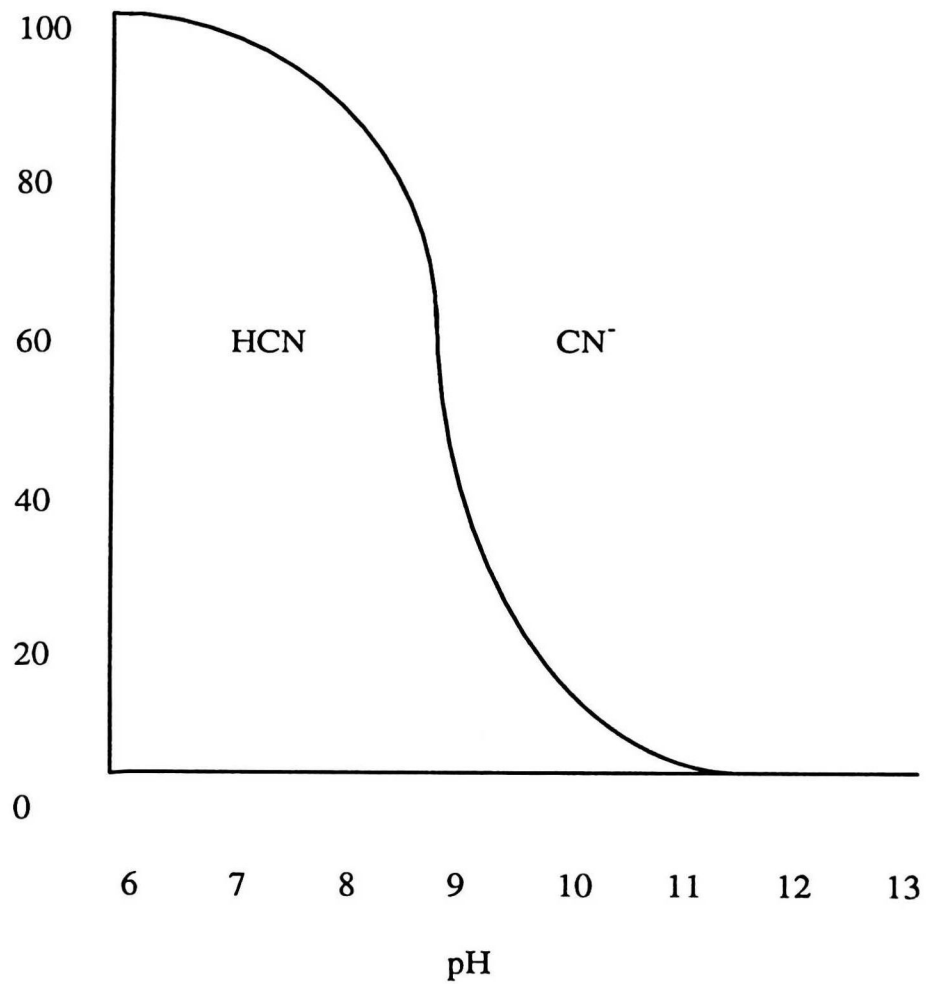
Hidrogen sianida adalah asid lemah yang mengalami penguraian separa seperti berikut.



$$\text{p}K_a = 9.31$$

Tindakbalas penceraian hidrogen sianida sebagai fungsi kepada pH ditunjukkan oleh Rajah 1.2. Untuk mengelakkan kehilangan sianida akibat penguraian maka proses melarut lesap dilakukan pada $\text{pH} > 10$.

Sianida dalam bentuk HCN (%)



Rajah 1.2- Penspesiesan sianida dan hidrogen sianida dalam larutan akueus sebagai fungsi kepada pH (Marsden and House, 1992).

1.7 Pemelarutan Emas

1.7.1 Tindakbalas Anodik

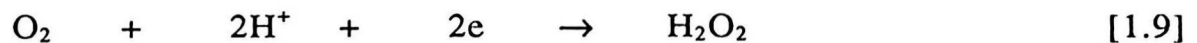
Dalam larutan alkali sianida, emas dioksidakan dan larut membentuk kompleks emas(I)sianida $[\text{Au}(\text{CN})_2^-]$. Kompleks Au(III)sianida, $[\text{Au}(\text{CN})_4^-]$ (Rajah 1.3) juga terbentuk tetapi kompleks Au(I) lebih stabil daripada kompleks Au(III) sebanyak 0.5V, maka stokiometri tindakbalas pemelarutan emas adalah seperti dalam persamaan [1.7].



$$E = -0.60 + 0.118\text{pCN} + 0.059 \log a_{\text{Au}(\text{CN})_2^-} \text{ V} \quad [1.8]$$

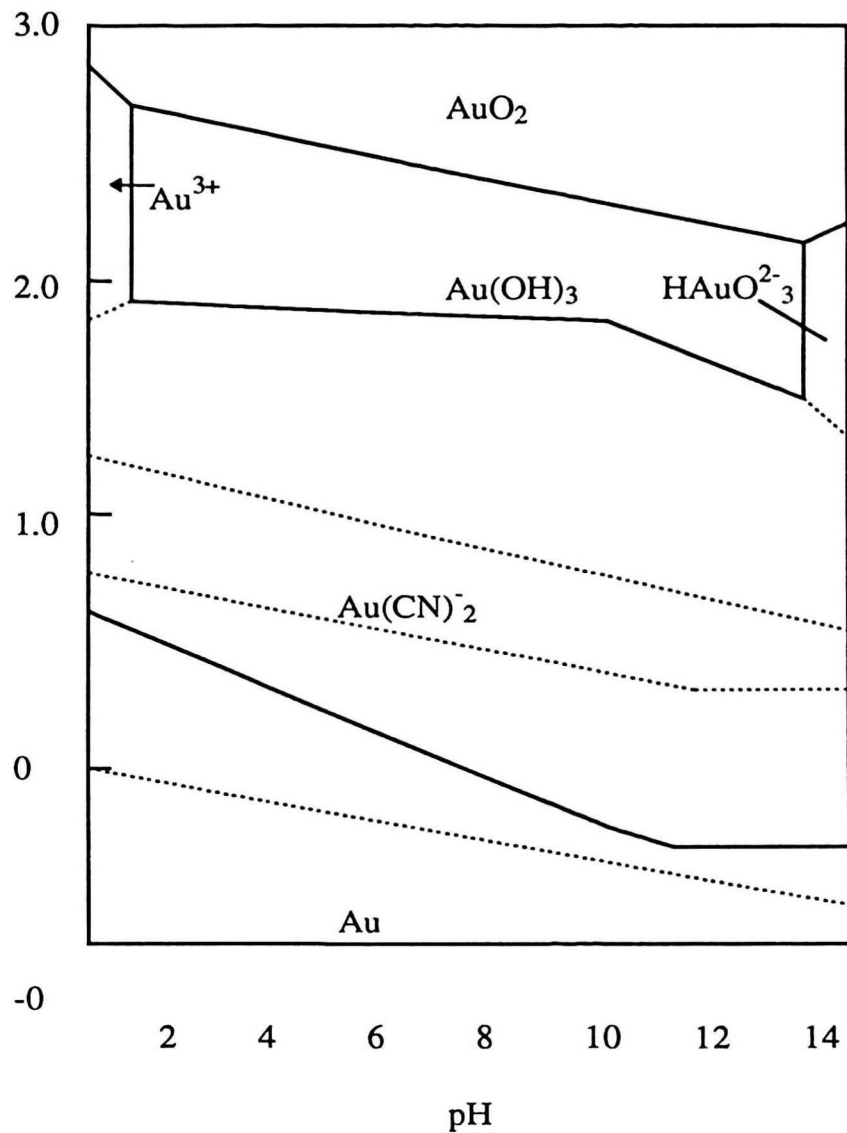
1.7.2 Tindakbalas Katodik

Dalam larutan alkali sianida, tindakbalas pemelarutan anodik (pers.[1.7]) diikuti dengan penurunan oksigen. Ini dinyatakan oleh persamaan [1.9].



$$E = 0.69 - 0.059\text{pH} - 0.0295\text{pO}_2 \text{ V}$$

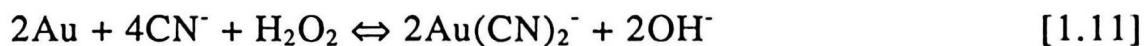
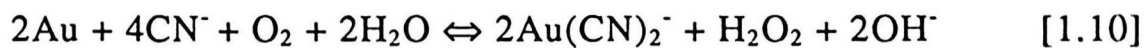
Keupayaan penurunan E(V)



Rajah 1.3- Diagram keseimbangan keupayaan-pH untuk sistem Au-H₂O-CN⁻ pada suhu 25°C. Kepekatan spesies terlarut= 10⁻⁴(M) (Marsden and House, 1992).

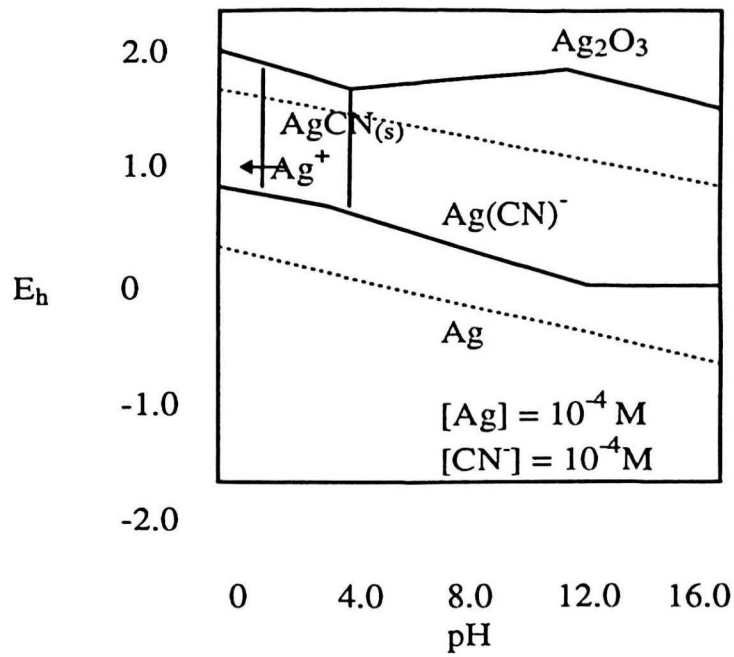
1.7.3 Tindakbalas Keseluruhan Pemelarutan Emas

Dengan mengambil kira kedua-dua tindakbalas setengah anodik dan katodik, keseluruhan proses pemelarutan emas dalam larutan sianida beralkali boleh dinyatakan dengan tepat oleh persamaan [1.10] dan pers. [1.11] (Hedley and Tabachnick, 1968, Yannopoulus, 1991, Marsden and House, 1992).

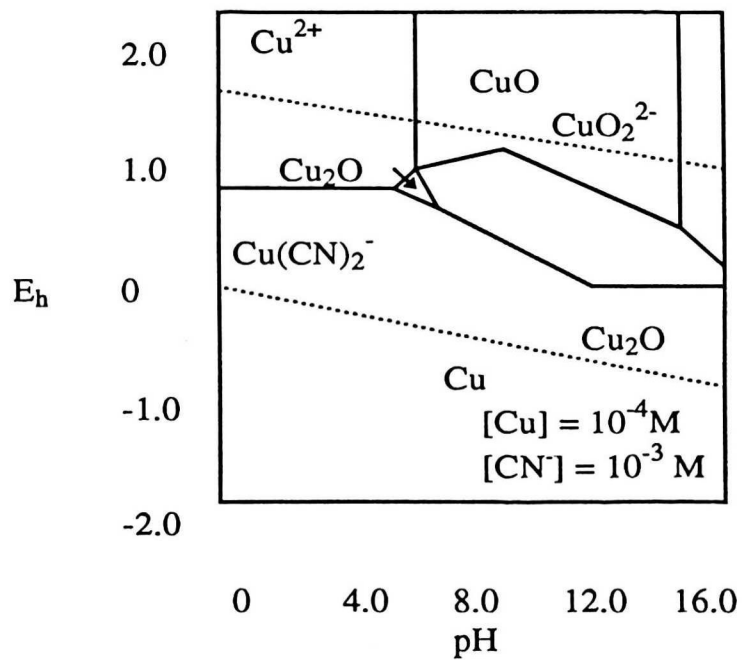


1.7.4 Tindakbalas Logam-logam Lain dalam Larutan Sianida

Selain dari emas, logam-logam lain yang berseketu dengan mineral emas juga larut dalam larutan sianida beralkali. Tindakbalas logam-logam ini menggunakan oksigen dan sianida serta memberikan kepelbagaian spesies dalam larutan dan sekaligus mengganggu proses pemelarutan emas. Di antara logam-logam yang sering berseketu dengan mineral emas adalah argentum dan kuprum. Sifat pemelarutan logam argentum dan kuprum dalam larutan sianida beralkali hampir serupa dengan emas. Ini ditunjukkan oleh diagram E_h -pH dalam Rajah 1.4 dan 1.5.



Rajah 1.4- Diagram E_h-pH bagi sistem Ag-CN-H₂O pada suhu 25°C (Marsden and House, 1992)



Rajah 1.5- Diagram E_h-pH bagi sistem Cu-CN-H₂O pada suhu 25°C (Marsden and House, 1992)

1.8 Kaedah Pemulihan Emas dari Larutan

Pemulihan yang dimaksudkan adalah pemisahan ion-ion logam dari larutan ke bentuk pepejal berkualiti tinggi atau logam. Hasil dalam bentuk ini boleh dipasarkan secara terus atau pun boleh dituliskan seterusnya untuk memperolehi logam bergred tinggi. Proses pemulihan mestilah boleh dilakukan pada larutan yang julat kepekataannya berbeza-beza dari segi kepekatan logam dan kehadiran bendasing (Marsden and House, 1992).

Kompleks emas dalam larutan akueus boleh diturunkan ke bentuk logam dengan cara menambahkan spesies-spesies ion yang mempunyai keupayaan penurunan yang lebih rendah seperti zink dan aluminium atau dengan membekalkan bezaupaya dari tenaga luar contohnya dalam proses elektrolisis. Dalam kedua-dua keadaan, tindakbalas penurunan adalah disebabkan oleh perbezaan di antara dua keupayaan yang dikenali sebagai keupayaan lampau elektrokimia.

Keupayaan penurunan bagi tindakbalas separuh emas diberikan oleh Jadual 1.3 manakala Jadual 1.4 pula menunjukkan siri elektrokimia bagi spesies-spesies tertentu. Nilai-nilai ini menunjukkan kompleks Au(I) sianida yang sangat stabil memerlukan agen penurunan yang kuat seperti zink, manakala kompleks emas-klorida dan emas-tiourea boleh diturunkan oleh agen penurunan yang lebih lemah seperti nitrit dan ion sulfit.

Jadual 1.3- Ringkasan keupayaan penurunan piawai bagi emas dalam larutan akueus (Schmid, 1985)

Tindakbalas setengah				E° (V)
Au(I)/Au(0)				
Au^+	$+ e^-$	$\Leftrightarrow$	Au	1.83
AuCl_2^-	$+ e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1.154
AuBr_2^-	$+ e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.960
AuI_2^-	$+ e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 2\text{I}^-$	0.578
AuI(p)	$+ e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + \text{I}^-$	0.530
Au(SCN)_4^-	$+ e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0.662
Au(III)/Au(0)				
Au^{3+}	$+ 3e^-$	$\Leftrightarrow$	Au	1.52
AuCl_4^-	$+ 3e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.002
AuBr_4^-	$+ 3e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.854
AuI_4^-	$+ 3e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 4\text{I}^-$	0.56
Au(SCN)_4^-	$+ 3e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au} + 2\text{SCN}^-$	0.636
Au(III)/Au(I)				
Au^{3+}	$+ 2e^-$	$\Leftrightarrow$	Au	1.36
AuCl_4^-	$+ 2e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	0.926
AuBr_4^-	$+ 2e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	0.802
AuI_4^-	$+ 2e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{AuI}_2^- + 2\text{I}^-$	0.55
Au(SCN)_4^-	$+ 2e^-$	$\Leftrightarrow$	$\text{Au(SCN)}_2^- + 2\text{SCN}^-$	0.623

Jadual 1.4-Siri elektrokimia bagi beberapa spesies yang dipilih (Schmid, 1985)

Tindakbalas				E° (V)
Ag^+	$+ \text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Ag	0.799
Al^{3+}	$+ 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Al	-1.705
Au^+	$+ \text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Au	1.68
Au^{3+}	$+ 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Au	1.42
AuCl_4^-	$+ 3\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Au} + 4\text{Cl}^-$	0.994
$(\text{CN})_2$	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	2HCN	0.37
Cu^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Cu	0.340
$2\text{H}_2\text{O}$	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
O_2	$+ 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.229
O_2	$+ 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	H_2O_2	0.682
Zn^{2+}	$+ 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	Zn	-0.763
ZnO_2^{2-}	$+ 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$\rightleftharpoons$	$\text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.216

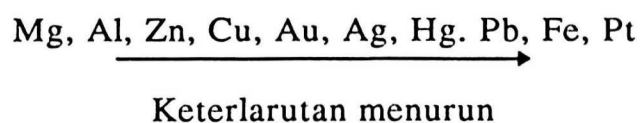
Logam-logam seperti zink, magnesium, aluminium dan kromium adalah sesuai untuk bertindak sebagai agen penurunan bagi ion aurosianida dari segi termodinamik. Ini memberikan nilai komersil yang tinggi bagi zink dan aluminium dalam industri pemprosesan emas (Dement, 1982, Yannopoulus, 1991).

Ciri utama larutan penuh (Loaded solution) emas-sianida adalah dari segi kandungan emas yang bergantung kepada gred bijih emas atau sekerap emas pada peringkat awal pemelarutan dilakukan. Larutan penuh dari proses larut lesap dalam loji pemprosesan selalunya mempunyai kepekatan dalam julat 2 ppm hingga 15 ppm (Muir, 1982, La Brooy and Avraamides, 1990, Muir and Minproc, 1990, Muir, 1990, Marsden and House, 1992). Kebiasaannya salah satu ataupun kombinasi daripada kaedah-kaedah berikut digunakan bagi memulihkan emas daripada larutan:-

- (1) Pemendakan dengan serbuk zink
- (2) Penjerapan pada karbon teraktif
- (3) Pengekstrakan dengan pelarut dan pertukaran ion
- (4) Elektrolisis (Electrowinning)

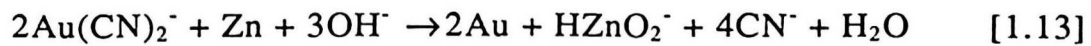
1.8.1 Pemendakan Dengan Zink (Penyimenan terus)

Konsep penyimenan ini telah digunakan dalam proses pemulihan emas sejak awal abad ke 19. Kaedah ini adalah berasaskan kepada siri elektrokimia logam-logam dalam larutan kalium sianida yang mana keterlarutan relatifnya adalah seperti berikut (Yannopoulus, 1991):-



Berdasarkan kepada siri di atas, logam-logam di sebelah kiri emas berupaya menyasarkan ion-ion logam di sebelah kanannya secara penggantian untuk memendakkannya. Kuprum berupaya memendakkan emas, argentum dan logam-logam lain di sebelah kanannya, begitu juga dengan magnesium yang berupaya memendakkan emas lebih cepat berbanding dengan zink.

Proses penyimenan sebenarnya adalah satu sistem redoks heterogenus, di mana ion aurosianida dan sianida dipindahkan ke permukaan zink. Bahan-bahan tindakbalas ion adalah terjerap ke atas permukaan zink, hasil tindakbalas ini akan terlepas ke larutan pukal manakala kadar tindakbalas adalah bergantung kepada permukaan zink yang belum digunakan. Tindakbalas yang berlaku adalah mengikut persamaan di bawah:



Penurunan ion aurosianida oleh zink dalam skala industri telah berjaya ditingkatkan oleh Crowe (1956) dengan cara menyahkan udara dan oksigen terlarut dari larutan penuh dengan menggunakan vakum sebelum pemendakkan dengan serbuk zink dilakukan. Ini adalah kerana kehadiran oksigen dalam larutan melambatkan tindakbalas penurunan serta meningkatkan penggunaan zink (Muir and Minproc, 1990, Muir, 1990b, Yannopoulus, 1991).

Selain daripada zink, penggunaan aluminium dan arang sebagai agen penjerap pernah dilaporkan. Walaubagaimana pun aluminium hanya boleh digunakan sekiranya larutan natrium hidroksida digunakan, tetapi kehadiran mineral kalsium dalam bijih akan membentuk kalsium aluminat yang didapati boleh menyebabkan kesukaran dalam proses peleburan (Marsden and House, 1992).

1.8.2 Penjerapan pada Karbon Teraktif

Karbon teraktif mula diperkenalkan sebagai bahan penjerap untuk mengambil emas dan perak dari larutan sianida di sekitar tahun 1880 an. Ini adalah berdasarkan kepada keupayaan kompleks emas-sianida dan klorida

menjerap dengan kuat pada karbon teraktif. Penjerapan kompleks emas sianida ke dalam partikel karbon yang poros melibatkan pembauran ke dalam liang dan tarikan pada tapak aktif. Kaedah ini adalah amat bersesuaian bagi larutan yang bergred rendah di antara 1 ppm hingga 20 ppm (Muir, 1990b). Walaupun demikian ianya masih tidak dapat menyaingi kecekapan kaedah penyimenan ke atas zink sehinggalah pada tahun 1950 an, iaitu setelah Zadra *et al.* (1952) memperkenalkan proses perlucutan emas dan perak dari karbon teraktif. Kelebihan utama kaedah ini ialah perawatan awal larutan emas-sianida tidak diperlukan sebelum penjerapan dilakukan.

1.8.3 Proses “Electrowinning” Emas dari Larutan Emas-Sianida

(a) Proses Penyaduran Emas

Kesemua sistem pengelektrosaduran adalah berasaskan kepada larutan Au(I)sianida untuk menjimatkan penggunaan tenaga elektrik berbanding dengan larutan Au(III)sianida. Larutan elektrolit KAu(CN)_2 digunakan dalam kebanyakan proses pengelektrosaduran. Manakala penggunaan anod yang tidak larut seperti besi dipilih untuk penjimatan kos (Lowenhein, 1977).

(b) “Electrowinning” Emas dari Larutan Penuh Emas dalam Loji Pemprosesan Emas

Dalam loji pemprosesan emas, larutan elektrolit emas-sianida diendapkan secara elektrolitik pada kepingan plumbum yang bertindak sebagai katod dan

dipindahkan dari semasa ke semasa untuk dileburkan sebagai jongkong plumbum. Ini diikuti oleh proses pengkupelan bagi mendapatkan emas. Proses ini juga dapat mengembalikan semula plumbum dari fluks galena basik yang terhasil dan akan digunakan semula sebagai katod. Proses elektroendapan sangat berkesan untuk elektrolit yang berkepekatan tinggi, tetapi keberkesanannya akan menurun bagi elektrolit gred rendah. Berbanding dengan penyimenan, “electrowinning” mempunyai dua kelebihan yang nyata:-

- (1) Tiada penambahan bahan kimia pada larutan larut lesap
- (2) Ketulenan hasil yang lebih tinggi

Selepas proses perlucutan (Elusi), kepekatan emas dalam larutan adalah di antara 35 ppm hingga 900 ppm (Arnorld and Pennstrom, 1987), iaitu sangat kecil jika dibandingkan dengan kepekatan elektrolit yang disediakan dalam proses pengelektrosaduran (2200 ppm hingga 25000 ppm). Untuk mengatasi masalah ini Zadra *et al.* (1952) telah memperkenalkan wul keluli sebagai bahan katod yang disusun berlapis-lapis dalam kotak di mana kadar pengendapan ditingkatkan oleh permukaan katod yang tinggi.

1.8.4 Resin Pertukaran Ion

Teknologi ini telah dipraktikkan di lombong emas Muruntau Uzbekistan (Seymore and Fleming, 1989). Unit operasi yang terlibat termasuklah pengisaran bijih secara “semi-autogenous” yang diikuti oleh pemisahan ketulan emas secara

pemusatan graviti. Buburan bijih yang keluar melalui bahagian bawah alat pemekatan dilarut lesap dengan sianida dalam tangki. Buburan separa larut ini dilalukan dengan resin pertukaran ion dalam operasi “resin dalam larutan larut lesap” (Resin In Leach). Ini kemudiannya diikuti oleh proses perlucutan emas dari resin. Emas dalam larutan penuh dimendakkan dan dileburkan untuk dijadikan anod yang akan ditulenkan secara elektrolitik (McQuiston and Shoemaker, 1980).

1.8.5 Pengekstrakan Pelarut

Emas dan uranium telah diekstrak secara pemisahan pelarut dari larutan penuh di loji pemprosesan emas di Afrika (von Michaelis, 1987). Uranium dilucutkan dari fasa organik manakala emas dipulihkan melalui proses elektrolisis larutan akueus setelah penjanaan semula pelarut dilakukan. Wan and Miller (1986) melaporkan bahawa emas boleh dipulihkan daripada sisa larutan sianida beralkali dari proses pengelektrosaduran secara pengekstrakan pensolvatan dengan alkil fosforus ester seperti tri-n-butil fosfat (TBP) dan di-n-butil fosfat (DBBP). Emas juga boleh diperolehi dengan melakukan proses elektrolisis terus dari fasa organik, ini adalah kerana perlucutan fasa organik penuh ini tidak boleh dilakukan.

Satu penemuan yang menarik oleh saintis Rusia ialah penggunaan ion penukar ion cecair (liquid ion exchanger) yang diisikan ke dalam bekas kepingan plastik poros dan direndamkan ke dalam buburan bijih emas untuk mengekstrak