

170922

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ATIK SULARDAKİ SİYANÜRÜN HİDROJEN PEROKSİT, AKTİF KARBON
ADSORPSİYONU VE SES ÖTESİ DALGALARLA UZAKLAŞTIRILMASI**

Maden Müh. Ersin Y. YAZICI

**Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
“Maden Yüksek Mühendisi”
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 13.06.2005
Tezin Savunma Tarihi : 07.07.2005**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Hacı DEVECİ
Jüri Üyesi : Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP
Jüri Üyesi : Prof. Dr. Necati TÜYSÜZ**

Enstitü Müdürü : Prof. Dr. Emin Zeki BAŞKENT

Trabzon 2005

ÖNSÖZ

Bu tez K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak hazırlanmıştır. Çalışmada atık sulardaki siyanürün hidrojen peroksit, aktif karbon adsorpsiyonu ve ses ötesi dalgalarla uzaklaştırılması amaçlanmıştır.

Tezimin hazırlanmasında büyük emeği geçen değerli hocam ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Hacı DEVECİ'ye, değerli yardımları için Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP'e, Öğr. Gör. Dr. Celal DURAN'a, Araş. Gör. Barbaros DİNÇER'e, teknik desteklerinden ötürü Mustafa ZIVALIOĞLU'na teşekkür ederim. Çalışma boyunca desteğini esirgemeyen arkadaşlarım Araş. Gör. Oktay CELEP, Araş. Gör. Tuğba YILMAZ, İbrahim ÇAVUŞOĞLU, Araş. Gör. Bayram ERÇIKDI, Araş. Gör. Ferdi CİHANGİR, Oktay DURMUŞ, Ercan ŞAHİNOĞLU ve İzzet KARAKURT'a teşekkür ederim. Gerek lisans gerekse yüksek lisans dönemi boyunca eğitimime katkıları olan tüm hocalarıma teşekkür ederim. Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme en derin şükranlarımı sunarım.

Bu çalışma, K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Fonu tarafından desteklenen 2002.112.8.3 nolu proje kapsamında yürütülmüştür. Ayrıca ses ötesi dalgalarla siyanürün bozundurulması çalışmaları için 2000.111.002.7 nolu K.T.Ü. araştırma projesinden de destek sağlanmıştır. Desteklerinden ötürü K.T.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu'na ve 2000.111.002.7 nolu proje yöneticisi Yrd. Doç. Dr. İbrahim ALP'e teşekkür ederim.

Ersin Y. YAZICI
Trabzon 2005

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	VI
SUMMARY.....	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
TABLolar DİZİNİ.....	XV
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Siyanürün Özellikleri.....	2
1.3. Siyanürleme İşlemi ve Atık Sulardaki Siyanür.....	5
1.4. Siyanürün Çevresel Etkisi.....	8
1.5. Siyanür Arıtma Yöntemleri.....	9
1.6. Doğal Bozundurma.....	9
1.7. Kimyasal Bozundurma Yöntemleri.....	12
1.7.1. Alkali Klorlama (Cl ₂).....	12
1.7.2. SO ₂ /Hava.....	14
1.7.3. Karo Asidi (H ₂ SO ₅).....	16
1.7.4. Demir siyanür bileşikleri olarak çöktürme.....	16
1.7.5. Biyolojik Bozundurma.....	17
1.7.6. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) ile Bozundurma.....	18
1.7.7. Aktif Karbonla Siyanürün Uzaklaştırılması.....	21
1.7.8. Ses Ötesi (Ultrasonik) Dalgalarla Bozundurma.....	23
1.8. Siyanürü Geri Kazanma Yöntemleri.....	24
1.9. Siyanür Bozundurma Yöntemlerinin Karşılaştırılması.....	25
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	27
2.1. Havayla Siyanür Bozundurma Deneyleri.....	27
2.2. Oksijenle Siyanür Bozundurma Deneyleri.....	29
2.3. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) ile Serbest Siyanürün Bozundurulması.....	29
2.4. Hidrojen Peroksitle Zayıf Asitte Ayrışabilen (ZAA) Siyanürün Bozundurulması.....	30

2.5.	Hidrojen Peroksitin Bozunması.....	31
2.6.	Aktif Karbon ve Diğer Adsorplarııcılarla Siyanürün Uzaklaştırılması.....	32
2.6.1.	Saf ve Metal Emdirilmiş Aktif Karbonların Deneylere Hazırlanması	32
2.6.2.	Fındık ve Pirinç Kabuklarının Deneylere Hazırlanması.....	33
2.6.3.	Adsorpsiyon Deneyleri	33
2.6.4.	Kolon Deneyleri	35
2.6.5.	Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi.....	36
2.7.	Ses ötesi (Ultrasonik) Dalgalarla Serbest Siyanürün Bozundurulması	37
2.7.1.	Ortama Verilen Ses ötesi Şiddetin Belirlenmesi	38
2.7.2.	Ses Ötesi Dalgalarla Suda Hidrojen Peroksit Oluşumu.....	39
2.7.3.	Ses Ötesi Dalgalarla Siyanürün Bozundurulması.....	39
2.8.	Analizler	40
2.8.1.	Serbest Siyanür (CN ⁻) Analizi	40
2.8.2.	Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Analizi	41
2.8.3.	pH, Sıcaklık, Çözünmüş O ₂ Derişimi ve Ortamın İndirgenme/Yükseltgenme Potansiyelinin (E) Ölçümü	42
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA.....	43
3.1.	Havayla Siyanür Bozundurma.....	43
3.2.	Oksijenle Siyanür Bozundurma.....	48
3.3.	Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) ile Siyanürün Bozundurulması.....	49
3.3.1.	Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi	49
3.3.2.	Katalizör Derişiminin Etkisi.....	53
3.3.3.	Katalizör Tipinin Etkisi	54
3.3.4.	Başlangıç Siyanür Derişiminin Etkisi.....	55
3.3.5.	Sıcaklığın Etkisi.....	56
3.3.6.	pH'nın Etkisi.....	58
3.3.7.	Kirecin (Ca ²⁺ İyonlarının) Etkisi	59
3.3.8.	Hidrojen Peroksitle Zayıf Asitte Ayrışabilen (ZAA) Siyanürün Bozundurulması .	60
3.3.9.	Hidrojen Peroksit ile Siyanür Bozundurma Kinetiği.....	62
3.4.	Hidrojen Peroksitin Bozunması.....	67
3.4.1.	Başlangıç Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi.....	68
3.4.2.	Cu ²⁺ İyonlarının Etkisi.....	68
3.4.3.	Ortamdaki Katı Miktarının Etkisi.....	69

3.4.4. Sıcaklığın Etkisi.....	70
3.4.5. pH'nın Etkisi.....	71
3.4.6. Kalsiyum İyonlarının (Ca^{2+}) Etkisi.....	71
3.5. Aktif Karbon ve Diğer Adsorplarııcılarla Siyanürün Uzaklaştırılması.....	72
3.5.1. Adsorpsiyon Deneyleri	72
3.5.1.1. Aktif Karbon ile Siyanür Adsorpsiyonu Kinetiği	86
3.5.2. Kolon Deneyleri	87
3.5.3. Adsorpsiyon İzotermnin Belirlenmesi.....	88
3.6. Ses ötesi (Ultrasonik) Dalgalarla Serbest Siyanürün Bozundurulması	90
3.6.1. Ses Ötesi Dalgalarla Suda Hidrojen Peroksit Oluşumu.....	91
3.6.1.1. Gücün Etkisi	91
3.6.1.2. Başlangıç Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi.....	92
3.6.1.3. Havanın Etkisi	92
3.6.1.4. Sıcaklığın Etkisi.....	93
3.6.1.5. pH'nın Etkisi.....	95
3.6.2. Ses Ötesi Dalgalarla Siyanürün Bozundurulması.....	96
3.6.2.1. Gücün Etkisi	96
3.6.2.2. Başlangıç Karbon Tetraklorür (CCl_4) Derişiminin Etkisi	97
3.6.2.3. Başlangıç Sodyum Klorür ($NaCl$) Derişiminin Etkisi.....	98
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
4.1. Havayla ve Oksijenle Serbest Siyanürün Bozundurulması	100
4.2. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ile Siyanürün Bozundurulması	100
4.3. Aktif Karbonla Siyanür Adsorpsiyonu	102
4.4. Ses Ötesi Dalgalarla Siyanürün Bozundurulması.....	102
5. KAYNAKLAR.....	104
6. EKLER	109
ÖZGEÇMİŞ.....	125

ÖZET

Siyanür, elektrolitik kaplama, kimyasal madde ve alüminyum endüstrilerinden sonra en fazla madencilikte, altın/gümüş kazanımında kullanılmaktadır. Siyanürün, atık havuzlarında doğal olaylarla bozunma sürecinin yavaş olması ve mevsimsel değişimlerden etkilenmesi kimyasal bozundurma yöntemlerinin önemini arttırmaktadır. Yeni yöntemlerin geliştirilmesi veya var olan bozundurma yöntemlerinin daha etkin hale getirilmesi giderek önem kazanmaktadır.

Bu çalışmada hidrojen peroksit (H_2O_2), aktif karbon adsorpsiyonu ve ses ötesi dalgalar ile sentetik atık sulardan siyanürün uzaklaştırılması araştırılmıştır. Hidrojen peroksitle siyanürün bozunmasının birinci dereceden tepkime modeline uygun olduğu belirlenmiştir. Başlangıç siyanür, hidrojen peroksit veya katalizör derişiminin artmasıyla bozunma hızının arttığı gözlenmiştir. Hidrojen peroksit ile serbest siyanürün etkin ve hızlı bozundurulması için (<1 mg/lt CN^-) uygun koşullar $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 \geq 8$ ve $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0 \geq 20$ olarak bulunmuştur. Sıcaklığın ($13-50^\circ C$) siyanürün bozunma hızını önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir (aktivasyon enerjisi, $E_a = 44,14$ kJ/mol). Yüksek pH'nın hidrojen peroksitle siyanürün bozundurulmasını olumsuz yönde etkilediği belirlenmiştir. Kirecin (Ca^{2+} iyonlarının) önemli bir etkisi gözlenmemiştir. Zayıf asitte ayrışabilen (ZAA) siyanürün ($Zn(CN)_2 + CN^-$), serbest siyanürle kıyaslandığında, daha düşük $[H_2O_2]_0/[CN^-]_{ZAA}$ oranlarında (<8) ve daha kısa sürede etkin şekilde (<1 mg/lt) bozunduğu bulunmuştur. Bozundurma işlemi sonunda ortamda bulunan metal iyonlarının çökelerek uzaklaştığı gözlenmiştir. pH'nın, sıcaklığın, metal iyonlarının ve katı malzemenin hidrojen peroksit tüketimine/bozunmasına etkisi de ortaya konmuştur.

Aktif karbonlar veya pirinç ve fındık kabuğu gibi adsorplayıcılarla siyanürün adsorplanarak uzaklaştırılabileceği gösterilmiştir. Gümüş (AK-Ag10) ve bakır (AK-Cu) emdirilerek aktif karbonların (AK) adsorpsiyon kapasitesi önemli ölçüde artırılmıştır (AK ve AK-Ag10 için sırayla 19,7 ve 29,6 mg CN^- /gr adsorban). Havanın siyanür adsorpsiyonunu olumlu yönde etkilediği gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin psödo-ikinci dereceden tepkime modeli ve adsorpsiyon izoterminin Langmuir modeli ile uyumlu olduğu bulunmuştur. Adsorpsiyon izotermi ve kinetiği verilerine paralel olarak, kolon testlerinde doymaya erişme hacminin $AK < AK-Cu < AK-Ag10$ (AK-Ag10 için ~ 500 ml, 50 yatak hacmi) olduğu belirlenmiştir.

Ses ötesi dalgalarla sulu ortamda H₂O₂ oluşumu incelenmiş ve ses ötesi dalgaların siyanür bozundurmada kullanımı araştırılmıştır. Ses ötesi dalgalarla siyanürün özellikle yüksek şiddette ve ortamdaki CCl₄ ve/veya NaCl varlığında daha hızlı bozunduğu belirlenmiştir (CCl₄: 24 gr/lt, 90 dk.'da siyanür uzaklaştırma oranı %100). Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında ses ötesi dalgaların özellikle düşük siyanür derişimine sahip atık sularda veya son bozundurma prosesi olarak daha uygun ve etkili olabileceği ileri sürülebilir.

Anahtar Kelimeler: Siyanür, Atık sular, Bozundurma, Hidrojen Peroksit, Aktif Karbon, Adsorpsiyon, Kolon, Ses ötesi (Ultrasonik) Dalgalar



SUMMARY

Removal of Cyanide from Waste Waters Using Hydrogen Peroxide, Activated Carbon Adsorption and Ultrasonic Waves

Cyanide is currently used in the recovery of gold and silver and more extensively in electro plating, chemical and aluminium industries. Because of the slow degradation kinetics and dependency of natural degradation on seasonal changes the use of chemical destruction processes becomes increasingly important. Development of novel processes and/or refining the existing ones to improve their efficiency are also of prime importance for fulfilling the stringent environmental regulations.

In this study the removal of cyanide from synthetic waste waters using hydrogen peroxide, activated carbon adsorption and ultrasonic waves was investigated. The decomposition kinetics of cyanide by hydrogen peroxide were found to be consistent with first order reaction model. With increasing the initial cyanide, hydrogen peroxide and copper sulphate concentration, the decomposition rate of cyanide was observed to increase.

Optimum conditions for effective and rapid decomposition of cyanide (i.e. <1 mg/l) by hydrogen peroxide were determined to be $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0 \geq 8$ and $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0 \geq 20$. Increasing the temperature in the range of 13–50°C was found to improve the destruction rate of cyanide with the activation energy of 44,14 kJ/mol. High alkaline conditions adversely affected the decomposition of cyanide while the lime (Ca^{2+} ions) produced no discernable effect on the cyanide removal. Compared with free cyanide, weak acid dissociable cyanide ($Zn(CN)_2 + CN^-$) was effectively removed (<1 mg/l) at a lower $[H_2O_2]_0/[CN^-]_{ZAA}^-$ ratio of 6. Metal ions present were observed to precipitate presumably as hydroxides following the removal of cyanide at the end of decomposition period. Effects of pH, temperature, solids and metal ions on the decomposition/consumption of hydrogen peroxide were demonstrated.

It was shown that activated carbons, rice husks and hazelnut shells could be used for the removal of cyanide from waste waters. The impregnation of activated carbon (AK) with silver (AK-Ag10) and copper (AK-Cu) were found to significantly increase the capacity for the removal of cyanide (e.g. 19,7 mg CN^- /gr for AK *c.f.* 29,6 mg CN^- /gr for

AK-Ag10). The aeration of the solution was noted to exert a positive effect on the adsorption of cyanide on activated carbon. Kinetics of adsorption process were consistent with the pseudo-second order reaction model while Langmuir adsorption model was used to describe appropriately the adsorption isotherm. In accordance with the data of adsorption isotherm and kinetics, the breakthrough capacity of adsorbents was found to be in an increasing order of AK<AK-Cu<<AK-Ag10 (~500 ml for AK-Ag10, 50 bed volume).

The production of hydrogen peroxide by ultrasonic waves in water and the potential use of ultrasound for the destruction of free cyanide were studied. The increase in the intensity of ultrasound and the addition/increase in concentration of CCl₄ and/or NaCl were shown to markedly improve the rate and extent of cyanide removal (e.g. 100% cyanide removal over 90 min. at 24 gr/lit CCl₄). It may be inferred from these findings that ultrasonic treatment could be used more suitably for the waste waters with low cyanide content or as a polishing stage following the main treatment process.

Keywords: Cyanide, Waste Waters, Degradation, Hydrogen Peroxide, Activated Carbon, Adsorption, Column, Ultrasonic Waves

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Dünyada üretilen siyanürün madencilikte kullanım oranı.	1
Şekil 1.2. HCN ve CN ⁻ oranlarının (%) pH'ya göre değişimi (25°C)	3
Şekil 1.3. pH'nın sulu çözeltilerdeki metal siyanür komplekslerinin duraylılığına etkisi	4
Şekil 1.4. Dünya altın üretiminde siyanür kullanımının oranı (1998).....	5
Şekil 1.5. Kütahya-Gümüşköy İşletmesi gümüş kazanımı akım şeması.....	7
Şekil 1.6. Atık su havuzlarındaki siyanürün doğal bozunma süreçleri (1. Kayadan bent. 2. Atık havuzu 3. Doğal zemin).....	10
Şekil 1.7. Aktif karbonun gözenekli yapısı	21
Şekil 1.8. Suda oluşan oyuklanma kabarcığının çökme esnasındaki görüntüsü	23
Şekil 2.1. Havayla siyanür bozundurma deneylerinin yapıldığı kapalı sistem (1) Bozundurma Reaktörü, (2) Absorbsiyon Reaktörü.....	28
Şekil 2.2. Metal çözeltilerinden Ag ⁺ , Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ , nun aktif karbon üzerine adsorpsiyon eğrileri ([AgNO ₃] ₀ : 10 gr/lt; [CuCl ₂] ₀ ve [ZnCl ₂] ₀ : 1 gr/lt).....	33
Şekil 2.3. Karıştırmalı adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı düzenek.....	34
Şekil 2.4. Sürekli çalışan kolon adsorpsiyonu deneylerinin yapıldığı düzenek ve özellikleri	35
Şekil 2.5. Deneylerde kullanılan ses ötesi cihazı ve özellikleri.....	37
Şekil 2.6. Ses ötesi deneylerinin yapıldığı düzenek	37
Şekil 2.7. Ses ötesi cihazın genliğe (%) bağlı hesaplanmış güç (watt/cm ²) eğrisi	38
Şekil 2.8. H ₂ O ₂ analizi için kullanılan fotometre cihazı (Palintest Photometer 5000).....	41
Şekil 3.1. pH denetimli deneyde siyanürün derişiminin değişimi ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., Sıcaklık: 16±1°C).....	44
Şekil 3.2. pH denetimli deneyde pH'nın değişimi ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., Sıcaklık: 16±1°C)	44
Şekil 3.3. pH denetimsiz deneyde siyanürün derişiminin değişimi ([CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., Sıcaklık:16±1°C)	45
Şekil 3.4. pH denetimsiz deneyde pH'nın değişimi ([CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., Sıcaklık:16±1°C)	45
Şekil 3.5. Katalizörün havayla siyanür bozundurulmasına etkisi ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., [CuSO ₄] ₀ : 20 mg/lt, >pH 10,5)	47
Şekil 3.6. Katalizörün havayla siyanür bozundurulmasına etkisinin incelendiği deneyde pH'nın değişimi ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., [CuSO ₄] ₀ : 20 mg/lt, >pH 10,5)	47

Şekil 3.7. Oksijenin katalizörlü/katalizörsüz ortamda siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, O_2 : 0,27 lt/dk., $[O_2]$: 6,5–22 mg/lt, pH 11,2, Sıcaklık: $19\pm 1^\circ C$).....	48
Şekil 3.8. Başlangıç H_2O_2 derişiminin siyanürün bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	49
Şekil 3.9. H_2O_2 derişimine bağılı olarak 180 dk. sonundaki siyanür derişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH:10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	50
Şekil 3.10. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 12 için siyanür derişimi ve E değışimleri ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH:10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	50
Şekil 3.11. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 15 için siyanür derişimi ve E değışimleri. ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH:10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$)	51
Şekil 3.12. Başlangıç H_2O_2 derişiminin siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $20^\circ C$)	51
Şekil 3.13. Farklı $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranlarında H_2O_2 derişiminin süreyle değışimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $20^\circ C$)	52
Şekil 3.14. $CuSO_4$ derişiminin siyanür bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	53
Şekil 3.15. $CuSO_4$ derişimine bağılı olarak 180 dk. sonundaki siyanür derişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, pH 10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$)	54
Şekil 3.16. $CoSO_4$ derişiminin siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, pH 10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	55
Şekil 3.17. Başlangıç siyanür derişiminin siyanür bozunmasına etkisi $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20, pH 10,5–11, Sıcaklık: $15\pm 1^\circ C$).....	55
Şekil 3.18. Sıcaklığın siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11)	56
Şekil 3.19. Sıcaklığın siyanür bozunmasına etkisini incelendiğı deneylerde H_2O_2 derişiminin değışimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11).....	57
Şekil 3.20. $\ln k$ 'ya karşı $1/T$ eğrisi.....	58
Şekil 3.21. pH'nın siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	59
Şekil 3.22. Kirecin siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$).....	59
Şekil 3.23. H_2O_2 derişiminin ZAA siyanür bileşiklerinin bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 675 mg/lt ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$)	60
Şekil 3.24. Farklı $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranlarında H_2O_2 derişiminin süreyle değışimi ($[CN^-]_0$: 675 mg/lt ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$)	61

Şekil 3.25. Başlangıç H_2O_2 ve $CuSO_4$ derişiminin ZAA siyanür bileşiklerinin bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 675 mg/lt ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$).....	61
Şekil 3.26. Farklı $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ ve $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20 oranlarında H_2O_2 derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 675 mg/lt ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$)	62
Şekil 3.30. Birinci derece siyanür bozunma hızının sıcaklık ile değişimi.....	66
Şekil 3.31. Birinci derece siyanür (ZAA) bozunma hızının H_2O_2 derişimi ile değişimi ($[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt).....	66
Şekil 3.32. Birinci derece siyanür (ZAA) bozunma hızının H_2O_2 derişimi ile değişimi ($[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20).....	67
Şekil 3.33. Başlangıç H_2O_2 derişiminin H_2O_2 bozunmasına etkisi (pH 10,5–11, Sıcaklık: $15\pm 1^\circ C$).....	68
Şekil 3.34. Başlangıç katalizör derişiminin H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $15\pm 1^\circ C$).....	69
Şekil 3.35. Ortamdaki katı miktarının H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $10\pm 1^\circ C$).....	70
Şekil 3.36. Sıcaklığın H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, pH 10,5–11)	70
Şekil 3.37. pH'nın H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $15\pm 1^\circ C$)	71
Şekil 3.38. Kalsiyum iyonlarının (Ca^{2+}) H_2O_2 tüketimine etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, Sıcaklık: $15\pm 1^\circ C$).....	72
Şekil 3.39. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	74
Şekil 3.40. Havasız ortamda farklı AK konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$).....	74
Şekil 3.41. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	75
Şekil 3.42. Havalı ortamda farklı AK konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	75
Şekil 3.43. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Cu üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	76
Şekil 3.44. Havasız ortamda farklı AK-Cu konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	76
Şekil 3.45. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Cu üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$).....	77

Şekil 3.46. Havalı ortamda farklı AK-Cu konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ([CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C)	77
Şekil 3.47. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Ag10 üzerine adsorpsiyonu ([CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C).....	78
Şekil 3.48. Havasız ortamda farklı AK-Ag10 konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C)	78
Şekil 3.49. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Ag10 üzerine adsorpsiyonu ([CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C).....	79
Şekil 3.50. Havalı ortamda farklı AK-Ag10 konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ([CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C)	79
Şekil 3.51. Havalı ve havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında AK'nın siyanür adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C).....	80
Şekil 3.52. Havalı ve havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında AK-Ag10'un siyanür adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ([CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C).....	80
Şekil 3.53. Havasız ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür adsorpsiyonu (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, [CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: 16±2°C)	81
Şekil 3.54. Havasız ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, [CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: 16±2°C).....	81
Şekil 3.55. Havalı ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür adsorpsiyonu (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, Hava:0,27 lt/dk., [CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: 16±2°C).....	82
Şekil 3.56. Havalı ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, [CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5-11, Sıcaklık: 16±2°C).....	82
Şekil 3.57. Havasız ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) siyanür adsorpsiyonu kapasitelerinin karşılaştırılması (Adsorplayıcı kons.:1 gr/lt, [CN ⁻] ₀ :100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık:16±2°C)	84
Şekil 3.58. Havasız ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) kullanıldığı çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, [CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: 16±2°C).....	84
Şekil 3.59. Havalı ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) siyanür adsorpsiyonu	

kapasitelerinin karşılaştırılması (Adsorplayıcı miktarı:1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	85
Şekil 3.60. Havalı ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) kullanıldığı çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)	85
Şekil 3.61. AK, AK-Cu ve AK-Ag10'nun kolon deneylerine ait siyanür adsorplama eğrileri ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, Akış hızı:1,5±0,4 ml/dk., pH 11, Sıcaklık:17±2 $^\circ C$)	87
Şekil 3.62. AK, AK-Ag10, AK-Cu ve AK-Zn'nin adsorpsiyon izotermi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, pH 11, Sıcaklık: $16\pm 3^\circ C$)	90
Şekil 3.63. Gücün H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (pH 6,6, Sıcaklık: $25\pm 1^\circ C$)	91
Şekil 3.64. Başlangıç H ₂ O ₂ derişiminin H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm ² , pH ₀ 6,2, Sıcaklık: $25\pm 1^\circ C$)	92
Şekil 3.65. Havanın H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm ² , Hava: 0-0,27 lt/dk., pH ₀ 6,7, Sıcaklık: $25\pm 1^\circ C$)	93
Şekil 3.66. Sıcaklığın H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 46 watt/cm ² , pH ₀ 6,7)	94
Şekil 3.67. Sıcaklığın H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm ² , pH ₀ 6,7) ...	94
Şekil 3.68. Başlangıç pH'sının H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet:46 watt/cm ² , Sıcaklık:25±1 $^\circ C$)	95
Şekil 3.69. Başlangıç pH'sının H ₂ O ₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm ² , Sıcaklık: $25\pm 1^\circ C$)	95
Şekil 3.70. Ses ötesi şiddetin siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $25\pm 2^\circ C$)	97
Şekil 3.71. Başlangıç CCl ₄ derişiminin siyanür bozunmasına etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm ² , $[CN^-]_0$: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $30\pm 2^\circ C$)	98
Şekil 3.72. Başlangıç NaCl derişiminin siyanür bozunmasına etkisi (Ses ötesi şiddet: 73 watt/cm ² , $[CN^-]_0$: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $30\pm 2^\circ C$)	99

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Siyanür bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerine göre sınıflaması	2
Tablo 1.2. HCN ve CN ⁻ 'nin pH' ya göre değişimi	2
Tablo 1.3. Bazı metal siyanür komplekslerinin denge sabitleri	4
Tablo 1.4. Kütahya-Gümüşköy ve Bergama-Ovacık atık sularının siyanür ve metal bileşimi	6
Tablo 1.5. Bazı siyanür bileşiklerinin çeşitli canlı türleri için ile karşılaştırılmalı zehirlilik dereceleri.....	8
Tablo 1.6. Atık havuzu ve alçı ortama (çevreye) atık boşaltım dünya sınırlamaları (mg/lt).	9
Tablo 1.7. Bazı metal siyanür bileşiklerin doğal bozundurma sürecinde yarı-ömürleri	11
Tablo 1.8. Bazı önemli oksitleyiciler ve oksitleme potansiyelleri.....	19
Tablo 1.9. Bazı siyanür arıtma yöntemlerinin özellikleri.....	26
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri.	27
Tablo 2.2. Hidrojen peroksitle siyanür bozundurma deneylerinde araştırılan değişkenler.	30
Tablo 2.3. Hidrojen peroksitin bozunması deneylerinde araştırılan değişkenler.	31
Tablo 2.4. Ses ötesi dalgalarla H ₂ O ₂ oluşumunun incelendiği deneysel koşullar.	39
Tablo 2.5. Ses ötesi dalgalarla siyanür bozundurma deneylerinde araştırılan parametreler.	40
Tablo 3.1. Havayla ve oksijenle siyanür bozunmasının karşılaştırılması.....	48
Tablo 3.2. Farklı H ₂ O ₂ derişimleri için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k ₁) ve korelasyon katsayıları (R ²).....	64
Tablo 3.3. Farklı CuSO ₄ derişimleri için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k ₁) ve korelasyon katsayıları (R ²).....	64
Tablo 3.4. Farklı başlangıç siyanür derişimleri için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k ₁) ve korelasyon katsayıları (R ²).....	65
Tablo 3.5. Farklı sıcaklıklar için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k ₁) ve korelasyon katsayıları (R ²).....	66
Tablo 3.6. Farklı H ₂ O ₂ derişimleri için birinci derece ZAA siyanür bozunma hızı sabitleri (k ₁) ve korelasyon katsayıları (R ²).....	67
Tablo 3.7. Havasız ortamda farklı adsorban konsantrasyonlarında psödo-ikinci dereceden kinetik model parametreleri	87

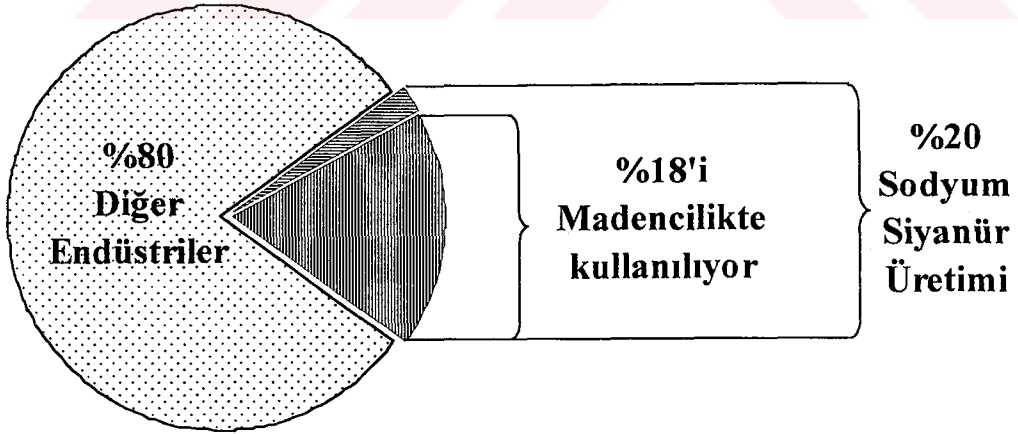
Tablo 3.8. Farklı adsorplayıcı malzemelerin siyanür adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich değişkenleri.....	90
Tablo 3.9. Farklı ses ötesi güçlerde H ₂ O ₂ oluşum hızı (k: Sıfıncı dereceden hız sabiti) ..	91
Tablo 3.10. Farklı hava ortamlarında H ₂ O ₂ oluşum hızı (k: Sıfıncı dereceden hız sabiti)	93
Tablo 3.11. Farklı sıcaklıklarda H ₂ O ₂ oluşum hızı (Sıfıncı dereceden hız sabiti, k: x10 ⁻³ mg/l/dk).....	94
Tablo 3.12. Farklı pH'larda H ₂ O ₂ oluşum hızı (k: Sıfıncı dereceden hız sabiti)	96
Tablo 3.13. Farklı CCl ₄ derişimlerinde siyanür bozunması	98



1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Dünyada, yılda bir milyon tondan fazla siyanür üretilmekte ve bu siyanürün % 80'i nitril, naylon, akrilik plastik vb. organik kimyasal madde üretimi, elektrolitik kaplama, alüminyum üretimi, fotoğrafçılık işlemleri, çeliğin sertleştirilmesi, demir-çelik üretimi, sentetik fiber/kauçuk üretimi, kömür koklaştırma/gazlaştırma ve endüstriyel gaz temizleme gibi işlemlerde, geri kalan %20'si ise sodyum siyanür (NaCN) üretiminde kullanılmaktadır (Logsdon vd., 1999; El-Rayes, 1984; Aydın, 1999). Sodyum siyanür; katı halde olması, güvenli bir şekilde depolanabilme özellikleri ve altın/gümüş için kuvvetli bir çözücü kimyasal olmasından dolayı cevherlerden altın/gümüş kazanımında tercih edilmektedir. Üretilen sodyum siyanürün %90'ı (toplam siyanürün %18'i) madencilikte; flotasyonla kurşun, çinko ve bakır kazanımında ve özellikle de cevherlerden altın/gümüş kazanımında kullanılmaktadır (Şekil 1.1) (Logsdon vd., 1999; Mudder vd., 2001). Elektrolitik kaplama, kimyasal madde ve alüminyum endüstrilerinden sonra en fazla siyanür atığı altın/gümüş kazanımı süreçlerinde üretilmektedir (Priyadarshan, 2000).



Şekil 1.1. Dünyada üretilen siyanürün madencilikte kullanım oranı (Logsdon vd., 1999).

1.2. Siyanürün Özellikleri

Siyanür, moleküler yapısında siyano grubu ($C\equiv N^-$) bulunduran tüm organik ve inorganik bileşikleri kapsayan bir terimdir (Priyadarshan, 2000). Eğer siyano grubuna bağlı organik bir radikal (R) bulunuyorsa “organik siyanür ($R-C\equiv N^-$)” veya “nitril”, eğer bulunmuyorsa “inorganik siyanür” olarak adlandırılmaktadır (Kjeldsen, 1999; Aydın, 1999).

Siyanür bileşikleri, suda çözünürlük derecelerine göre serbest siyanür, zayıf asitte ayrışabilen (ZAA) ve kuvvetli asitte ayrışabilen siyanür kompleksleri olmak üzere 3 kısma ayrılmaktadır (Tablo 1.1).

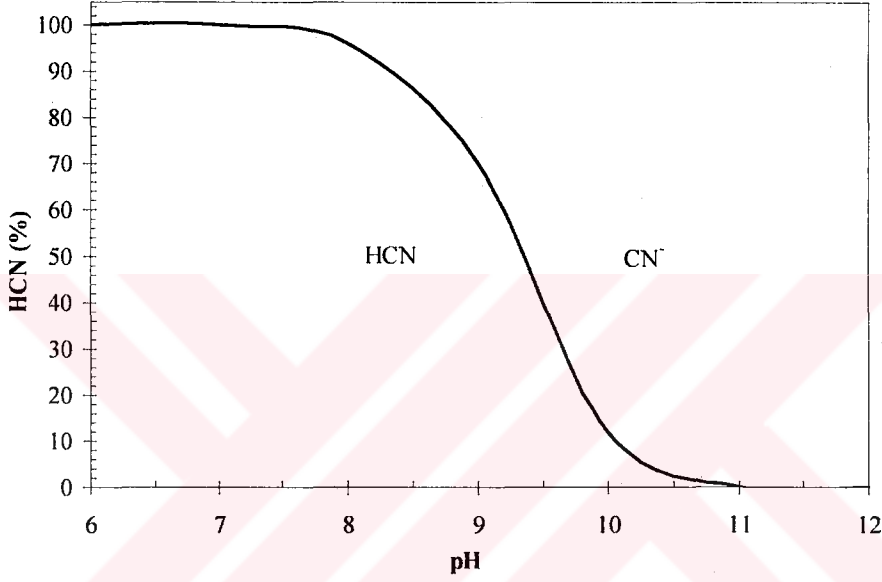
Tablo 1.1. Siyanür bileşiklerinin sudaki çözünürlüklerine göre sınıflaması (Çelik vd., 1997; Mudder vd., 2001).

TOPLAM SIYANÜR	Serbest Siyanür	CN^- , HCN
	Zayıf Asitte Ayrışabilen Kompleksler (ZAA)	
	Kolay çözünür	$NaCN$, KCN , $Ca(CN)_2$, NH_4CN , $Hg(CN)_2$
	Nispeten çözünmez	$Zn(CN)_2$, $CuCN$, $Ni(CN)_2$, $AgCN$, $AuCN$
	Zayıf kompleksler	$Zn(CN)_4^{-2}$, $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_4^{-2}$, $Zn(CN)_2(OH)_2^{-2}$
	Orta kuvvetli	$Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{-2}$, $Cu(CN)_4^{-3}$, $Ni(CN)_4^{-2}$, $Ag(CN)_2^-$
Kuvvetli Kompleks.	$Fe(CN)_6^{-4}$, $Fe(CN)_6^{-3}$, $Co(CN)_6^{-4}$, $Hg(CN)_4^{-2}$, $Au(CN)_2^-$	

Serbest siyanür, siyanür bileşiklerinin çözünmesi ve iyonlaşması sonucu açığa çıkan moleküler/iyonik siyanür türüdür ve sulu çözeltilerde ortamın pH'sına göre siyanür iyonu (CN^-) ve/veya hidrojen siyanür (HCN) olarak bulunmaktadır. Tablo 1.2 ve Şekil 1.2'de siyanür iyonu (CN^-) ve hidrojen siyanürün (HCN) pH'ya göre ortamdaki bulunma oranları (%) verilmiştir (Priyadarshan, 2000; Mudder vd., 2001). pH 9,36'da HCN ve CN^- iyonu derişimleri aynıdır. Ortam pH'sı asidikleştikçe HCN derişimi artmakta, pH 7'de >%99 olmakta; pH yükseldiğinde ise tam tersi olarak HCN oranı azalmakta, pH 11'de <%1 olmaktadır. Bu yüzden zehirli etkisi yüksek HCN (g) oluşumunu önlemek için çalışma koşulları \geq pH 10,5 seçilmelidir.

Tablo 1.2. HCN ve CN⁻'nin (%) pH' ya göre değişimi

pH	HCN (%)	CN ⁻ (%)
7	>99	<1
8	96	4
9	70	30
9,36 (pKa)	50	50
10	12	88
11	<1	>99

şekil 1.2. HCN ve CN⁻ oranlarının (%) pH'ya göre değişimi (25°C)

NaCN, KCN, Ca(CN)₂ vb. kolay çözüner siyanür kompleksleridir. NaCN suda çözünerak CN⁻ üretmektedir (1.1). Oluşan CN⁻ ise suyla tepkimeye girerek ortam pH'sına bağlı olarak HCN oluşurmaktadır:

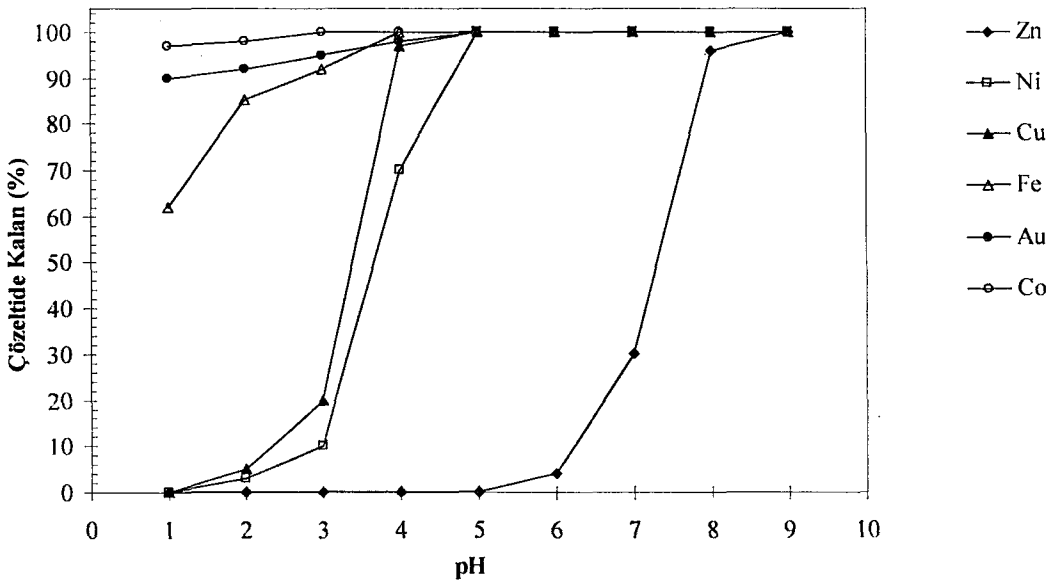


Metal siyanür kompleksleri ise zayıf veya kuvvetli kompleksler halinde bulunmaktadır (Tablo 1.1). Bu komplekslerin zayıf/kuvvetli olmalarını yani duraylılıklarını belirleyen en önemli ölçüt ortam pH'sıdır. Denge sabiti yükseldikçe metal siyanür

komplekslerinin asidik ortamdaki duraylılığı artmaktadır. Flynn ve McGill (1995) yaptıkları çalışmada bazı metal siyanür komplekslerinin denge sabitlerini ortaya koymuştur (Tablo 1.3) (Mudder vd., 2001). Şekil 1.3'de pH'nın sulu çözeltilerdeki metal siyanür komplekslerinin duraylılığına etkisi sunulmuştur. Denge sabiti en yüksek (10^{73}) olan $\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$ duraylılığı en yüksek komplekstir ve bu sebepten dolayı Şekil 1.3'de görüldüğü gibi pH 1'de çözeltide kalma oranı en fazla (>%99) olan siyanür kompleksidir. Bununla beraber denge sabiti en düşük ($10^{19,6}$) olan $\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$ kompleksi <pH 5'de duraylılığını tamamen kaybetmektedir (Şekil 1.3).

Tablo 1.3. Bazı metal siyanür komplekslerinin denge sabitleri

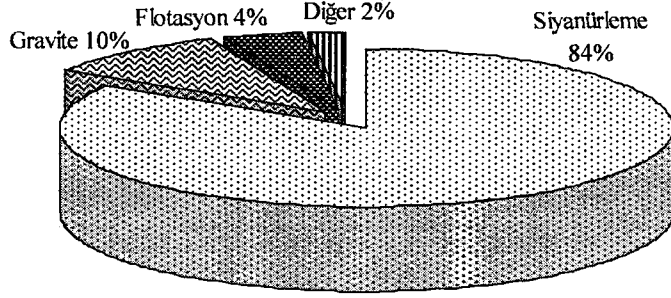
Kompleks İyonu	Denge Sabiti
$\text{Zn}(\text{CN})_4^{-2}$	$10^{19,6}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$10^{20,5}$
$\text{Cu}(\text{CN})_3^{-2}$	10^{27}
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{-2}$	$10^{30,2}$
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	$10^{35,4}$
$\text{Au}(\text{CN})_2^-$	10^{37}
$\text{Hg}(\text{CN})_4^{-2}$	10^{39}
$\text{Co}(\text{CN})_6^{-4}$	10^{73}



Şekil 1.3. pH'nın sulu çözeltilerdeki metal siyanür komplekslerinin duraylılığına etkisi (Miltzarek vd., 2002).

1.3. Siyanürleme İşlemi ve Atık Sulardaki Siyanür

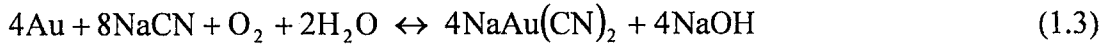
Siyanürleme, cevherlerden altın ve gümüş kazanımı için endüstriyel boyutta uygulanan en önemli yöntemdir. Şekil 1.4.'de görüldüğü gibi 1998 yılı itibariyle dünya altın üretiminin % 84'ü siyanürleme yöntemiyle yapılmaktadır.



Şekil 1.4. Dünya altın üretiminde siyanür kullanımının oranı (1998) (Alp vd., 2002).

Siyanürleme yönteminde genellikle NaCN kullanılmakla birlikte az oranlarda KCN ve Ca(CN)₂ de tercih edilmektedir (Mudder vd., 2001). Altın kazanımında kullanılan seyreltik NaCN çözeltisinin derişimi genellikle %0,01-0,05 arasındadır (Logsdon vd., 1999).

Siyanür ile çözündürmenin esasını, cevherdeki altın tanelerinin oksijen ile oksitlenmesi ve seyreltik siyanür çözeltilerinde Au(CN)₂ kompleksi oluşturarak sıvı faza geçmesi oluşturur. Elsner Denklemi olarak adlandırılan tepkime şu şekilde gerçekleşmektedir (Mudder vd., 2001):



Yüklü liç çözeltilerinden altın, çinko ile çöktürülerek veya aktif karbon üzerine adsorpsiyon ile kazanılmaktadır. Bu işlem sonrası oluşan atık sular, serbest siyanür ve metal siyanür kompleksleri ihtiva etmektedir ve atık barajına yönlendirilmeden önce genellikle siyanür bozundurma/geri kazanma işlemine tabi tutulmaktadır.

Türkiye’de siyanür liçiyile cevherden metal kazanan iki işletme bulunmaktadır. Bergama-Ovacık Altın İşletmesi ülkemizde siyanür liçiyile altın kazanan tek işletmedir. Siyanürle $Au(CN)_2^-$ bileşiği oluşturarak sıvı faza alınan altın, pulpte karbon (CIP) yöntemiyle aktif karbonlara yüklenmektedir. Elekler yardımıyla ayrılan aktif karbon önce kostik ve siyanür çözeltisi, sonra suyla yıkanarak altın ve gümüşten sıyrılır ve aktifleştirilerek sisteme geri beslenmektedir. Altın ve gümüş yüklü çözeltilerden metal kazanımı elektroliz yöntemiyle yapılmaktadır. Tesiste üretilen atık sular, atık havuzuna gönderilmeden önce iki aşamalı INCO SO_2 /Hava bozundurma işlemine tabi tutulmaktadır. İlk aşamada atık sudaki siyanür bozundurulmaktadır, ikinci aşamada ise ağır metaller çöktürülerek duraylı hale getirilmektedir. Tesis atık suyunun siyanür ve metal bileşimi Tablo 1.4’de sunulmuştur.

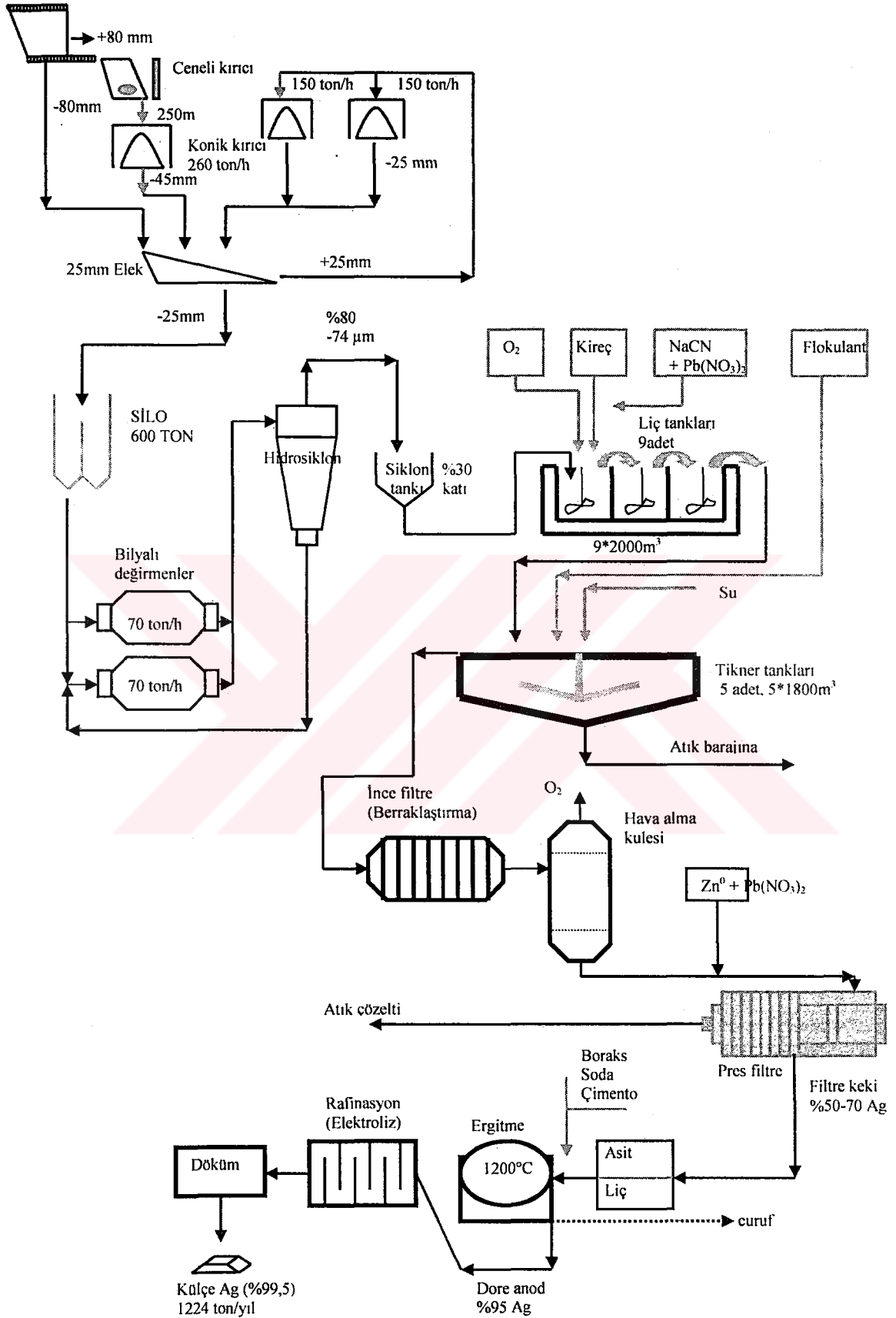
Kütahya-Gümüşköy İşletmesinde siyanür liçiyile cevherden gümüş kazanımı yapılmaktadır (Şekil 1.5). Gümüş (Ag) tenörü 194,66 gr/ton olan cevher (2000 yılı) kırma ve öğütme işlemleri ile tane boyutu (d_{80}) -74 μm ’ye getirilmektedir. Bunu takiben siklon tankında katı yoğunluğu %30’a (ağırlıkça) ayarlandıktan sonra liç devresine beslenmektedir. Karıştırmalı liç tanklarına NaCN çözeltisi ilave edilerek Ag (gümüş) $Ag(CN)_2^-$ olarak sıvı faza alınır:



Liç işlemi (48 saat) sonunda liç tanklarındaki bulamaç koyulaştırma (tikner) tanklarına beslenir. Filtrelerle katı kısım ayrıldıktan sonra berraklaştırılmış çözeltide metal gümüş, çinko çöktürmesi ile kazanılır (Şekil 1.5). Siyanür içeren tesis atık suyu doğal bozunmaya bırakılır. Atık havuzu siyanür ve metal analizi Tablo 1.4’de gösterilmiştir.

Tablo 1.4. Kütahya-Gümüşköy ve Bergama-Ovacık atık sularının siyanür ve metal bileşimi (Kurama ve Çatalarik, 2000; Akcil, 2004; Vapur vd., 2005).

	Kütahya-Gümüşköy Atık havuzu (mg/lt)	Bergama-Ovacık (mg/lt)	
		Bozundurma öncesi	Bozundurma sonrası
Siyanür (CN_{ZAA}^-)	557	144	0,15
Kurşun (Pb^{2+})	0,1	0,05	<0,05
Bakır (Cu^{2+})	18,8	6	0,044
Çinko (Zn^{2+})	324	1	0,017
Demir (Fe^{2+})	0,5	3	<0,03



Şekil 1.5. Kutahya-Gümüşköy İşletmesi gümüş kazanımı akım şeması

Tablo 1.4'deki veriler incelendiğinde kimyasal bozundurmanın uygulandığı Bergama-Ovacık Altın işletmesinin siyanür ve ağır metal derişimlerinin Kütahya-Gümüşköy'e göre çok düşük olduğu görülmektedir. Ayrıca Bergama-Ovacık tesis geri dönüş suyundaki ZAA siyanür derişimi 0,15'den <0,05 mg/lt'ye düşmektedir (Anonim, 2004). Siyanür derişimindeki bu azalma kimyasal bozundurma sonrası atık havuzunda bekletilen atık suyunun doğal yollarla bozunmasına dayandırılabilir.

1.4. Siyanürün Çevresel Etkisi

Doğada bazı bitki, hayvan vb. gibi canlı organizmalar tarafından üretilen yaklaşık 2650 tane siyanür bileşiği kaynağı bulunmaktadır (Logsdon vd., 1999; Mudder vd., 2001). Bir siyanür bileşiğinin zehirlilik derecesi içerdiği serbest siyanür miktarıyla orantılı olarak artmaktadır. Bu yüzden HCN en etkin zehirleyici özelliğe sahip olan siyanürdür. Hambright (1986) demir (III), kobalt (III), paladyum (II), krom (III) ve rodyum (III) vb. metal iyonları içeren ve ancak asidik ortamda parçalanabilen kuvvetli siyanür bileşiklerinin serbest siyanür ile karşılaştırıldığında, daha az zehirli etkiye sahip olduğunu bildirmiştir (Flanagan ve Jones, 2002). Bu sebepten dolayı demir siyanür gibi kuvvetli bileşikler bazı gıdalarda katkı maddesi olarak bile kullanılabilir (Oygür, 1997). Normal koşullarda insan kanında <0,2 mg/lt siyanür bulunmaktadır. Serbest siyanürün sağlık için zararlı olmaya başladığı alt sınır değeri suda yaşayan canlılar için 3 µg/lt; kuşlar ve hayvanlar için 100 mg/kg besin; insanlar için 10 µg/lt, 50 mg/kg besin ve 5 mg/m³ hava'dır (Eisler, 2000). Tablo 1.5'de bazı siyanür bileşiklerinin çeşitli canlı türleri için zehirlilik dereceleri sunulmuştur. Tüm canlı türleri için serbest siyanürün (CN⁻) zehirliliği 100 iken duraylılığı daha yüksek olan çinko/bakır siyanür bileşiğinin zehirliliği çok düşük olmaktadır.

Tablo 1.5. Bazı siyanür bileşiklerinin çeşitli canlı türleri için karşılaştırılmalı zehirlilik dereceleri (Menne, 2004).

Siyanür Bileşiği	Canlı Türü			
	İnsan	Fare/sıçan	Balık	Defne
CN ⁻	100	100	100	100
SCN ⁻		1,8	0,4	
OCN ⁻		1,8	0,4	14
Zn(CN) ₄	7,7		1,8	0,4
CuCN	0,4			

1.5. Siyanür Arıtma Yöntemleri

Atık sulardaki siyanürü bozundurmak için birçok farklı yöntem mevcuttur (Mudder vd., 2001). Uygun yöntemin seçiminde göz önüne alınması gereken en önemli parametreler; atık suda bulunan siyanür türleri ve derişimleri ile bunlar için belirtilen yasal sınırlamalardır (Priyadarshan, 2000). Türkiye’de madenciliğin ürettiği atık suların alıcı (çevresel) ortama deşarj standardı toplam siyanür için 0,1 mg/lt’ dir (T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004). Tablo 1.6’da toplam siyanür için getirilen atık havuzu ve çevreye boşaltım dünya sınırlamaları görülmektedir (Akcil, 2002; TMD, 2002). Görüldüğü gibi dünyadaki çeşitli ülke/kurumlar farklı sınırlamalar getirmiştir. A.B.D., Kanada ve Dünya Bankası atık havuzu için hiçbir sınırlama koymamıştır. Genel olarak, alıcı ortama boşaltım sınırlamaları 0,2–2 mg/lt arasında değişmektedir.

Tablo 1.6. Atık havuzu ve alıcı ortama (çevreye) atık boşaltım dünya sınırlamaları (mg/lt)

	Birleşmiş Milletler Çevre Prog. (UNEP)	ABD	Kanada	Dünya Bankası
Atık Havuzu	50	Sınırlama yok	Sınırlama yok	Sınırlama yok
Alıcı ortam	0,5	0,2	<2	1

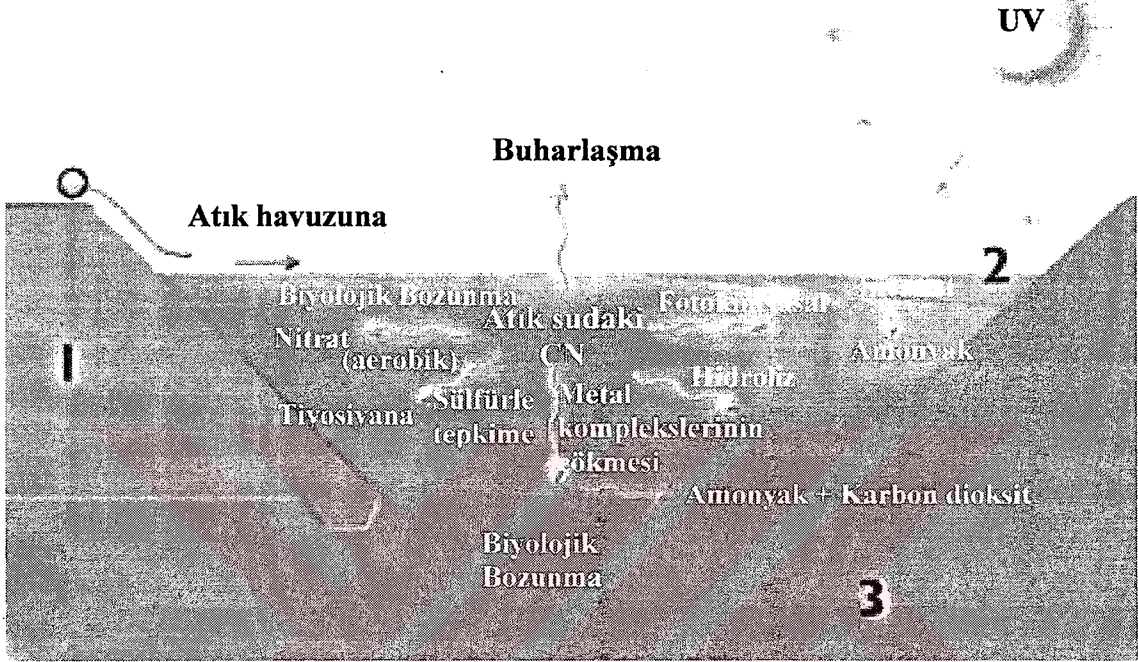
Atık sulardaki siyanür için doğal ve kimyasal bozundurma yöntemlerinin birlikte uygulandığı durumlarda daha olumlu sonuçlar alındığı ve atık sulardaki siyanür derişiminin <0,5 mg/lt’ye indirilerek çevreye deşarj sınırlamalarına uygun duruma getirildiği bilinmektedir (Çelik vd., 1997). Doğal bozundurmanın yavaş ve doğal şartlara bağımlı olması kimyasal bozundurma yöntemlerinin uygulanmasını zorunlu kılmaktadır.

1.6. Doğal Bozundurma

Bu yöntemin esasını siyanür ve metal siyanür komplekslerinin sızdırmaz atık barajlarında doğal süreçler yoluyla daha az zehirli bileşiklere dönüşmesi oluşturmaktadır. Bu yöntemde siyanür fiziksel, kimyasal ve biyolojik etkilerle bozunmaktadır Doğal bozundurmada etkili olan süreçler şunlardır (Şekil 1.6):

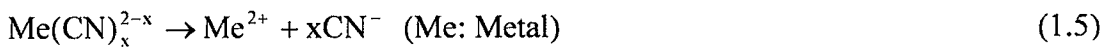
- Buharlaşma (pH’nın düşmesine bağılı olarak HCN şeklinde)
- Kimyasal ve biyolojik bozunma

- Fotokimyasal tepkimeler (UV etkisiyle)
- Metal kompleksler olarak çökelme
- Hidroliz



Şekil 1.6. Atık su havuzlarındaki siyanürün doğal bozunma süreçleri (1. Kayadan bent. 2. Atık havuzu 3. Doğal zemin) (URL-1, 2004).

Doğal bozundurmada ortamdaki ağır metaller genellikle hidroksit veya çözünmez metal siyanür kompleksleri halinde çökelmektedir. Demir siyanür gibi güçlü komplekslerin bozunmasında en önemli etmen UV ışınlarıdır. Bununla beraber dünya yüzeyine ulaşan tüm elektromanyetik spektrumdaki UV ışınlarının oranı sınırlı bir değerdedir (%6) ve bu da atmosferden geçerken süratle etkisini yitirmektedir. Demir siyanür komplekslerinin fotokimyasal bozunmasında çok düşük oranlarda UV ışını etkili olabilmektedir. Atık suya ulaşabilen UV ışınları metal siyanür bileşiklerini hem kararsız hale getirmekte hem de çözünmüş metallerin serbest siyanüre ayrışmalarında katalizör görevi görmektedir (Mudder vd., 2001):



Güneş ışınlarının etkin olduğu yaz aylarında (Nisan-Eylül) bozunma nispeten hızlıken sonbahar ve kış aylarında bu etkinlik önemli ölçüde azalmaktadır. Bu yüzden atık barajları bozunmanın sınırlı oranlarda gerçekleştiği Ekim-Temmuz arasında kalan aylardaki atık suyunu depolayacak kapasitede olmalıdır (Çelik vd., 1997; Priyadarshan, 2000).

Tablo 1.7'de doğal bozundurma bazılarının bazı metal siyanür bileşiklerinin sıcaklık ve pH'ya bağlı olarak yarı-ömürleri sunulmuştur (EPA, 2000). Görüldüğü gibi yüksek sıcaklık ve düşük pH'da bozunma hızı artmaktadır. Bu bilgiler bozunmanın yaz aylarında daha etkin olduğu sonucunu desteklemektedir.

Tablo 1.7. Bazı metal siyanür bileşiklerin doğal bozundurma sürecinde yarı-ömürleri

Metal siyanür	Yarı-ömür, saat			
	pH 7		pH 10,5	
	4°C	20°C	4°C	20°C
Zn	30	14	700	300
Cu	400	130	10,000	3200
Ni	1,700	700	13,600	5800
Fe	22,000	7,700	23,000	71,000

Doğal bozundurma yönteminin olumlu özellikleri şu şekilde sıralanabilir (Mudder vd., 2001):

- Eğer atık havuzunun yüzey alanı genişse kullanışlı ve ekonomiktir.
- Atıktaki metal siyanür kompleksinin derişimi <0,50 mg/lt' ye kadar düşebilmektedir.
- Güneş ışınlarının (UV) etkisiyle demir siyanür kompleksleri bozundurulabilmektedir.
- Genellikle zehirli ara bileşikler oluşmamaktadır.
- Kalıcı metal derişimleri en aza indirilebilmektedir.
- Yöntem ön arıtma sistemi olarak kullanılabilir.

Olumsuz özellikleri ise şunlardır:

- Bozunma hızı yavaştır.
- Doğal olaylardan (deprem, yağmur vb.) kolay etkilenmektedir.

Doğal bozundurma yöntemi ekonomik açıdan az maliyetli bir yöntem olmasına rağmen bozunma sürecinin çok yavaş olması ve mevsimsel farklılıklardan kolay etkilenmesi sebebiyle kimyasal bozundurma yöntemlerinden biriyle desteklenmelidir.

1.7. Kimyasal Bozundurma Yöntemleri

Doğal bozunmanın ancak uzun zaman süreçlerinde etkin olabilmesi ve artan çevresel kaygılar bozunma sürecini hızlandırmaya yönelik yöntemler geliştirilmesine sebep olmuştur. Bu bölümde endüstriyel düzeyde uygulama alanı bulmuş veya özellikle gelecekte bu yöntemlere alternatif olabilecek bazı yöntemler incelenmiştir.

1.7.1. Alkali Klorlama (Cl_2)

Madencilikte özellikle altın liçi atıklarında uygulama alanı bulmuş olan ilk ve en eski sistemdir (Menne, 2003). Alkali klorlama yönteminde oksitleyici kimyasal olarak kullanılan Cl_2 , ortama Cl_2 (g) veya %12,5'lük NaOCl (sodyum hipoklorit) halinde verilir. pH, kireç veya NaOH ile >10 'a ayarlanmaktadır. Siyanürün oksitlenmesi iki aşamalıdır: İlk aşamada ara ürün olarak oluşan zehirli siyanojen klorür (CNCl) siyanata dönüşür (Çelik vd., 1997; Mudder vd., 2001):

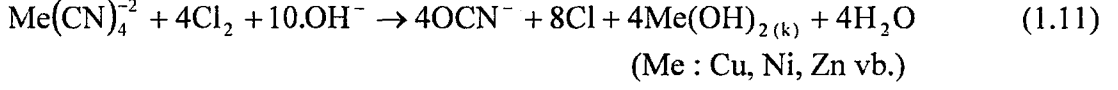


İkinci aşamada siyanat, ortamdaki klorin/hipoklorit varlığında amonyum (NH_4^+) ve karbonata yaklaşık 1–1,5 saatlik süreçte hidrolize olmaktadır (1.8). Eğer aşırı miktarda klorin/hipoklorit kullanılırsa azot (N_2) gazı açığa çıkabilmektedir (1.9). Tiyosiyanat ise siyanata dönüşmektedir (1.10) (Canbazoğlu, 1995).





Zayıf asitte ayrışabilen metal siyanür bileşikleri metal hidroksitler halinde çökelmektedir (Çelik vd., 1997):



Bu yöntemin olumlu yönleri şöyle sıralanabilir (Mudder vd., 2001; Botz ve Mudder, 2001):

- Ağır metaller metal hidroksitler olarak uzaklaştırılır.
- Tiyosiyanat siyanata oksitlenerek uzaklaştırılır.
- Serbest ve zayıf asitte ayrışabilen siyanür derişimi <0,5 mg/lt'ye indirilebilir.
- Bulamaçlara ve atık sulara uygulanabilir.
- Klorür bileşikleri yaygın olarak bulunabilir.
- SO₂/Hava ve H₂O₂ ile siyanür bozundurma yöntemlerinde gerekli olan bakıra (katalizör) ihtiyaç yoktur.

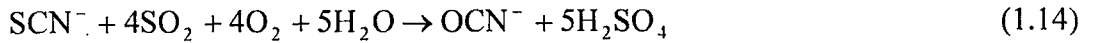
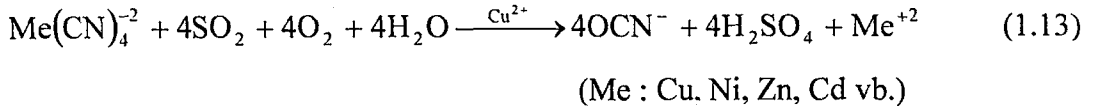
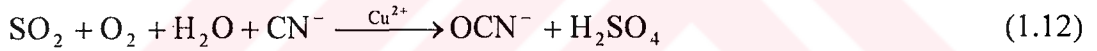
Olumsuz özellikleri ise;

- Atık sudaki siyanür ve tiyosiyanat miktarı yüksek miktarda ise reaktif tüketim ve maliyeti fazladır.
- Zehirli siyanojen klorürün (CNCl) açığa çıkmasını önlemek için hassas pH kontrolü (>10) gereklidir.
- Demir/kobalt siyanür gibi kuvvetli kompleksler uzaklaştırılmadığı için önemli miktarda demir/kobalt siyanür içermeyen atık sulara uygulanabilir.
- Proses sonunda açığa çıkan serbest klorin ve klor aminler sulu ortamdaki canlı hayata zarar verdikleri için uzaklaştırılmalıdır.
- Metallerin, demir siyanür komplekslerinin ve amonyağın uzaklaştırılması için ilave arıtma gerekebilir.
- Siyanür geri kazanılamaz.

Alkali klorlama yöntemi, eski bir yöntem olması, katı içeren atık sulara uygulanabilmesi vb. olumlu özelliklerine rağmen güçlü siyanür bileşiklerine karşı etkisiz ve özellikle zehirli ara ürünler oluşturan bir yöntemdir.

1.7.2. SO₂/Hava

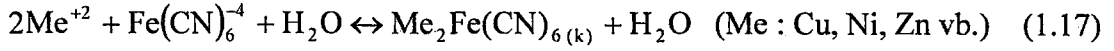
SO₂/Hava yönteminin iki patentli uygulaması bulunmaktadır. Birincisi Kanadalı INCO şirketi tarafından geliştirilen ve patenti 1984 yılında G.J. Borberly vd. tarafından alınan INCO SO₂/Hava yöntemi (Robbins, 1996; Robbins vd., 2001) diğeri ise Healt Steel Mines Ltd. tarafından geliştirilen Noranda Interporated yöntemidir. Noranda yönteminde INCO'dan farklı olarak saf SO₂ kullanılmaktadır (Mudder vd., 2001). EPA'ya (1994) göre bu yöntem antimuan ve arsenik içeren cevherlerin atık sularının arıtılmasında INCO yönteminden daha etkilidir. INCO SO₂/Hava yönteminde çözeltiye beslenen SO₂, havadaki oksijen (O₂) ve Cu⁺² (katalizör) yardımıyla serbest siyanür (CN⁻), tiyosiyanat (SCN⁻) ve metal siyanür kompleksleri (Me(CN)₄⁻²) siyanata oksitlenmektedir (1.12-1.13). Tiyosiyanat %10-20 oranlarında oksitlenebilmektedir (1.14) (Mudder vd., 2001).



Oluşan asiti (H₂SO₄) nötralize etmek için reaktöre kireç ilave edilmektedir. Eklenen kirecin H₂SO₄ ile tepkimesi sonucu jips oluşmaktadır:



Ağır metaller hidroksit olarak (1.16), demir-siyanür kompleksleri de çözünmez metal ferro-siyanür tuzları olarak (1.17) uzaklaştırılır (Canbazoglu, 1995).



Ortama verilen SO_2 sıvı halde veya Na_2SO_3 (sodyum sülfıt), NaHSO_3^- (sodyum bisülfıt), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ (sodyum metabisülfıt), NH_4HSO_3 (amonyum bisülfıt) vb. katı halde sağlanabilmektedir (Mudder vd., 2001). Ayrıca bazı tesislerde üretilen kavurma gazı da SO_2 kaynağı olarak değerlendirilebilmektedir. Ortama genellikle $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (bakır sülfat pentahidrat) olarak verilen bakır (Cu^{+2}) hem katalizör görevi yapmakta hem de demir siyanür bileşiklerinin çözünmez tuz bileşikleri halinde çökmesini sağlamaktadır (Robbins, 1996; Canbazoğlu, 1995). pH kireç kullanılarak 7–10 arasında tutulmaktadır. Bununla beraber en uygun pH aralığı deneysel olarak belirlenmelidir (URL–2, 2003). Mudder vd.’ye (2001) göre 5–60°C arasında sıcaklığın etkisi çok az olmaktadır ve tepkime süreleri 30–120 dakika arasında değişmektedir. Siyanat (OCN^-), amonyum (NH_4^+) ve bikarbonata (HCO_3^-) hidrolize olmaktadır (Mudder vd., 2001):



Tepkimeler süresince mevcut tiyosiyanatın yaklaşık %10–20’si oksitlenmektedir. Geriye kalan %80–90’lık bölümün oksitlenmesi için daha fazla süreye ve kimyasal ilavesine gerek vardır (Canbazoğlu, 1995). INCO şirketine göre en etkin siyanür uzaklaştırma ortamının redoks potansiyelinin ≈ 110 mV olduğu durumda gerçekleşmektedir (Menne, 2003). Bu yöntemin olumlu özellikleri (Mudder vd., 2001; Menne, 2003):

- SO_2 ve diğer kimyasalların düşük maliyetli olmasıdır.
- Çözelti ve bulamaçlara uygulanabilir.
- Zehirli ara ürün oluşmamaktadır.
- Demir-siyanür dâhil tüm siyanür bileşikleri uzaklaştırılabilir.
- Demir dışındaki ağır metaller hidroksit olarak çöktürülerek uzaklaştırılmaktadır.
- Proses sonundaki toplam siyanür derişimi < 1 mg/l’t’e inmektedir.

Olumsuz özellikleri ise;

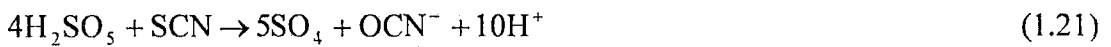
- Arıtma deşarjındaki tiyosiyanat, siyanat, amonyum derişimleri limitlerin üstündeysen bunları uzaklaştırmak için ilave arıtma gerekebilir.
- Siyanür geri kazanılamaz

1.7.3. Karo Asidi (H₂SO₅)

Karo asidi (mono peroksi sülfürik asit) hidrojen peroksitle sülfürik asitin ekzotermik tepkimesi sonucu ortaya çıkmakta (1.19) ve siyanürü siyanata oksitleyerek bozundurmaktadır (1.20) (Mudder vd., 2001):



Karo asidinin hızla oksijen ve sülfürik aside bozunması sebebiyle yerinde üretilmesi zorunlu olmaktadır (Botz ve Mudder, 2001; Young ve Jordan, 1995). Menne (2004) ortamdaki tiyosiyanatın siyanata oksitlenmesinin karo asidi tüketimini arttırdığını bildirmiştir:



Karo asidi yöntemi, üretiminin zorunlu olarak kullanım yerinde olması dezavantajına sahip olmasına rağmen siyanürün oksitlenmesi sürecinde zehirli ara ürün oluşmaması bakımından avantaj sağlamaktadır.

1.7.4. Demir siyanür bileşikleri olarak çöktürme

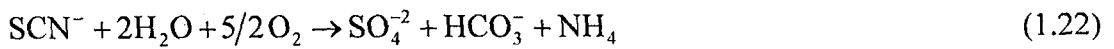
Serbest siyanür içeren çözeltilere ferrus demir (Fe⁺²) ilave edildiğinde duraylılığı yüksek ferro siyanür kompleksi (Fe(CN)₆⁻⁴) oluşmaktadır. Eğer ortamda ferri siyanür (Fe(CN)₆⁻³) bulunuyorsa ferrus demirle birleşerek Turnbull mavisi denilen çözünmez

bileşiği oluşturmaktadır. Ortamdaki ferrik demir varlığında ise ferro siyanür, Prusya mavisi ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$) adı verilen bileşik şeklinde çökelmektedir (Mudder vd. 2001). Demir siyanür olarak çöktürme yönteminde ferrus demirin stokiyometrik orandan daha yüksek eklenmesi gerekmektedir (Menne, 2003). Bununla beraber, Fe^{+2} kaynağı olarak kullanılabilen ferrus sülfatın (FeSO_4) çoğu metalurjik işlemlerde yan ürün olarak üretildiğinde ucuz ve kolaylıkla bulunabilen bir kimyasaldır. Mudder vd. (2001) ve Menne (2003) serbest siyanürün Turnbull veya Prusya mavisi şeklinde çöktürülerek uzaklaştırılmasında teknik literatürde farklılıklar olduğunu belirtmişlerdir. Bu yöntemin dezavantajları şöyle sıralanabilir (Menne, 2003):

- Sadece temiz ve saf siyanür çözeltilerinde ve yüksek siyanür derişimlerinde (>20 mg/l) etkilidir.
- Tiyosiyanat uzaklaştırılamamaktadır.

1.7.5. Biyolojik Bozundurma

Biyolojik bozundurma işleminde, serbest siyanür, metal siyanür kompleksleri bakteriler tarafından amonyak ve bikarbonata dönüştürülür (1.22). Serbestleşen metaller biofilm içine absorblanır ve/veya çökeler (1.23). Amonyak iki aşamadan oluşan biyolojik işleme (nitrifikasyon) nitrate dönüştürülmektedir. Nitrifikasyon işleminde yardımcı olarak az miktarlarda inorganik karbon kaynağı olarak Na_2CO_3 (soda külü) ve besleyici ortam olarak da fosfat bileşikleri (H_3PO_4 vb.) kullanılmaktadır Atık sulardaki ZAA siyanür, bakır, amonyak ve tiyosiyanat seviyeleri biyolojik bozundurma ile 0,1 mg/l'te indirilebilmektedir (Akcil, 2003; Mudder vd., 2001).



İkinci aşamada amonyum (NH_4^+) iki kademedden oluşan nitrifikasyon işlemiyle nitrite (NO_3^-) dönüştürülür (1.24, 1.25) (Akcil, 2003):





Yöntemin olumlu özellikleri (Mudder vd., 2001):

- Basit bir prosestir.
- Besleyici ortam olarak ilave edilen reaktiflerin maliyetleri diğer proses kimyasallarına göre daha düşüktür.
- Bütün metal siyanür kompleksleri, kararlı demir siyanür ve ZAA siyanür kompleksleri oksitleme ve biofilm içinde absorpsiyon işlemi ile uzaklaştırılabilir.
- Biyolojik olarak arıtılmış çözeltiler çevreye çok daha az zararlıdır.

Olumsuz özellikleri:

- Atık sudaki metaller yeterince uzaklaştırılmazsa ilave arıtma gerekebilir.
- Kimyasal proseslere kıyasla biyolojik arıtmanın etkinliği sıcaklığa bağlıdır, soğuk iklimlerde performans düşer.
- Amonyak sınırlı ölçüde uzaklaştırılabilir.
- Siyanür geri kazanılamaz.

Biyolojik bozundurma yönteminin en önemli olumlu özelliği basit bir proses oluşu ve çevresel sınırlamaları karşılayabilecek nitelikte olmasıdır.

1.7.6. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) ile Bozundurma

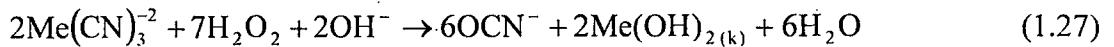
Hidrojen peroksit, en etkili oksitleyici kimyasallardan biridir. Klorin, klorin dioksit ve potasyum permanganattan daha kuvvetli bir oksitleyicidir. %35 derişime sahip bir H₂O₂ çözeltisinin aktif oksijen içeriği ağırlıkça %16,5'tur (US Peroxide, 2004a). Tablo 1.8'de bazı önemli oksitleyiciler ve oksitleme potansiyelleri sunulmuştur.

Hidrojen peroksitle bozundurmada iki yöntem bulunmaktadır. DuPont' un geliştirdiği Kastone yönteminde bakır içeren hidrojen peroksit çözeltisiyle birlikte ~1 gr/lit formaldehit (HCHO) kullanılır. Yöntem ilk defa Homestake Madencilik şirketinde pilot çapta denemiştir. İkinci yöntem Degussa (Almanya) şirketi tarafından geliştirilmiş olup, ilk defa 1984 yılında Papua Yeni Gine'deki Ok Tedi madeninde uygulanmıştır.

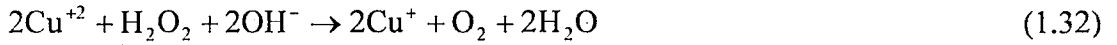
Tablo 1.8. Bazı önemli oksitleyiciler ve oksitleme potansiyelleri (Brewer, 1997; Seever, 2002US; Peroxide, 2004a)

Oksitleyici	Oksitleme Pot., V
Florin (F ₂)	3,06
Hidroksil radikaller (OH·)	2,80
Ozon (O ₃)	2,07
Karo asidi (H ₂ SO ₅)	1,97
Hidrojen peroksit (H ₂ O ₂)	1,77
Potasyum permanganat (KMnO ₄)	1,70
Klorin dioksit (ClO ₂)	1,50
Klorin (Cl ₂)	1,36
Oksijen (O ₂)	1,23
Hipoklorit (OCl)	0,94

Degussa yönteminin Kastone'den farkı bu yöntemde formaldehit kullanılmamasıdır. Ayrıca H₂O₂, H₂O₂ çözeltisi olarak ortama verilmektedir (Mudder vd., 2001; Canbazoğlu, 1995). Katalizör olarak genellikle bakır kullanılmasına rağmen demir, manganez, vanadyum, tungsten, gümüş vb. geçiş metalleri 5–50 mg/l derişimleri arasında kullanılabilir (Mudder vd., 2001; US Peroxide, 2004b). Bakır genellikle CuSO₄.5H₂O (bakır sülfat pentahidrat) olarak ortama verilmektedir. Etkin bozundurma için en uygun pH 9–9,5 (kireç)'tur. Ortamdaki demirin çöktürülmesi en uygun <pH 9'da gerçekleştirilir. Bu yöntemde serbest ve ZAA siyanür siyanata oksitlenmektedir (1.26) (Botz ve Mudder, 2001). Ortamda bulunan ZAA metalleri hidroksit olarak, demir siyanür kompleksleri ise ferro siyanür tuzu olarak uzaklaştırılmaktadır (1.27, 1.28) (Canbazoğlu, 1995). Griffiths vd.'ye (1987) göre siyanat pH 7'de ve ortam sıcaklığı koşullarında amonyak ve karbonata hidrolize olmaktadır (1.29) (Menne, 2004):



Teorik olarak 1 gr serbest siyanürün (CN⁻) bozundurulması için 1,31 gr hidrojen peroksit gerekmektedir. Fakat uygulamada 1 gr CN⁻ için 2–8 gr H₂O₂ gerekmektedir. Bunun sebebi ortamdaki sülfür iyonlarının (S⁻²), tiyosiyanatın, bakır vb. metal iyonlarının hidrojen peroksiti bozundurmasından kaynaklanmaktadır (1.30-1.33) (Mudder vd., 2001; Lee vd., 2004).



Kitis vd. (2005a) yaptıkları çalışmada atık sulardaki siyanürün hidrojen peroksitle bozundurulmasını incelemişlerdir. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_{ZAA}$ oranı ≈ 1 olduğunda ZAA siyanürün 2 saat sonunda <1 mg/l't'e düştüğünü bulmuşlardır. Ayrıca katalizörünün (bakır) siyanürün bozunmasını önemli ölçüde arttırdığını gözlemlemişlerdir. Hidrojen peroksitle siyanür bozundurma yönteminin olumlu özellikleri (Botz ve Mudder, 2001; Mudder vd., 2001):

- Sistemin tasarım ve operasyonu kolaydır
- Demir-siyanür dâhil tüm siyanür bileşikleri kabul edilebilir seviyede uzaklaştırılabilir.
- Zehirli ara ürün oluşmaz.
- Ağır metal katyonları çökeltilerek uzaklaştırılır.

Yöntemin olumsuz özellikleri:

- Çözeltilerde etkili, bulamaçlarda aşırı H₂O₂ tüketiminden dolayı etkisizdir.
- Katı metal iyonları peroksitin bozunmasını hızlandırmaktadır.
- Metal, tiyosiyanat ve amonyak konsantrasyonları yüksek ise ilave arıtma gerekebilir.
- Siyanür geri kazanılamaz.

1.7.7. Aktif Karbonla Siyanürün Uzaklaştırılması

Aktif karbonlar ağaç, turba, kömür, Hindistan cevizi kabuğu gibi karbon içeren malzemelerden ısı ve kimyasal işlemler sonucunda üretilmektedir (Young ve Jordan, 1995). Sahip oldukları geniş yüzey alanı ve gözenekli yapıları (Şekil 1.7) sebebiyle adsorban, katalizör ve katalizör taşıyıcısı olarak birçok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Ahumada vd., 2002).



Şekil 1.7. Aktif karbonun gözenekli yapısı (URL-3, 2005).

Adsorpsiyon işleminde hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbonlar aşağıda sayılan olumlu özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir (URL-4, 2005):

- Geniş yüzey alanı ($900-1500 \text{ m}^2/\text{gr}$) sayesinde adsorpsiyon kapasitesi yüksektir.
- Kül ve safsızlık içeriği düşüktür.
- Dayanıklı ve uzun ömürlüdür.

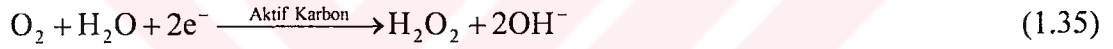
Aktif karbonlar yüksek adsorpsiyon özellikleri sayesinde siyanürü adsorpsiyonla uzaklaştırmak için kullanılabilir. Fakat bu yöntem pek seçimli değildir, çünkü çözeltilerde bulunan siyanür dışındaki katyon, anyon ve nötr bileşenler aktif karbona adsorbe olabilmektedir (Young ve Jordan, 1995). Mudder vd. (2001) ortamda bulunan metal iyonlarının (bakır vb.) metal siyanür bileşikleri oluşumu sayesinde aktif karbonun siyanür uzaklaştırma kapasitesini arttırdığını bildirmiştir. Ayrıca granüler aktif karbonun düşük seviyede ZAA siyanür içeren çözeltilerde etkili olduğunu belirtmişlerdir. Bunların dışında aktif karbon altın liçinde liçte karbon (carbon in leach-CIL) veya pulpte karbon (carbon in

pulp-CIP) yöntemleriyle altın siyanür bileşiğinin yüklü liç çözeltilerinden kazanılmasında başarıyla uygulanmaktadır (Young ve Jordan, 1995; Jia vd., 1998).

Eğer adsorpsiyon işlemi sırasında ortamda oksijen bulunuyorsa aktif karbon katalitik etkiyle serbest siyanürü siyanata oksitlemektedir (Young ve Jordan, 1995):



Bu durum çözeltiye oksijen verildiğinde bazı karbon türlerinin H_2O_2 / H_2O üretmesiyle bağlantılı olabilir. Bu olay karbon yüzeyindeki *chromene* veya *quinone* gruplarının varlığıyla açıklanmaktadır (Ahumada vd., 2002). Ayrıca, Hayden ve Spotts (1994) oluşan oksitleyici ortamın oksijenin oksil/hidroksil radikal anyonları üretmesinin bir sonucu olabileceğini bildirmiştir. Aktif karbonun sulu ortamda ve oksijen varlığında H_2O_2 oluşturması ise aşağıdaki tepkime ile gösterilmektedir (Habashi, 1999):



Ahumada vd. (2002) aktif karbonun katalitik etkisini inceledikleri çalışmada Fe (II)'u Fe (III)'e oksitlemeyi başarmışlardır. Oksijenli asidik ortamda yaptıkları deneylerde, aktif karbonun katalitik etkinliğinin H_2O_2 oluşumuyla yakından bağlantılı olduğunu bulmuşlardır.

Metal/ağır metalleri uzaklaştırmak için farklı alternatif adsorbanların (pirinç kabuğu, yumurta kabuğu vb.) kullanılabilirliği birçok araştırmacı tarafından ortaya konmuştur (Vijayaraghavan vd., 2005; Bishnoi vd., 2004). Özellikle pirinç ve fındık kabukları kolaylıkla elde edilebilmeleri ve ekonomik olmaları yönünden adsorpsiyon işlemi için değerlendirilebilirler. Sonuç olarak aktif karbonlar siyanürün adsorpsiyon ve/veya katalitik etkiyle uzaklaştırılmasında kullanılabilirler. Bunun yanında aktif karbona alternatif olabilecek adsorbanların (pirinç ve fındık kabukları gibi) siyanür uzaklaştırılmasında kullanılması maliyetleri önemli ölçüde düşürecektir.

1.7.8. Ses Ötesi (Ultrasonik) Dalgalarla Bozundurma

Ses ötesi insan kulağının algılama sınırları (16 Hz–20 kHz) dışında kalan seslere denmektedir ve frekans aralığına göre yüksek (2–10 MHz), orta (100 kHz–2 MHz) ve düşük (20–100 kHz) frekans dalgaları olarak üçe ayrılmaktadır (Alp, 1998; Mason ve Peters, 2002). Ses ötesi dalgalarının suya uygulanması ve suda oluşturduğu kimyasal olaylar geniş bir şekilde araştırılmıştır (Mason, 1990). Bu dalgaların su içinde ilerlerken oluşturduğu basınç ve gevşeme olayları sonucunda su molekülleri ayrılarak oyuklanır ve sonra hızla büzülerek dağılır. Bu olaya “oyuklanma (kavitasyon)” denilmektedir (Şekil 1.8) (Stoev ve Martin, 1992). Oluşan oyuğun çökmesiyle meydana gelen şok dalgaları ve oyuklanma kabarcıkları (sıvı jetleri) yüzeyler üzerinde darbe etkisi oluşturarak aşınmaya sebep olmaktadır. Bu etki sayesinde ses ötesi dalgalar birçok cevher hazırlama ve zenginleştirme işlemlerinde kullanılmaktadır (Alp, 1998). Cevher hazırlamada kırma, öğütme, eleme, sınıflandırma, topaklama (peletleme); cevher zenginleştirmede ise flotasyon, hidrometalurji vs. işlemlerinde uygulanmış ve olumlu sonuçlar alınmıştır (Stoev ve Martin, 1992).

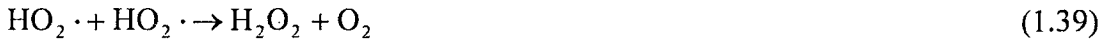


Şekil 1.8. Suda oluşan oyuklanma kabarcığının çökme esnasındaki görüntüsü (Lühken ve Bader, 2005).

Suda meydana gelen oyuklanma olayı aynı zamanda suyun homolizine sebep olmaktadır (1.36) (Mason, 1990). Suyun homolizi sonucunda ortaya çıkan radikaller genellikle yeni tepkimeler oluşturarak ikincil ürünler oluşmasını sağlamaktadır. Hidrojen peroksit de radikal-radikal birleşimi sonucunda ortaya çıkan ikincil bir üründür (1.37) (Mason vd., 1990; Hong; 1999; Hung, 2000; Lühken ve Bader, 2005):



Oksijen varlığında ise aşağıda gösterilen ileri tepkimeler gerçekleşebilmektedir (1.38, 1.39). Ortamdaki hidroksil radikaller, oluşan H_2O_2 'i ayrıştırabilmektedir (1.40, 1.41) (Mason vd., 1990; Hung, 2000; Ince vd., 2001):



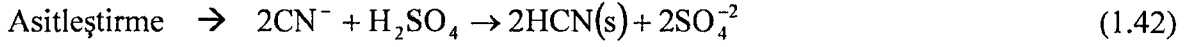
Ses ötesi dalgalarla oluşan hidrojen peroksitle siyanürün bozundurulması farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Shirgaonkar ve Pandit, 1997; Hong vd., 1999). Ayrıca Shirgaonkar ve Pandit (1997) yaptıkları çalışmada karbon tetraklorür (CCl_4) ilavesinin siyanür bozunma hızını artırdığını bulmuşlardır. Hong vd. (1999) siyanürün bozunmasının ses ötesi şiddete bağlı gerçekleştiğini ve bozunma hızının çözelti hacmiyle ters olarak değiştiğini ortaya koymuşlardır.

Ses ötesi dalgalarla siyanürün bozundurulması henüz tek başına yeterli bir yöntem olmamakla birlikte karbon tetraklorür (CCl_4) vb. kimyasal ilavesiyle önemli oranda etkinliği artırılabilir.

1.8. Siyanürü Geri Kazanma Yöntemleri

Geri kazanma yöntemleri içerisinde en yaygın olarak kullanılan yöntem AVR yöntemidir. Bu yöntemde atık sudaki siyanürün geri kazanılması için sırasıyla asitleştirme, havayla sıyırma ve absorpsiyon işlemleri uygulanır. Asitleştirme aşamasında (1.42); H_2SO_4 kullanılarak ortam asidik ($\approx \text{pH } 2,5-5$) hale getirilir. Asidik ortamda oluşan HCN hava ile

sıyrılır (1.43) ve absorpsiyon aşamasına taşınır. Absorpsiyon aşamasında ise; HCN (g) alkali çözeltilerde (NaOH veya Ca(OH)₂) absorbe edilerek NaCN veya CaCN₂ olarak geri kazanılmış olur (1.44) (Mudder vd., 2001;).



AVR yöntemiyle siyanürün geri kazanılmasının olumlu yönleri (Mudder vd., 2001):

- Atık suyundaki ZAA siyanür derişimi 20 mg/l'te indirilebilir
- Ağır metaller ve demir siyanür çözeltileri çöktürülerek uzaklaştırılabilir.
- Alkali çözeltiler ve sülfürik asidin bulunması kolaydır.
- Prosesin performansı atık sudaki kimyasal değişimlerinden fazla etkilenmez.
- Çözeltilere ve bulamaçlara uygulanabilir.
- Siyanür geri kazanılabilir.

Yöntemin olumsuz yönleri ise;

- HCN (g) insan sağlığı için zararlı olduğu için hassas kontrol gereklidir.
- İlave arıtma gerekebilir

Siyanürün fazla miktarda kullanıldığı tesislerde (altın/gümüş işletmeleri vb.) AVR yöntemiyle siyanürün geri kazanılması maliyetleri önemli oranda düşürücü bir etkidir. Aynı zamanda siyanürün çevreye teması olmadan yeniden kullanımı çevresel etkiler açısından son derece yararlıdır.

1.9. Siyanür Bozundurma Yöntemlerinin Karşılaştırılması

Tablo 1.9'da yaygın olarak kullanılan siyanür bozundurma/geri kazanım yöntemlerinin ZAA ve demir siyanür bileşiklerinin uzaklaştırılması, çözeltiler ve bulamaçlardaki bozundurma etkinlikleri yönünden karşılaştırması sunulmuştur. Doğal

bozundurma yöntemi tüm siyanür bileşiklerini uzaklaştırmasına rağmen bu uzaklaştırma sürecinin yavaş olması sebebiyle bir kimyasal bozundurma yöntemiyle birlikte uygulanmalıdır. Hidrojen peroksit yöntemi katının H_2O_2 tüketimini önemli ölçüde arttırmışından dolayı bulamaçlarda SO_2 /Hava yöntemi kadar etkili değildir. Biyolojik bozundurma ZAA ve demir siyanürleri uzaklaştırmakta etkili olması ve özellikle çevre dostu bir yöntem olması bu yöntemi diğerlerinden ayırmaktadır. Geri kazanım yöntemleri özellikle işletmelerin siyanür maliyetini düşürmesi yönünden önem taşımaktadır. Aktif karbonlarla adsorpsiyon yöntemi için düşük maliyetli tarımsal yan ürünler/atıkları gibi farklı adsorplayıcı malzemelerin (pirinç ve fındık kabukları vb.) aynı amaçla kullanılabilirliği araştırılmalıdır. Genel olarak değerlendirildiğinde artılmak istenen atık suların siyanür ve metal içeriği ile kullanılacak kimyasalların maliyeti göz önüne alınarak en uygun bozundurma/uzaklaştırma yöntemi seçilmelidir.

Tablo 1.9. Bazı siyanür arıtma yöntemlerinin özellikleri (Botz ve Mudder, 2001).

YÖNTEM	ZAA Siyanür?	Fe Siyanür?	Çözelti?	Bulamaç?
SO_2 /Hava	✓	✓	✓	✓
H. Peroksit	✓	✓	✓	
Karo Asidi	✓			✓
Alk. Klorlama	✓	✓	✓	
Demir çökt.	✓	✓	✓	✓
Aktif Karbon	✓	✓	✓	
Biyolojik Boz.	✓	✓	✓	
Geri Kazanım	✓		✓	✓
Doğal Boz.	✓	✓	✓	✓

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 2.1'de sunulmuştur. Deneyler laboratuvar ortamında yapılmıştır. Tüm aşamalarda deiyonize su içinde hazırlanmış sentetik siyanür çözeltileri kullanılmıştır. Stok çözeltiler distile su ile hazırlanmıştır.

Deney süresince belli aralıklarla örnek alınmış ve siyanür ve/veya hidrojen peroksit derişimleri belirlenmiştir. pH, sıcaklık, çözünmüş O₂ derişimi ve E (mV) izlenmiştir. Çözeltilerin pH'ları aksi belirtilmekçe NaOH ve/veya HCl ilavesiyle ayarlanmıştır. Karıştırma işleminde LABART SH-5 marka karıştırıcılar kullanılmıştır. Sıcaklık kontrollü deneyler 1 lt nominal kapasiteli ceketli reaktörde yapılmıştır. Sıcaklık kontrolü su banyosundan (Cole-Parmer, C-01095-05) sağlanan suyun sürekli olarak reaktörün ceket kısmından geçirilmesiyle sağlanmıştır.

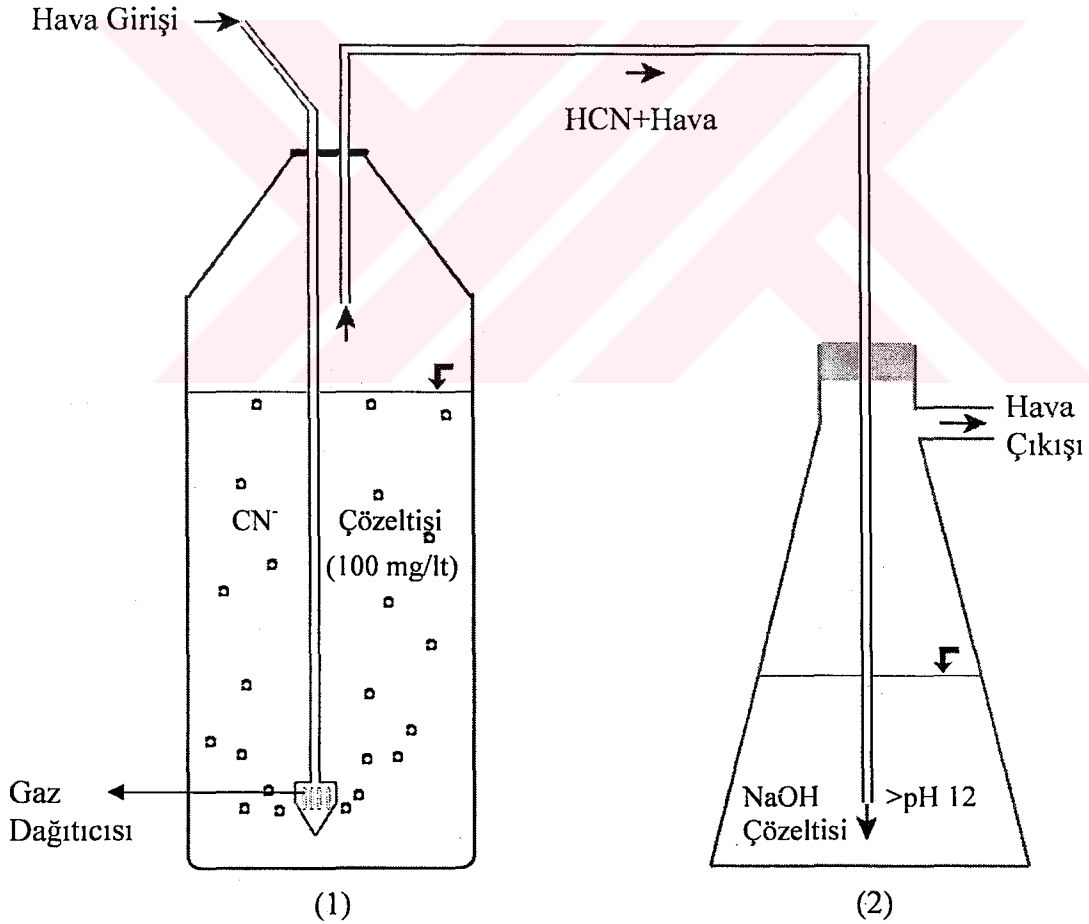
Tablo 2.1. Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol. Ağ. (gr/mol)	Üretici	Safılık (%)
Bakır Klorür	CuCl ₂ .2H ₂ O	170,48	Merck	> 99
Bakır Sülfat Pentahidrat	CuSO ₄ .5H ₂ O	249,68	Merck	≥ 98
Çinko Klorür	ZnCl ₂	136,28	Carlo Erba	> 96
Çinko Siyanür	Zn(CN) ₂	117,41	Aldrich	98
Di-sodyum Hidrojen Fosfat	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	358,14	Riedel-de Haën	99,5
Formaldehit	HCHO	1 lt=1,09 kg	Carlo Erba	35 (ağ.)
Gümüş Nitrat	AgNO ₃	169,88	Fluka	≥ 99,5
Hidrojen Peroksit	H ₂ O ₂	1 lt=1,13 kg	Merck	35 (ağ.)
Hidroklorik Asit	HCl	1 lt=1,19 kg	Merck	37
Kalsiyum Klorür	CaCl ₂	110,99	Merck	≥ 98
Karbon Tetraklorür	CCl ₄	1 lt=1,59 kg	Merck	≥ 99,8
Kobalt Sülfat	CoSO ₄ .7H ₂ O	281,10	Hopkin&Williams	≥ 97,5
Sodyum Hidroksit	NaOH	40	Mechem	≥ 99
Sodyum Klorür	NaCl	58,44	Merck	≥ 99
Sodyum Siyanür	NaCN	49,01	Merck	≥ 95

2.1. Havayla Siyanür Bozundurma Deneyleri

Tüm deneyler, 1 lt hacimli şişe ve Erlen flasktan oluşan iki reaktörlü kapalı bir sistemde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.1). Deneylerde siyanür çözeltilisinin başlangıç hacmi

800 ml ve derişimi 100 mg/l'te ayarlanmıştır. Siyanür çözeltisinin bulunduğu 1 no'lu reaktör sızdırmaz bağlantıyla NaOH çözeltisi (V_0 : 400 ml, $>pH 12$) içeren 2 no'lu reaktöre bağlanmıştır. Hava (0,27 lt/dk.) ortama bir pompa yardımıyla verilmiştir. Havanın çözeltide dağıtılmasını ve çözeltinin karışmasını sağlamak için bir gaz dağıtıcısı kullanılmıştır. Deneyleerde havanın serbest siyanür üzerindeki oksitleyici rolü pH denetimli/denetimsiz koşullarda ve ortam sıcaklığında ($16\pm 1^\circ C$) incelenmiştir. pH'nın siyanürün uzaklaştırılmasındaki rolünü incelemek için yapılan deneyde 1 no'lu reaktörde bulunan siyanür çözeltisinin pH'sı kontrol edilmemiş ve pH düşmesi sonucunda ortaya çıkan HCN (g) 2 no'lu reaktörde absorplanmıştır. Ayrıca katalizörün ($[CuSO_4]_0$: 20 mg/l't) havayla siyanürün bozundurulmasındaki etkisi de araştırılmıştır. Deney süresi (74 saat) boyunca belirli aralıklarla örnek alınmış (5 ml) ve siyanür analizi yapılmıştır.



Şekil 2.1. Havayla siyanür bozundurma deneylerinin yapıldığı kapalı sistem (1) Bozundurma Reaktörü, (2) Absorbsiyon Reaktörü

2.2. Oksijenle Siyanür Bozundurma Deneyleri

Bu deneylerde saf oksijenin serbest siyanürün bozundurulmasına etkisi katalizörsüz/katalizörlü koşullarda araştırılmıştır. Deney süresince (43–45,5 saat) çözeltiyi saf oksijen verilmiş ve oksijen derişimi 6,5–22 mg/lt arasında tutulmuştur. Deneyler 600 ml kapasiteli cam beherlerde ortam sıcaklığında ($19\pm 1^\circ\text{C}$) gerçekleştirilmiştir. Deneylerde çözeltinin başlangıç hacmi 500 ml ve siyanür derişimi 100 mg/lt olarak seçilmiştir. Disodyum hidrojen fosfat ve sodyum hidroksitten oluşan tampon çözelti ile pH sabit (11,2) tutulmuştur. Kuprik bakır iyonlarının ($[\text{CuSO}_4]_0$: 20 mg/lt) siyanürün bozundurulması üzerindeki katalitik etkisi de incelenmiştir. Manyetik karıştırıcılar kullanılarak çözeltinin karışması sağlanmıştır.

2.3. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) ile Serbest Siyanürün Bozundurulması

Bu bölümde hidrojen peroksitle serbest siyanürün bozundurulması detaylı bir şekilde incelenmiştir. Deneyler 600 ml kapasiteli cam beherlerde manyetik karıştırıcı kullanılarak yapılmıştır. Siyanür çözeltisinin başlangıç hacmi 500 ml ve derişimi 100 mg/lt'ye ayarlanmıştır. Bu kapsamda başlangıç peroksit derişiminin, katalizör derişiminin (0–80 mg/lt CuSO_4), katalizör türünün (CoSO_4 , CuSO_4), başlangıç siyanür derişiminin (50–700 mg/lt), pH'nın (9,5–12), sıcaklığın (12 – 50°C) ve kirecin siyanürün bozunmasına etkileri araştırılmıştır (Tablo 2.2). Elde edilen sonuçlara uygun olarak bütün deneyler (H_2O_2 'in etkisi hariç) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 8 oranında yapılmıştır. pH 10,5–11 arasında NaOH çözeltisi (1 M) ile kontrol edilmiştir. Deney süresince (180 dk.) belirli aralıklarla alınan örneklerle (5 ml) CN^- derişimindeki değişim izlenmiştir. Hidrojen peroksit derişiminin etkisi $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 130,7–1500 mg/lt ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 1,307–15) ve ortam sıcaklığı ($13\pm 2^\circ\text{C}$) koşullarında, ayrıca $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 400–1000 mg/lt ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 4–10) sıcaklık kontrollü olarak (20°C) gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık kontrollü yapılan deneyler ceketli reaktörde yapılmıştır. Bu deneylerde ortamdaki CN^- ile birlikte hidrojen peroksit derişimi de izlenmiştir. Elde edilen sonuçlar birinci derece hız denkleminde değerlendirilmiştir.

Tablo 2.2. Hidrojen peroksitle siyanür bozundurma deneylerinde araştırılan değişkenler

Deney Adı	Deneysel Koşullar					
	[CN] ₀ (mg/l)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/l)	[CuSO ₄] (mg/l)	[CoSO ₄] (mg/l)	Sıcaklık (°C)	pH
[H ₂ O ₂] ₀ Etkisi(1)	100	130,7–1500	20	-	13±2	10,5–11
[H ₂ O ₂] ₀ Etkisi(2)	100	400–1000	40	-	20	10,5–11
[CuSO ₄] ₀ Etkisi	100	800	0–80	-	13±2	10,5–11
[CoSO ₄] ₀ Etkisi	100	800	-	5–80	13±2	10,5–11
[CN] ₀ Etkisi	50–700	400–5600	20–280	-	15±1	10,5–11
Sıcaklığın Etkisi	100	800	40	-	12–50	10,5–11
pH'nın Etkisi	100	800	40	-	13±2	9,5–12
Kirecin Etkisi	100	800–1500	20–40	-	13±2	10,5–11

Başlangıç siyanür derişiminin bozunma hızına etkisinin araştırıldığı deneylerde [H₂O₂]₀/[CN]₀: 8 ve [H₂O₂]₀/[CuSO₄]₀: 20 oranları sabit tutulmuş, başlangıç siyanür derişimi 50–700 mg/l arasında değiştirilmiştir.

pH'nın siyanürün bozunması üzerindeki etkisini belirlemek için yapılan deneyler üç farklı pH aralığında; 9,5–10, 10,5–11 ve 11,5–12'de gerçekleştirilmiştir. Düşük pH aralığında (9,5–10) yapılan deneyde oluşacak hidrojen siyanür (HCN) gazı derişimini kontrol edebilmek için iki reaktörden oluşan kapalı sistem kullanılmıştır.

2.4. Hidrojen Peroksitle Zayıf Asitte Ayrışabilen (ZAA) Siyanürün Bozundurulması

Bu deneylerde hidrojen peroksit ile Zayıf Asitte Ayrışabilen (ZAA) siyanür bileşiklerinin bozundurulması araştırılmıştır. Bu deneylerde başlangıç toplam siyanür derişimi 675 mg/l (CN₇⁻: Serbest siyanür ve ZAA siyanür) olan çözeltiler kullanılmıştır. Başlangıç çözelti hacmi 500 ml ve ZAA siyanür derişimi 377 mg/l'dir. ZAA siyanür ortama Zn(CN)₂ olarak ilave edilmiştir. Deneylerde başlangıç hidrojen peroksit derişiminin etkisi [H₂O₂]₀/[CN₇⁻]₀: 2–6 oranlarında incelenmiştir. Söz konusu oranlarda bakır sülfatın etkisi [CuSO₄]₀: 40 mg/l ve [H₂O₂]₀/[CuSO₄]₀: 20 şartlarında araştırılmıştır. Deney süresince (180 dk.) belirli zaman aralıklarında toplam siyanür ve hidrojen peroksit derişimlerini izlemek için örnekler alınmıştır. Deneyler oda sıcaklığında (17±2°C) ve pH 10,5–11 koşullarında yapılmıştır. Karıştırma için manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlara birinci derece hız denklemi uygulanmıştır.

2.5. Hidrojen Peroksitin Bozunması

Hidrojen peroksit ile siyanür bozundurma işleminin en önemli olumsuz özelliklerinden birisi H_2O_2 tüketiminin yüksek olmasıdır (Mudder vd., 2001). Bu nedenle ortamda siyanür bulunmadığı durumda hidrojen peroksitin bozunması/tüketilmesi ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Başlangıç hidrojen peroksit derişiminin (130,7–1500 mg/l), başlangıç bakır sülfat derişiminin (10–40 mg/l), katı miktarının (% 1–4 w/v), sıcaklığın (20–50°C), pH (9,5–12) ve kalsiyum iyonlarının (Ca^{2+}) H_2O_2 bozunmasına etkisi incelenmiştir (Tablo 2.3). Deneyler 600 ml kapasiteli cam beherlerde ve başlangıç hacmi 500 ml’de yapılmıştır. Başlangıç hidrojen peroksit derişimi Bölüm 2.3’de belirtilen $[CN^-]_0$: 100 mg/l ve $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8 şartlarına uygun olarak 800 mg/l’t’e ayarlanmıştır (başlangıç H_2O_2 etkisinin incelendiği deneyler hariç). Karıştırma için manyetik karıştırıcılar kullanılmıştır. Deney süresi (180 dk.) boyunca belli aralıklarla 10 ml örnekler alınarak hidrojen peroksit (mg/l) derişimleri belirlenmiştir. Deneyler ortam sıcaklığında yapılmıştır.

Ortamdaki katı miktarının (%1–4 w/v) hidrojen peroksitin bozunmasındaki rolünün incelendiği deneylerde –1+0,15 mm tane boyutunda kuvars ($SiO_2 > \% 90$) katı malzeme kullanılmıştır. Deneylere başlamadan önce katı malzeme %1 HCl çözeltisiyle yıkanarak çözünür safsızlıkların uzaklaştırılması sağlanmıştır. Bu işlemi takiben kuvars saf suyla yıkanmış ve ortam sıcaklığında kurutulduktan sonra deneylerde kullanılmıştır. Karıştırma işlemi katı taneler suda askıda kalacak şekilde yapılmıştır. pH’nın hidrojen peroksitin bozunması üzerindeki etkisinin incelendiği deneyler üç farklı pH aralığında; 9,5–10, 10,5–11 ve 11,5–12’de yapılmıştır. Kalsiyum iyonlarının peroksitin bozunmasındaki rolünün araştırıldığı deneyler $CaCl_2$ ilavesiyle yapılmış ve pH NaOH ile ayarlanmıştır. Deneyler iki farklı pH aralığında; 9,5–10 ve 11,5–12’de gerçekleştirilmiştir.

Tablo 2.3. Hidrojen peroksitin bozunması deneylerinde araştırılan değişkenler

Deney Adı	Deneysel Koşullar				
	$[H_2O_2]_0$ (mg/l)	$[CuSO_4]$ (mg/l)	Katı Miktarı (% w/v)	Sıcaklık (°C)	pH
$[H_2O_2]_0$ Etkisi	130,7–1500	-	-	15±1	10,5–11
$[CuSO_4]_0$ Etkisi	800	10–40	-	15±1	10,5–11
Katının Etkisi	800	-	1–4	10±1	10,5–11
Sıcaklığın Etkisi	800	-	-	20–50	10,5–11
pH’nın Etkisi	800	-	-	15±1	9,5–12
Ca^{2+} İyonları Etkisi	800	-	-	15±1	9,5–12

2.6. Aktif Karbon ve Diğer Adsorplayıcılarla Siyanürün Uzaklaştırılması

Atık sulardaki serbest siyanür ve siyanür bileşiklerinin arıtılmasında hidrojen peroksit ve SO₂/Hava vb. siyanürün oksitlenmesi esasına dayalı yöntemler yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Akcil, 2003; Botz ve Mudder, 2001). Bununla beraber oksitleyici kimyasalların pahalı olması söz konusu yöntemlerin maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle ucuz ve yaygın olarak bulunan/üretilen tarımsal atıklar kullanılarak atık sulardaki siyanürün adsorpsiyon yoluyla uzaklaştırılması oksitleme esasına dayalı yöntemlere bir alternatif olarak değerlendirilebilir.

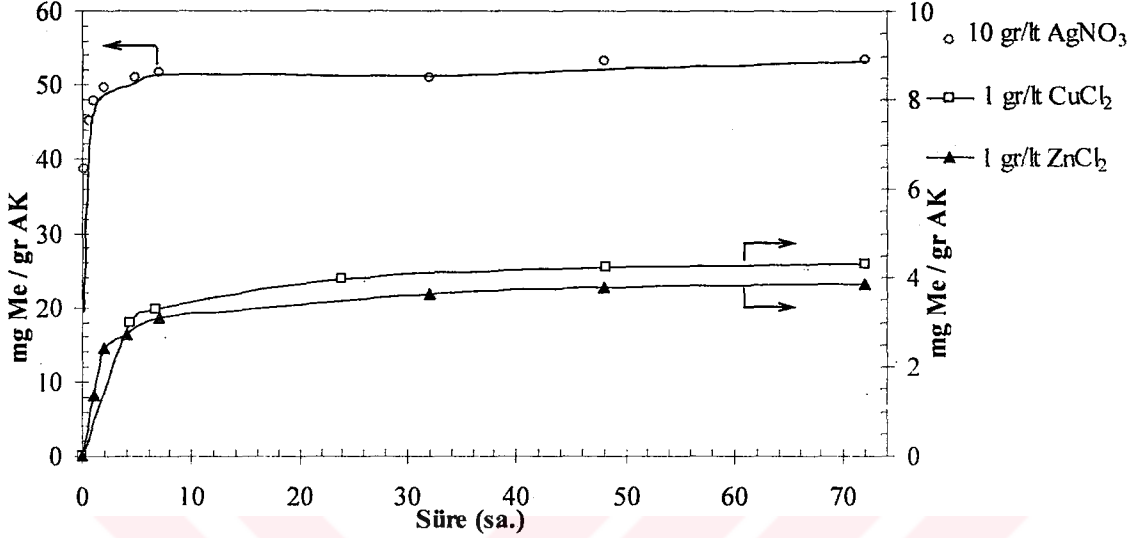
Bu bölümde saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlar (AK), pirinç kabuğu ve fındık kabuğu ile yapay çözeltilerden serbest siyanürün uzaklaştırılması araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda Bergama (Ovacık) Altın İşletmesi'nden temin edilen, Hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş aktif karbonlar (-4+1 mm) saf halde (metal emdirmeden) veya metal emdirilerek kullanılmıştır. Artvin-Yusufeli-Köprügören Köyü'nden temin edilen pirinç kabukları (-2+1 mm) ve Trabzon yöresi fındık kabukları (-4+1 mm) aktif karbonlara alternatif adsorbanlar olarak deneylerde kullanılmıştır.

2.6.1. Saf ve Metal Emdirilmiş Aktif Karbonların Deneylere Hazırlanması

Aktif karbonlar (-4+1 mm) deneylerde kullanılmadan önce saf suyla ve sonra %1'lik HCl çözeltisiyle yıkanmıştır. Asitle yıkama işlemini takiben tekrar saf suyla yıkanan aktif karbonlar 700°C'de 30 dakika ısıtılma tabi tutulmuştur.

Aktif karbonlara metal emdirme işlemi için 1 gr/lit derişime sahip CuCl₂, ZnCl₂ ve 10 gr/lit'lik AgNO₃ çözeltileri kullanılmıştır. Belirli bir miktar (21–23 gr) aktif karbon 250 ml kapasiteli flasklar içinde 200 ml hacimli metal çözeltisine atılmış ve 72 saat süreyle oda sıcaklığında (15±3°C) emdirme işlemine tabi tutulmuştur. Emdirme sürecinde çözeltinin bulunduğu cam flaskın ağzı ve çevresi alüminyum folyo ile kapalı tutulmuştur. Emdirme işlemi bittikten sonra aktif karbonlar çözeltilerden alınıp 300-350°C'de 1 saat kurutulmuştur. Emdirme işlemi süresince belli aralıklarla örnekler alınarak çözeltideki metal derişimi belirlenmiş ve aktif karbonların metal adsorpsiyon eğrileri bulunmuştur (Şekil 2.2). Emdirme işlemi sonunda 1 gr aktif karbonun yüklendiği metal miktarı [AgNO₃]₀: 10 gr/lit, [CuCl₂]₀ ve [ZnCl₂]₀: 1 gr/lit çözeltileri için sırasıyla; 53,44 mg Ag⁺; 4,29 mg Cu²⁺ ve 3,87

mg Zn^{2+} olarak bulunmuştur. Aktif karbonlar, emdirilen metale göre AK (saf aktif karbon), AK-Ag10, AK-Cu ve AK-Zn olarak isimlendirilmiştir.



Şekil 2.2. Metal çözeltilerinden Ag^+ , Cu^{2+} ve Zn^{2+} , nun aktif karbon üzerine adsorpsiyon eğrileri ($[AgNO_3]_0$: 10 gr/lt; $[CuCl_2]_0$ ve $[ZnCl_2]_0$: 1 gr/lt)

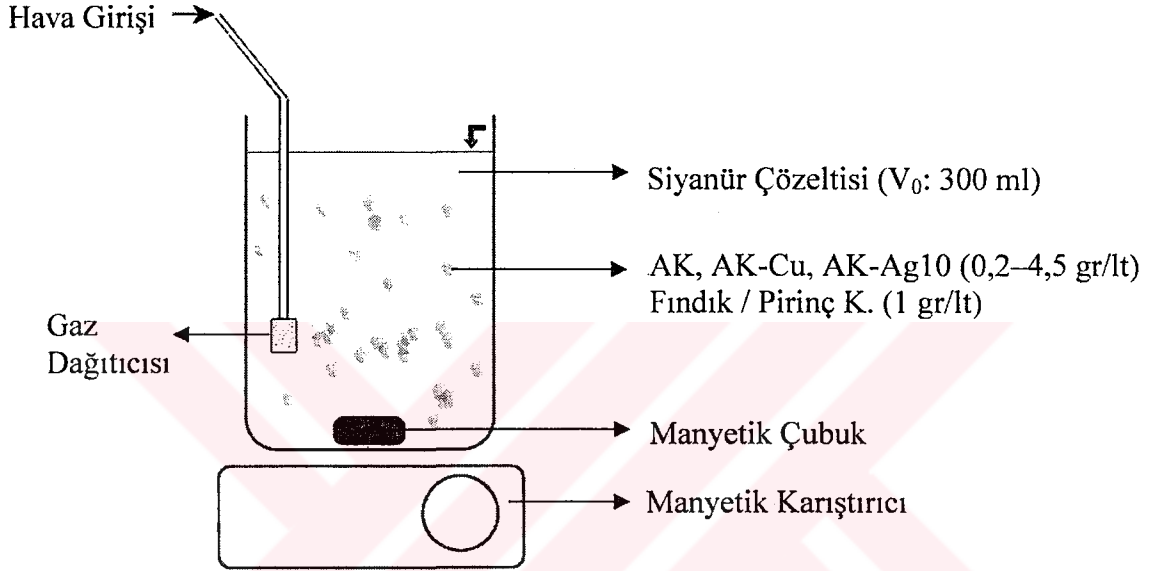
2.6.2. Fındık ve Pirinç Kabuklarının Deneylere Hazırlanması

Deneylerde kullanılan fındık kabukları (FK) ilk olarak çubuklu değirmende öğütülmüş ve $-4+1$ mm boyutlu kabuklar deneylerde kullanılmak üzere ayrılmıştır. Benzer şekilde pirinç kabukları (PK) elenerek ince boyut uzaklaştırılmış ve $-2+1$ mm boyut aralığı deneysel çalışmalarda kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneylerinden önce fındık ve pirinç kabukları saf suyla yıkandıktan sonra %1 formaldehit çözeltisinde 24 saat bekletilmiştir. Yeniden saf sudan geçirildikten sonra $120-140^\circ C$ 'de 24 saat kurutmaya (havalı fırın) bırakılmıştır. Hazırlanan fındık kabuklarının bir kısmı $300^\circ C$ 'de 15 aktifleştirme işlemine tabi tutulduktan sonra (FK(I))deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

2.6.3. Adsorpsiyon Deneyleri

Bu deney serisinde saf ve metal emdirilmiş aktif karbon miktarının (0,2-4,5 gr/lt) serbest siyanürün uzaklaştırılmasındaki etkisi havasız/havalı koşullarda incelenmiştir. Ayrıca fındık (ısıtılmış ve geçirilmemiş) ve pirinç kabuklarının 1 gr/lt adsorban

derişiminde siyanür uzaklaştırma potansiyelleri incelenmiştir. Deneyler 600 ml kapasiteli beherlerde ortam sıcaklığında ($16\pm 2^{\circ}\text{C}$) yapılmıştır. Hazırlanan stok siyanür çözeltisinden ($[\text{CN}^-]_0$: 100 mg/lt) 300 ml alınarak behere konulduktan sonra belirlenen miktarda adsorplayıcı tartılarak çözeltiliye ilave edilmiştir. Manyetik karıştırıcılar kullanılarak çözeltili içindeki adsorban tanelerin beher tabanında hareketsiz kalmayacağı şekilde karıştırma işlemi yapılmıştır (Şekil 2.3).

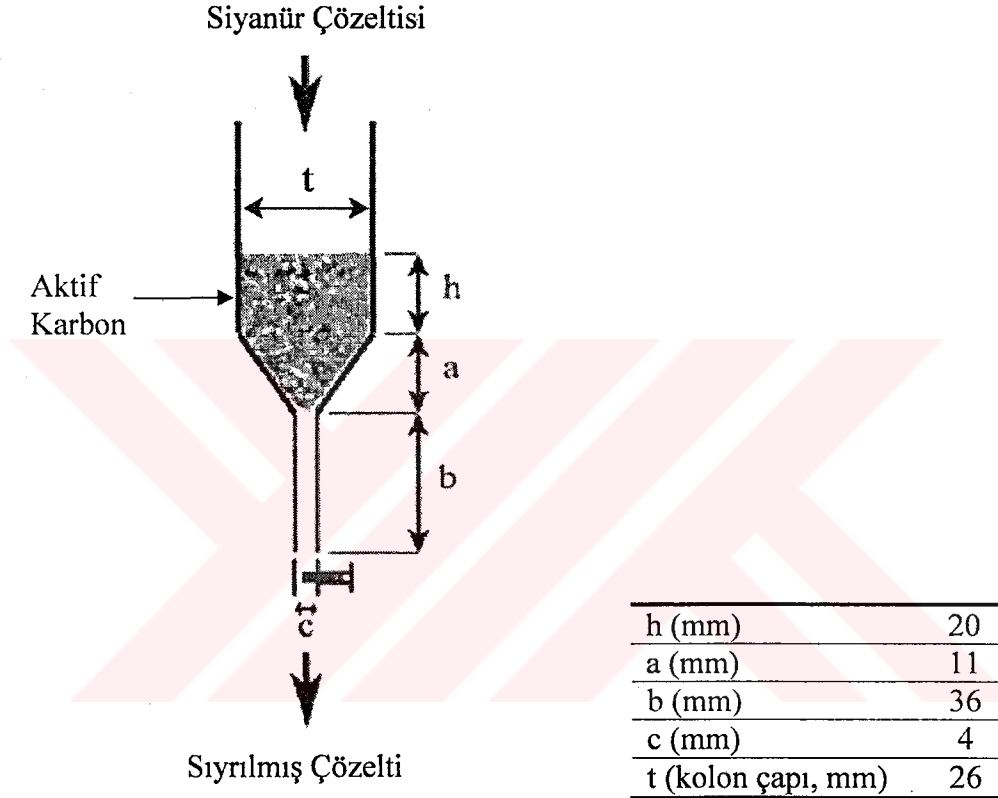


Şekil 2.3. Karıştırmalı adsorpsiyon deneylerinin yapıldığı düzenek

Havasız yapılan deneylerde beherin ağzı alüminyum folyo ile kapalı tutulmuştur. Havalı deneylerde ise hava bir gaz dağıtıcısı yardımıyla ortama verilmiştir. Deneyler süresince belli aralıklarla örnekler (5 ml) alınmış ve siyanür derişimindeki değişim gümüş nitrat titrasyonu ile belirlenmiştir. Belirlenen siyanür derişimi verileri kullanılarak her bir zaman aralığında ve kümülatif olarak adsorplanan serbest siyanür miktarı (CN^-_{AK} , mg/lt veya mg CN^-/gr adsorban) belirlenmiştir. Hesaplamalarda çözeltili hacmindeki değişim ve alınan örnek ile uzaklaştırılan serbest siyanür miktarı göz önüne alınmıştır. Elde edilen sonuçlardan adsorpsiyon kinetiği belirlenmiştir.

2.6.4. Kolon Deneyleri

Bu deneylerde saf (AK) ve metal emdirilmiş aktif karbonların (AK-Ag10 ve AK-Cu) adsorpsiyon kapasitelerinin ve doymaya başladığı noktaların (breakthrough point) belirlenmesi amaçlanmıştır. Deneylerde 26 mm çapında ve 145 mm boyunda plastik kolonlar kullanılmıştır (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Sürekli çalışan kolon adsorpsiyonu deneylerinin yapıldığı düzenek ve özellikleri

Her bir kolon 5 gr saf veya metal emdirilmiş aktif karbonla doldurulmuştur. Dolgu hacmi 10 ml'dir. Deneylerde di-sodyum hidrojen fosfat ve sodyum hidroksit tampon çözeltisinde (pH 11) hazırlanan ve 100 mg/lt CN⁻ derişimine sahip çözelti kolondan beslenmiştir. Çözeltinin kolondan akış hızı 1,5±0,4 ml/dk. olarak ayarlanmıştır. Kolon çıkışına bir beher yerleştirilmiş ve belli zaman aralıklarında tartımlar yapılarak beher içerisinde birikmiş sıyrılmış çözeltinin hacmi bulunmuştur. Sıyrılmış çözeltinin serbest siyanür içeriği gümüş nitrat ile titre edilerek belirlenmiştir (Bölüm 2.8.1). Deneyler oda sıcaklığında (17±2°C) yapılmıştır.

2.6.5. Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

Bu deneylerde saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlar (AK-Ag10, AK-Cu, AK-Zn), pirinç ve fındık kabukları (ısıtılmış işleminden geçmiş) farklı başlangıç siyanür derişimlerine (10–200 mg/lit CN⁻) sahip çözeltilerle temas ettirilerek her bir adsorban için adsorpsiyon izotermelerinin bulunması amaçlanmıştır. Siyanür çözeltileri di-sodyum hidrojen fosfat ve sodyum hidroksitten oluşan tampon çözelti (pH 11) içerisinde hazırlanmıştır. Çözeltiler oksijenle doyurulmuştur. Belli siyanür derişimlerine sahip çözeltiler 34 ml kapasiteli plastik kaplara başlangıç hacmi 15 ml olacak şekilde konulmuş ve ardından adsorplayıcı malzeme (1 gr/lit) eklendikten sonra kapların ağzı kapatılarak çizgisel hareket eden bir sallayıcıda (180 devir/dk.) ortam sıcaklığında (16±3°C) sallamaya bırakılmıştır. Adsorpsiyon işleminin denge durumuna gelmesi için gerekli süre (72 saat) bittikten sonra sallama işlemi durdurulmuş ve her kaptan örnek alınarak (5 ml) çözeltinin son siyanür derişimi ([CN⁻]_s= [CN⁻]_{denge}) gümüş nitrat titrasyonu ile belirlenmiştir. Deneyler iki kez tekrarlanıp sonuçların ortalaması alınmıştır. Birim miktar adsorplayıcı (gr ADS) üzerine adsorbe olan siyanür miktarı (mg CN⁻) aşağıdaki eşitliğe göre hesaplanmıştır:

$$\frac{\text{mg CN}^-}{\text{gr ADS}} = \frac{([CN^-]_i - [CN^-]_s) \cdot V_{\text{Çöz.}}}{m_{\text{Ads}}} \quad (2.1)$$

Burada;

[CN⁻]_i: Çözeltinin ilk siyanür derişimi (mg/lit)

[CN⁻]_s: Çözeltinin son siyanür derişimi (mg/lit)

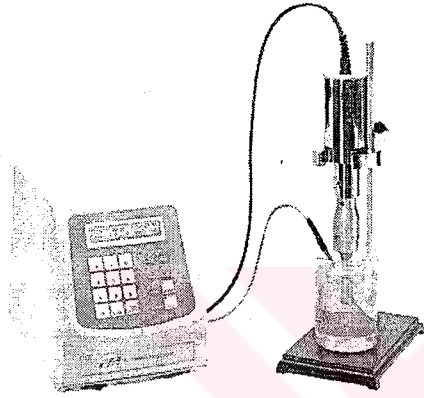
V_{Çöz.} : Çözelti hacmi (lit)

m_{Ads} : Adsorplayıcı miktarı (gr)

Her bir siyanür derişiminde belirlenen denge durumundaki siyanür derişimine ([CN⁻]_{denge}, mg/lit) karşılık adsorplanan siyanür (mg CN⁻ / gr ADS) grafiği çizilerek her bir adsorplayıcı için adsorpsiyon izotermi oluşturulmuştur. İzotermelerin Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon modellerine uygunluğu incelenmiştir.

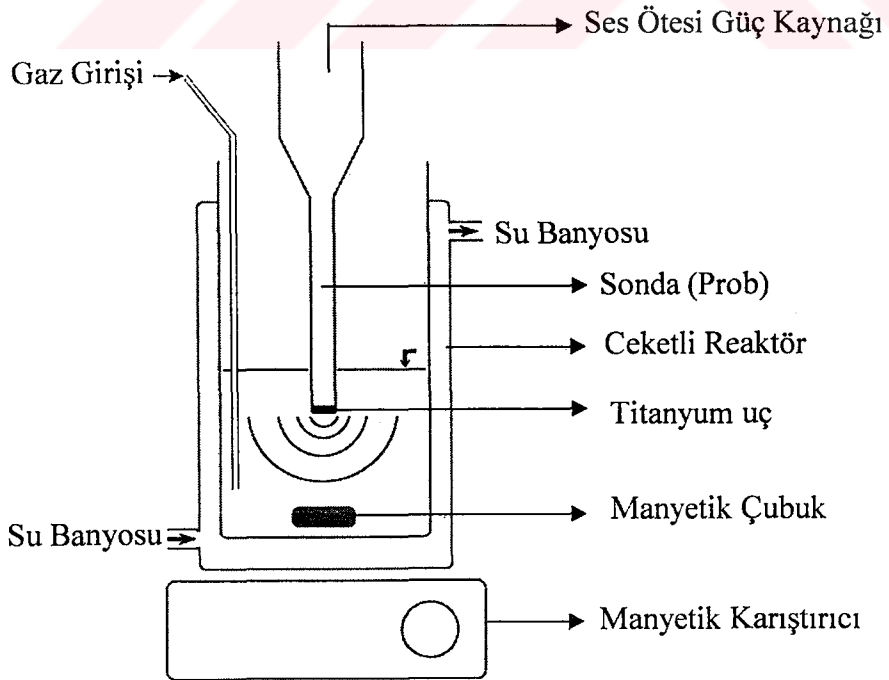
2.7. Ses ötesi (Ultrasonik) Dalgalarla Serbest Siyanürün Bozundurulması

Ses ötesi dalgaların suda $\text{OH}\cdot$ radikalleri ve H_2O_2 gibi oksitleyiciler oluşturduğu bilinmektedir. Bu bölümde önce ses ötesi etkiyle suda hidrojen peroksit oluşumu ve sonra da serbest siyanürün bozundurulması araştırılmıştır. Deneylerde 750 watt gücünde ses ötesi cihaz (Cole-Parmer) kullanılmıştır (Şekil 2.5). Tüm deneyler 1 lt nominal kapasiteli ceketli reaktörde sıcaklık kontrollü olarak yapılmıştır (Şekil 2.6).



Güç	750 watt
Frekans	20 kHz
Sonda (prob) ve uç (tip) çapı	13 mm

Şekil 2.5. Deneylerde kullanılan ses ötesi cihazı ve özellikleri



Şekil 2.6. Ses ötesi deneylerinin yapıldığı düzenek

2.7.1. Ortama Verilen Ses ötesi Şiddetin Belirlenmesi

Ortama verilen ses ötesi gücü (şiddeti) belirlemek için plastik kap (iç çap: 63 mm, kalınlık: 4 mm) içinde 150 ml deiyonize su hazırlanmış ve cihaz % 20–100 genlik (amplitude) değerlerinde kesintisiz olarak 5 dakika süreyle çalıştırılmıştır. Sürenin sonunda oluşan sıcaklık farkından yararlanılarak sulu ortama verilen ses ötesi şiddet (güç) hesaplanmıştır (2.2). Elde edilen sonuçlardan genliğe (%) bağlı olarak güç (watt/cm²) eğrisi çizilmiştir (Şekil 2.7).

$$P = \frac{m.c.(T_s - T_i)}{A.t} \quad (2.2)$$

Burada;

P: Şiddet (watt/cm²)

T_i: Başlangıç ortam sıcaklığı (°C)

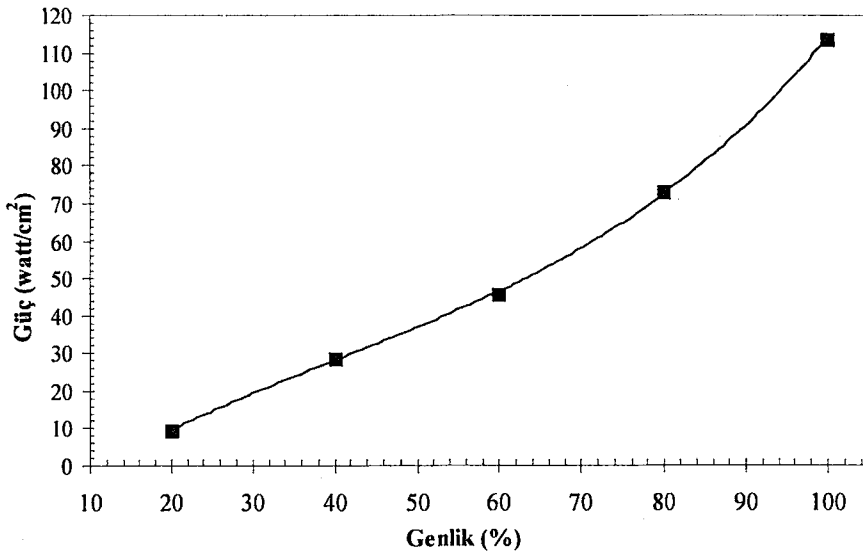
T_s: 5 dk. sonundaki ortam sıcaklığı (°C)

m: Suyun ağırlığı (gr)

c: Suyun ısı sığası (joule/gr°C)

t: Süre (sn)

A: Ses ötesi cihazın sonda ucu kesit alanı (cm²)



Şekil 2.7. Ses ötesi cihazın genliğe (%) bağlı hesaplanmış güç (watt/cm²) eğrisi

2.7.2. Ses Ötesi Dalgalarla Suda Hidrojen Peroksit Oluşumu

Ses ötesi dalgalarla suda hidrojen peroksit oluşumu farklı ses ötesi ve ortam koşullarında incelenmiştir. Tüm deneyler başlangıç hacmi 400 ml’de deiyonize suyla (\approx pH 7) yapılmıştır. Belirli sürelerde örnekler alınarak 30–60 dk boyunca suda oluşan hidrojen peroksit (mg/l) fotometrik yöntemle belirlenmiştir (Bölüm 2.8.2). Bu kapsamda ses ötesi gücün ($9\text{--}114 \text{ watt/cm}^2$), başlangıç hidrojen peroksit derişiminin ($0,5\text{--}1 \text{ mg/l}$), havanın, sıcaklığın ($25\text{--}80^\circ\text{C}$), pH’nın ($4\text{--}10,5$) hidrojen peroksit oluşumuna etkisi incelenmiştir (Tablo 2.4). Havanın peroksit oluşumuna etkisinin araştırıldığı deneyler; çözelti deneyin öncesinde havayla doyurularak veya çözeltiye sürekli hava verilerek yapılmıştır.

Tablo 2.4. Ses ötesi dalgalarla H_2O_2 oluşumunun incelendiği deneysel koşullar

Deney Adı	Deneysel Koşullar				
	Güç (watt/cm^2)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mg/l)	Sıcaklık ($^\circ\text{C}$)	pH ₀	Süre (dk.)
Gücün Etkisi	9–114	-	25 ± 1	6,6	60
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ Etkisi	114	0,5–1	25 ± 1	6,2	30
Havanın Etkisi	114	-	25 ± 1	6,7	30
Sıcaklığın Etkisi	46–114	-	25–80	6,7	30
pH’nın Etkisi	46–114	-	25 ± 1	4–10,5	30

2.7.3. Ses Ötesi Dalgalarla Siyanürün Bozundurulması

Bu aşamada ses ötesi etkinin serbest siyanürü bozundurulması araştırılmıştır. Deneyler 1 lt kapasiteli ceketli reaktörde sıcaklık kontrollü yapılmıştır. Deneylerde 200 ml siyanür çözeltisi (20 mg/l) kullanılmıştır. Gücün ($46\text{--}114 \text{ watt/cm}^2$) ve saf oksijenin etkisi araştırılmıştır. Saf oksijenin etkisinin incelendiği deneyde çözelti deney süresince oksijene doymun durumda tutulmuştur. Ayrıca CCl_4 ($8\text{--}24 \text{ gr/l}$) ve NaCl ($0,5\text{--}1 \text{ M}$)’ün siyanürün bozunması üzerindeki etkisi incelenmiştir. Deneylerde ortam pH’sı $10,5\text{--}11$ arasında kontrol edilmiştir. Belirli sürelerde örnekler alınıp ($2,5 \text{ ml}$) siyanür analizi yapılmıştır. Deneysel koşullar Tablo 2.5’de sunulmuştur.

Tablo 2.5. Ses ötesi dalgalarla siyanür bozundurma deneylerinde araştırılan parametreler.

Deney Adı	Deneysel Koşullar						
	[CN ⁻] ₀ (mg/l)	Güç (watt/cm ²)	[H ₂ O ₂] ₀ (mg/l)	[CCl ₄] ₀ (gr/l)	[NaCl] ₀ (M)	Sıcaklık (°C)	Süre (dk.)
Gücün Etkisi	20	46-114	-	-	-	25±2	120
CCl ₄ Etkisi	20	114	-	8-24	-	30±2	90
NaCl Etkisi	20	73	-	-	0,5-1	30±2	90

2.8. Analizler

2.8.1. Serbest Siyanür (CN⁻) Analizi

Serbest siyanür gümüş nitrat (AgNO₃) titrasyonu ile analiz edilmiştir. Bu yöntem serbest siyanür içeriği 1 mg/l'ten yüksek çözeltiler için güvenilir sonuçlar vermektedir. Yöntemin hassaslık sınırı ±0,1 mg/l CN⁻'dir. İndikatör olarak asetonla hazırlanmış % 0,02'lik p-dimetilaminobenzalrodanin kullanılmıştır. Deney çözeltisinden alınan örneğe AgNO₃ çözeltisi (0,001 M) ilave edildiğinde CN⁻ iyonları ile Ag⁺ iyonları Ag(CN)₂⁻ kompleksini oluşturmaktadır:



Ortamdaki siyanür tükendikten sonra Ag⁺ iyonları rodanin ile kompleks oluşturmaya başlar ve renk sarıdan pembeye döner. Renk dönüşümünün gerçekleştiği bu noktaya dönüm noktası denmektedir. Deneyler süresince belli zamanlarda alınan örnekler (5 ml) 50 ml'lik beherlere aktarıldıktan sonra rodanin çözeltisinden 10 damla ilave edilmiştir. Büretten AgNO₃ (0,001 M) çözeltisi yavaş yavaş ilave edilerek renk değişiminin gözlemlendiği andaki AgNO₃ hacmi belirlenmiştir. Siyanür derişimi (2.3) nolu bağıntı kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_{\text{CN}} = (306,3) \cdot \frac{C_{\text{AgNO}_3} \cdot V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{örnek}}} \quad (2.3)$$

Burada;

C_{CN^-} : Örneğin siyanür derişimi (mg/lit)

C_{AgNO_3} : Titrasyon işleminde kullanılan gümüş nitratin derişimi (gr/lit)

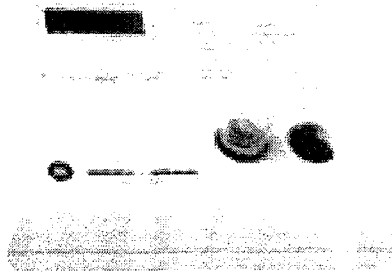
V_{AgNO_3} : Titrasyon için eklenen $AgNO_3$ hacmi (ml)

$V_{örnek}$: Siyanür tayini için çözeltiden alınan örnek hacmi (ml)

Bu yöntem serbest siyanür tayini için kullanılmasına rağmen bazı ZAA siyanür bileşikleri de ($Zn(CN)_4^{2-}$, $Cu(CN)_2^-$ vb.) titre edilebilmektedir. Bu nedenden dolayı eğer çözeltide ZAA siyanür bileşikleri bulunuyorsa serbest siyanür yerine “titre edilebilir veya toplam siyanür” belirlenmiş olur (Greenberg vd., 1985; TSE, 1988; Mudder vd., 2001).

2.8.2. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Analizi

Hidrojen peroksit analizleri fotometre (Palintest Photometer 5000) ile 490–520 nm dalga boylarında ve H_2O_2 (LR ve HR) tabletleri kullanılarak üretici firmanın önerdiği yõteme uygun olarak yapılmıştır. Peroksit derişimi belirlenmek istenen çözeltiden 10 ml örnek alınır ve örnek tüplerine aktarılır. Beklenen H_2O_2 derişimine bağılı olarak tablet (LR veya HR) ilave edilir. Renk oluşumu tamamlandıktan sonra belirtilen dalga boyunda “transmittance” değeri okunur. Okunan değerin H_2O_2 derişimi (mg/lit) karşılığı için kalibrasyon çizelgesi kullanılır. Ayrıntılı bilgi firmanın kullanma kılavuzunda mevcuttur (Palintest, 2005). Kullanılan fotometre cihazı Şekil 2.8’de gösterilmiştir.



Şekil 2.8. H_2O_2 analizi için kullanılan fotometre cihazı (Palintest Photometer 5000)

2.8.3. pH, Sıcaklık, Çözünmüş O₂ Derişimi ve Ortamın İndirgenme/Yükseltgenme Potansiyelinin (E) Ölçümü

pH, indirginme/yükseltgenme potansiyeli (E) ve sıcaklık (°C) ölçümünde AGB-2001 marka cihaz kullanılmıştır. pH probu deneylerden önce pH 4, 7 ve 10 tampon çözeltiler (Merck) kullanılarak kalibre edilmiştir. İndirginme/yükseltgenme potansiyelinin ölçümü ORP elektrodu (mV, referans elektrodu Ag/AgCl) ile yapılmıştır. Ses ötesi deneylerinde ve gerekli durumlarda sürekli sıcaklık ölçümü yapabilmek için metalik sıcaklık probu (0-90°C) kullanılmıştır. Deneylerde çözünmüş oksijen derişimi ([O₂]) ve ortam sıcaklığı (0-50°C) Lovibond Sensodirect Oxi2000 marka O₂ metre ve probu ile ölçülmüştür. Cihazın ölçüm hassaslığı [O₂] ± 0,2 mg/lt' dir.



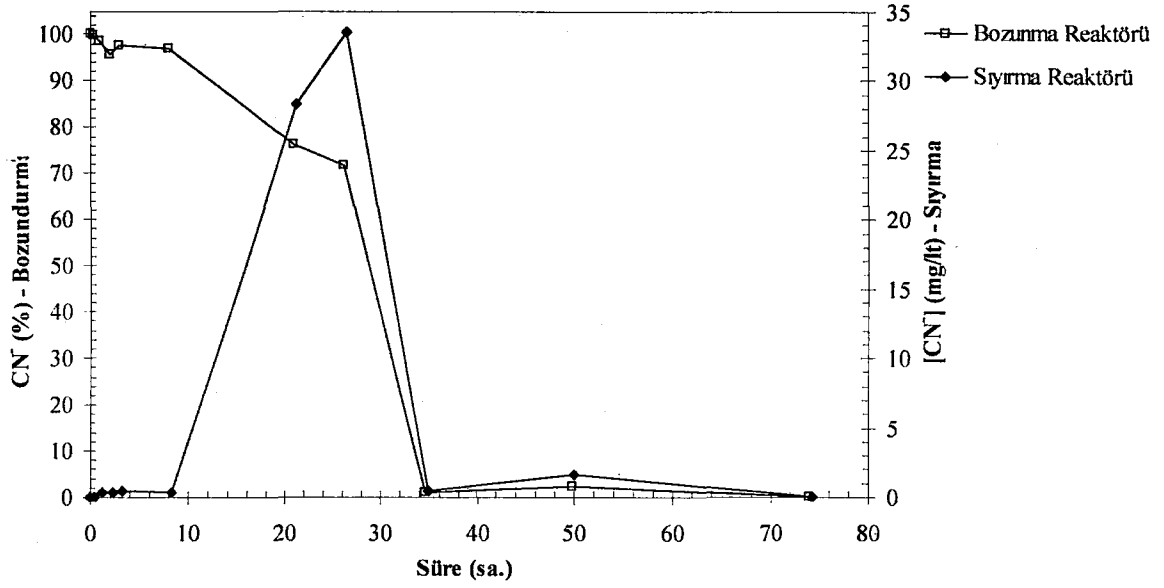
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Havayla Siyanür Bozundurma

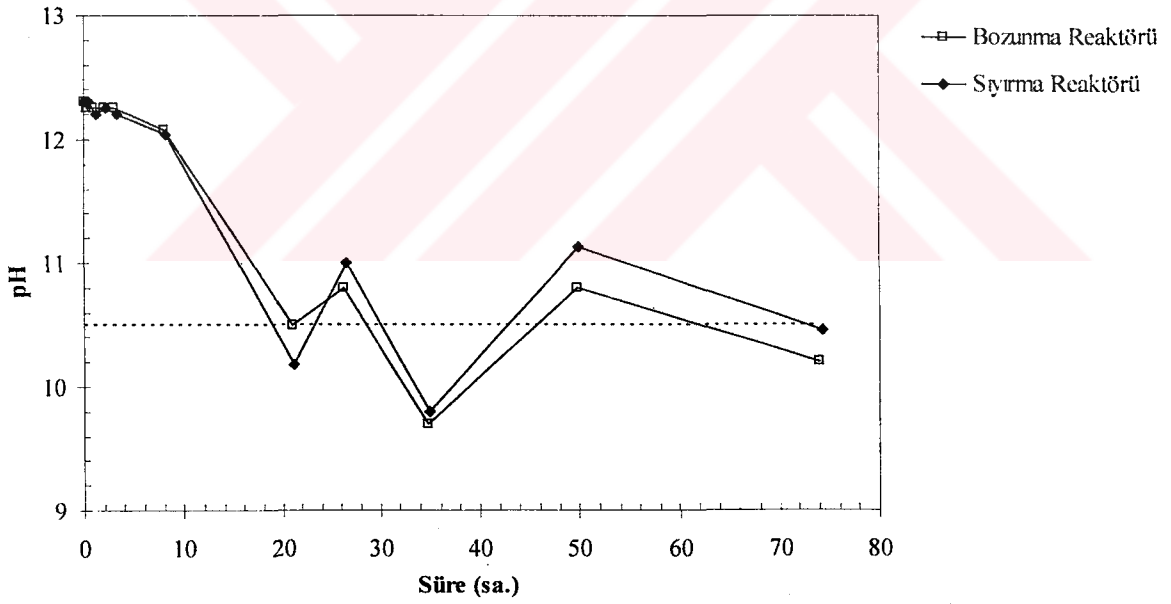
Şekil 3.1’de bozunma ve sıyırma reaktörlerindeki siyanür derişiminin zamana bağılı olarak değişimi görülmektedir. Bozunma reaktöründeki siyanür derişiminin (V_0 : 800 ml, $[CN^-]_0$: 100 mg/l) 27 saatlik sürenin sonunda 70 mg/l’t’e indiği belirlenmiştir (Şekil 3.1). Bu süreç içerisinde NaOH ilavesi ile \geq pH 10,5’da kontrol edilmiştir. Ancak 27. saatten sonraki 9 saatlik süre içerisinde pH düşmesine ($<$ pH 10,5) bağılı olarak siyanür çözeltisinin derişiminin 36 saat sonunda 70 mg/l’t’den $<$ 1 mg/l seviyesine indiği görülmüştür (Şekil 3.1, 3.2). Bu deneyler sırasında pH’nın sürekli olarak düşme eğiliminde olduğu gözlenmiştir. pH’daki bu düşmenin sebebi hava ile çözeltiye aktarılan karbon dioksit gazı (CO_2) ile açıklanabilir (3.1). Ortaya çıkan H^+ iyonları ortamın asidikleşmesine (3.2) ve çözeltide bulunan CN^- iyonları ile birleşerek HCN (g) oluşmasına sebep olmaktadır (3.3) (Kuss ve Schneider, 2004).



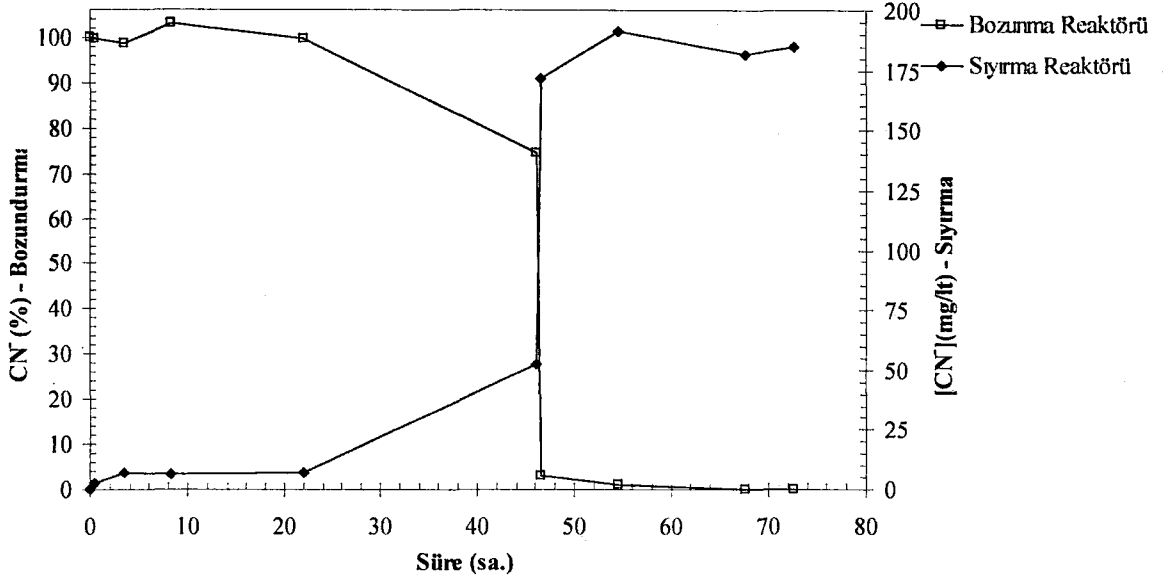
İlk 27 saatlik zaman dilimi içinde siyanür çözeltisinin derişimindeki düşüşe bağılı olarak sıyırma reaktöründeki NaOH çözeltisinin (V_0 : 400 ml) siyanür derişiminin 34 mg/l’t’e çıktığı bulunmuştur. Bu sonuç bozunma reaktöründe yukarıda belirtilen tepkimelerin (3.1–3.3) meydana geldiğinin kanıtıdır. Sıyırma reaktöründeki NaOH çözeltisinin ($>$ pH₀ 12) pH’sı 27 saatten itibaren izlenemediği için deney süresi (74 saat) sonunda başlangıçtaki siyanürün ($[CN^-]_0$: 100 mg/l) ne kadarının HCN (g) olarak buharlaşarak ve ne kadarının havayla bozundurulularak uzaklaştırıldığı tespit edilememiştir. Sonuçlar göz önüne alındığında serbest siyanürün, HCN (g) olarak buharlaşma sürecinin havayla bozunmasından daha hızlı olduğu söylenebilir.



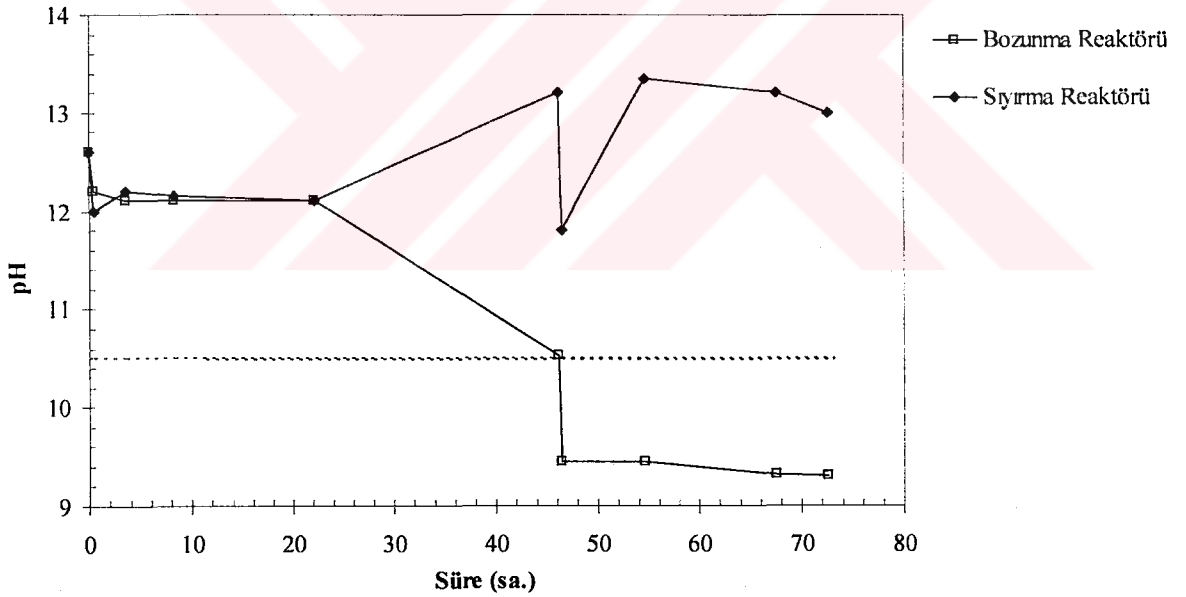
Şekil 3.1. pH denetimli deneyde siyanürün derişiminin değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., Sıcaklık: $16 \pm 1^\circ C$)



Şekil 3.2. pH denetimli deneyde pH'nın değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., Sıcaklık: $16 \pm 1^\circ C$)



Şekil 3.3. pH denetimsiz deneyde siyanürün derişiminin değişimi ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., Sıcaklık:16±1°C)



Şekil 3.4. pH denetimsiz deneyde pH'nın değişimi ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., Sıcaklık:16±1°C)

Şekil 3.3'den görüldüğü gibi siyanür çözeltilisinin pH'sının denetimsiz olduğu deneylerde siyanür derişiminin ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt) 46 saat sonunda 76 mg/lt'ye indiği bulunmuştur. Bu süreden itibaren gerçekteşen ani pH düşmesi (<10,5–9,5) sonucunda siyanür derişimi 30 dakika içinde 76 mg/lt'den 3 mg/lt seviyesine düşmüştür (Şekil 3.4).

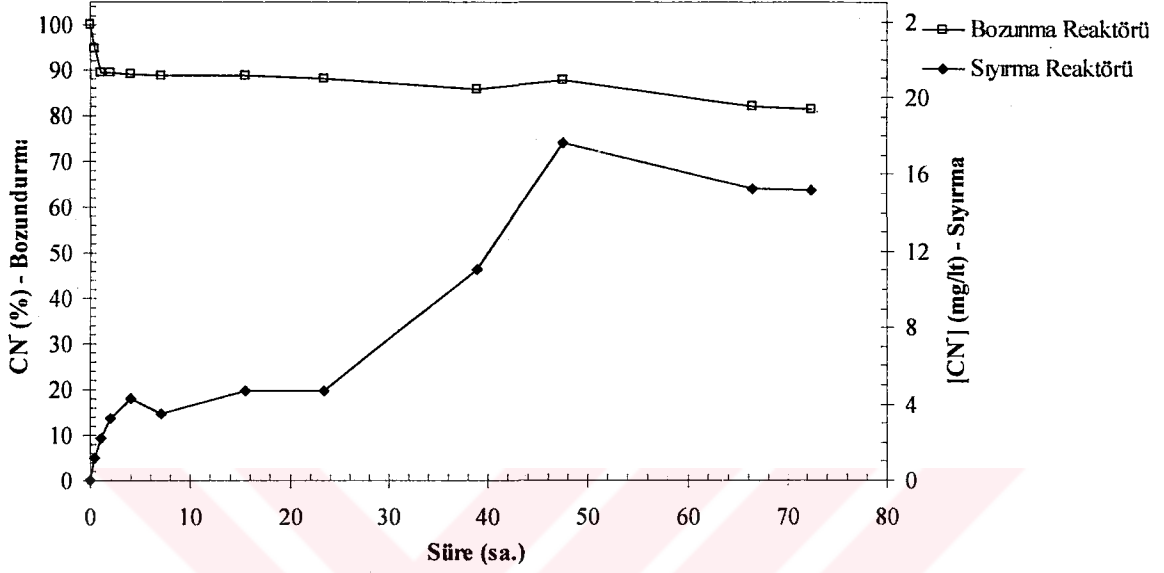
Bu 30 dakika süre içinde sıyırma reaktöründe bulunan NaOH çözeltisinin siyanür derişiminin 52 mg/lt'den 172 mg/lt'ye ulaştığı bulunmuştur. Deney süresi (73 saat) sonunda bozundurma reaktöründeki siyanürün tamamının sıyırma reaktöründe absorplandığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar göz önüne alındığında siyanürün buharlaşma yoluyla HCN (g) olarak uzaklaştırma hızının havayla bozundurma hızından çok daha yüksek olduğu açıkça gözükmektedir.

Buharlaşmanın temel sebebi havadaki CO₂'nin çözeltiliye absorpsiyonuyla pH'nın düşmesiyle açıklanmaktadır. Bu çalışmada elde edilen bulgulara paralel olarak, Kanada'da bulunan Atık Su Araştırma Merkezi (Wastewater Technology Centre, WTC) tarafından atık maden suları üzerinde yapılan bir çalışmada siyanür derişimindeki azalmanın temel sebeplerinden birinin havadaki CO₂'nin çözeltiliye absorpsiyonu sonucu pH'nın düşmesi ve HCN (g) buharlaşması olduğu ortaya konmuştur (Canbazoğlu, 1995). Ayrıca Tanrıverdi vd. (1999) ve Gönen vd. (1996) yaptıkları çalışmalarda pH düşüşüne bağlı olarak ortamdaki serbest siyanürün zamana bağlı olarak azaldığını belirtmişlerdir. Bu çalışmada (Şekil 3.3) pH'nın siyanürün uzaklaştırılmasındaki etkisi ortama verilen hava yardımıyla incelenmiştir. Varılan sonuçlar serbest siyanürün uzaklaştırılmasında havadaki CO₂'nin absorpsiyonuyla pH'nın düşmesi ve siyanürün HCN (g) olarak buharlaşma süreçlerinin havayla bozundurma sürecinden çok daha etkin ve hızlı olduğunu göstermektedir.

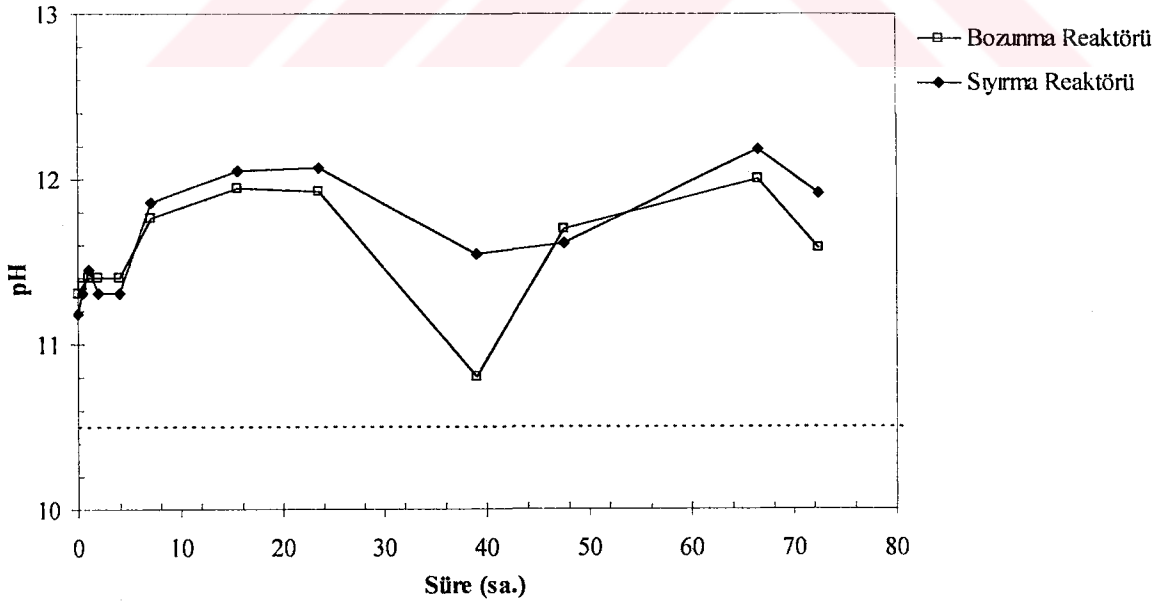
pH denetimli koşullarda katalizörün bozunmaya etkisinin araştırıldığı deneyde 72,5 saat sonunda siyanür çözeltisinin derişiminin 84 mg/lt'ye düştüğü ve sıyırma reaktöründe absorplanmış siyanürün derişiminin 15 mg/lt'ye ulaştığı bulunmuştur (Şekil 3.5). Yapılan hesaplamalarda ortamda bulunan başlangıç siyanür miktarının (80 mg CN⁻) %8,5'unun (6,8 mg) bozunma, %7,5'unun (6 mg) HCN (g) olarak uzaklaştırıldığı bulunmuştur. Deney boyunca siyanür ve sıyırma reaktöründeki NaOH çözeltisinin pH'ları sırayla >10,8 ve >11 değerlerinde kontrol edilmiştir (Şekil 3.6). pH denetimli (katalizörsüz) yapılan deneyde ilk 8 saat sonunda siyanür derişiminde %3'lük bir azalma olmuşken, bu deneyde aynı süre içinde %12'lik bir azalma gerçekleştiği bulunmuştur (Şekil 3.1). Aradaki bu fark eklenen bakır sülfatın katalitik etkisiyle ve/veya oluşan bakır siyanür bileşikleriyle açıklanabilir. Bu deneylerden elde edilen sonuçlar pH denetimli (katalizörsüz) ve pH denetimsiz deneylerindeki verilerle karşılaştırıldığında şu sonuçlara varılabilir:

- Ortam pH'sı siyanürün uzaklaştırılmasında önemli bir rol oynamaktadır.
- Bozunma hızı ve etkinliği katalizör ilavesiyle arttırılabilir.

- Serbest siyanür derişimindeki azalmanın temel sebeplerinden birisi havadaki CO₂'nin çözeltiliye absorpsiyonu sonucu pH'nın düşmesi ve buna bağlı olarak meydana gelen HCN (g) oluşumudur.



Şekil 3.5. Katalizörün havayla siyanür bozundurulmasına etkisi ([CN⁻]₀: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., [CuSO₄]₀: 20 mg/lt, >pH 10,5)

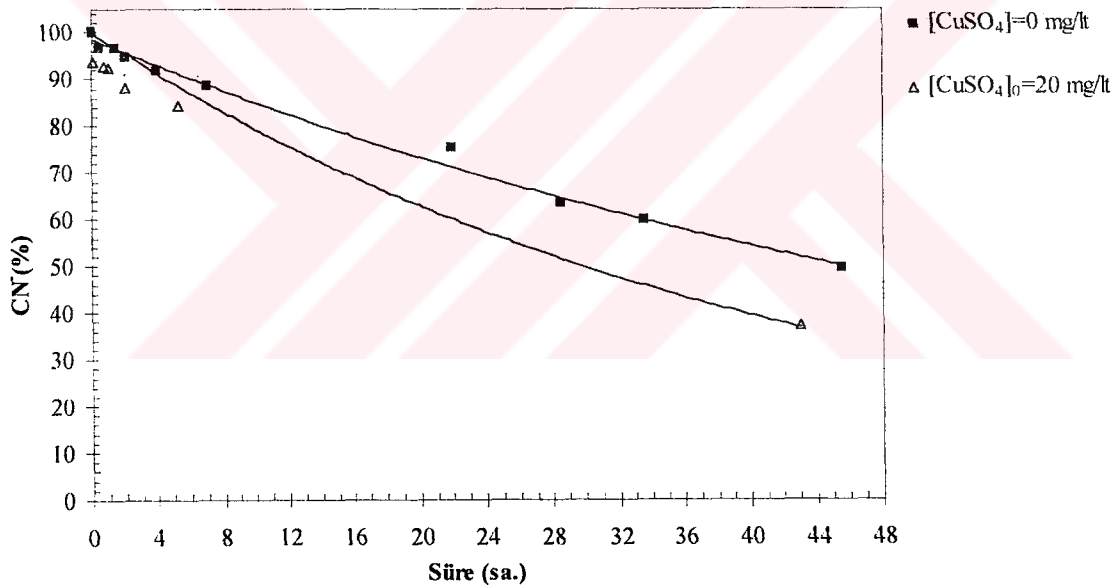


Şekil 3.6. Katalizörün havayla siyanür bozundurulmasına etkisinin incelendiği deneyde pH'nın değişimi ([CN⁻]₀: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., [CuSO₄]₀: 20 mg/lt, >pH 10,5)

3.2. Oksijenle Siyanür Bozundurma

Saf oksijenle siyanür bozunmasının incelendiği bu deneylerde 45,5 saat sonunda siyanürün % 50'sinin uzaklaştırıldığı belirlenmiştir. Katalizörün saf oksijenle bozunmadaki rolünün araştırıldığı deneylerde ise deney süresi (43 saat) sonundaki siyanür derişiminin %63 azalmayla 37 mg/lit seviyesine düştüğü bulunmuştur (Şekil 3.7).

Bu deneylerdeki ilk 8 saat sonundaki siyanür derişimindeki azalma (%), havayla siyanür bozunmasının incelendiği pH denetimli (katalizörsüz ve katalizörlü) deneylerindeki bulgularla karşılaştırıldığında saf oksijenle siyanür bozunmasının (katalizörsüz veya katalizörlü) daha etkin ve hızlı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır (Şekil 3.1, 3.5; Tablo 3.1). Sonuçlardan görüldüğü gibi ortamdaki çözülmüş oksijen derişiminin yüksek ($[O_2]:6,5-22$ mg/lit) olması siyanür bozunma hızını önemli oranda arttırmaktadır.



Şekil 3.7. Oksijenin katalizörlü/katalizörsüz ortamda siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0: 100$ mg/lit, $O_2: 0,27$ lt/dk., $[O_2]: 6,5-22$ mg/lit, pH 11,2, Sıcaklık: $19 \pm 1^\circ C$)

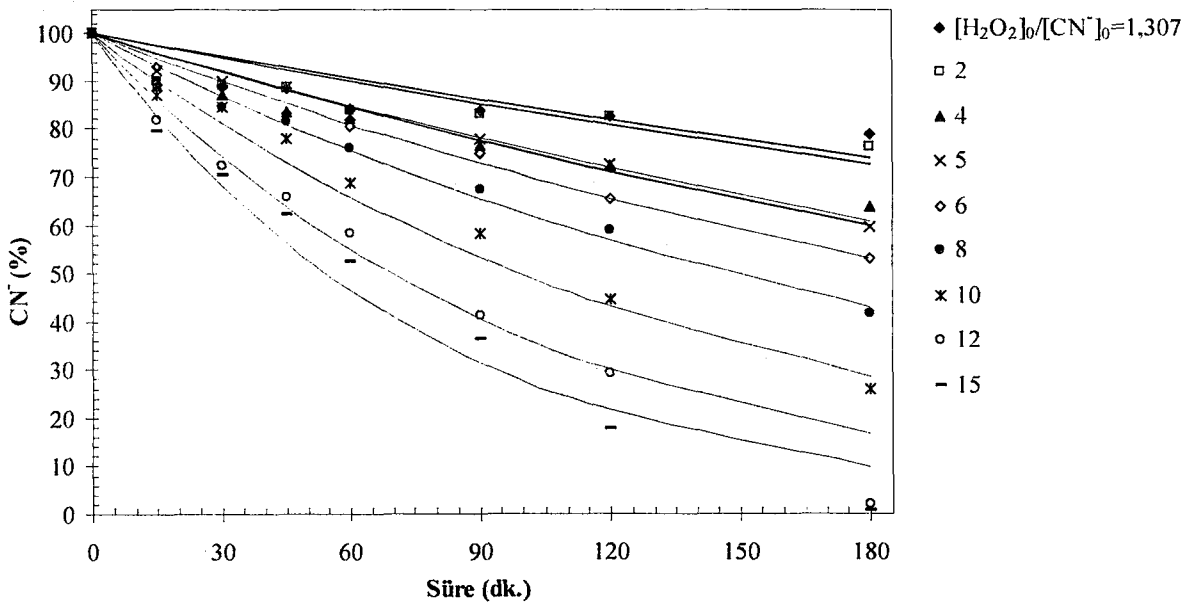
Tablo 3.1. Havayla ve oksijenle siyanür bozundurulmasının karşılaştırılması

Deney Adı	8 saat sonundaki siyanür azalması (%)
Havayla bozundurma (pH denetimli)	3
Havayla bozundurma (pH denetimli) [CuSO ₄] ₀ : 20 mg/lit	12
Oksijenle bozundurma	13
Oksijenle bozundurma [CuSO ₄] ₀ : 20 mg/lit	18

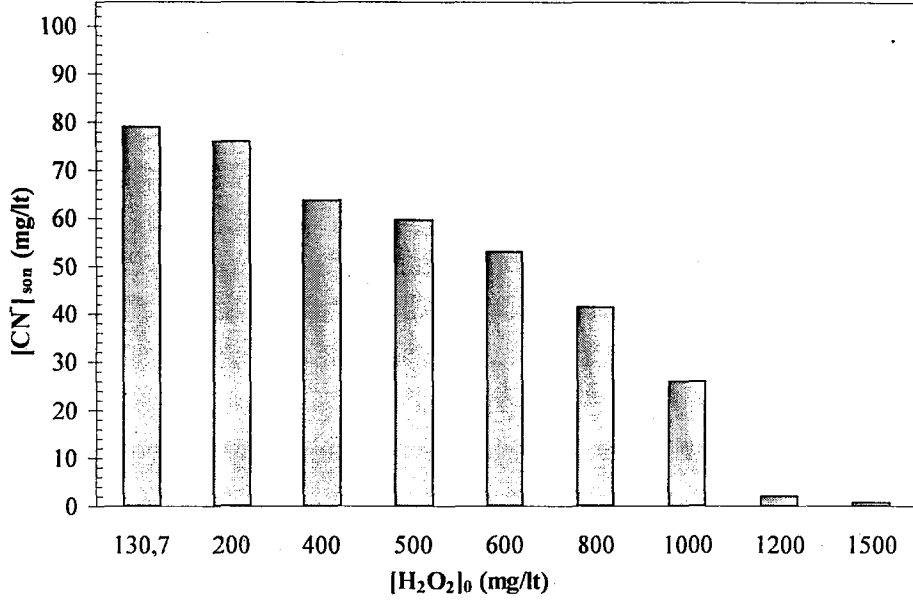
3.3. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) ile Siyanürün Bozundurulması

3.3.1. Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

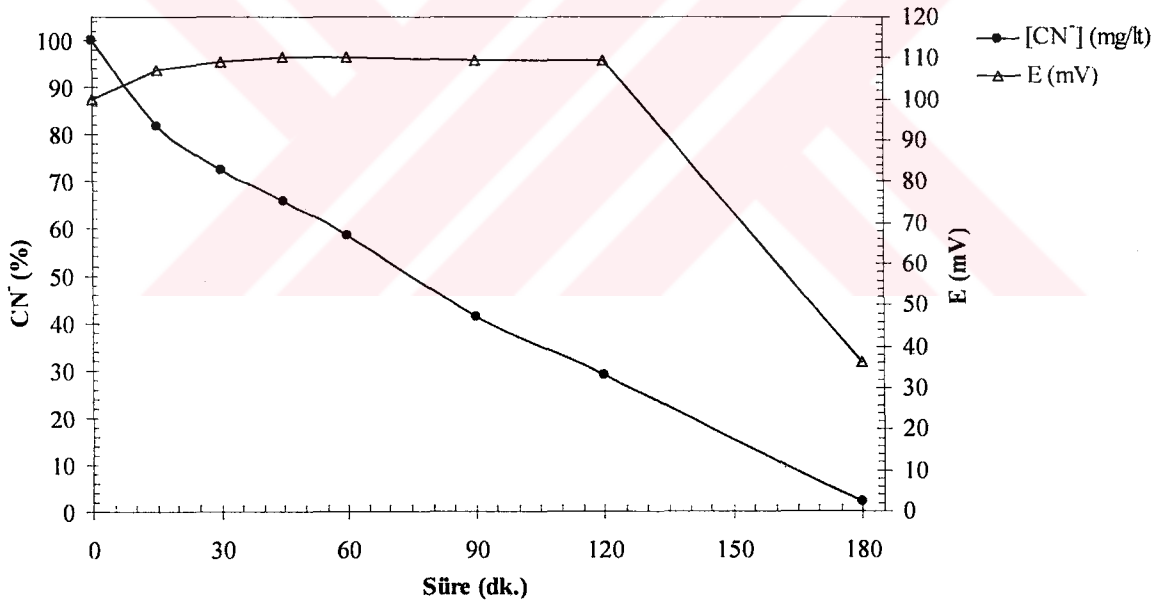
Hidrojen peroksit derişiminin ($[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 1,307–15, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt) serbest siyanürün bozundurulmasına etkisi Şekil 3.8’de görülmektedir. Başlangıç H₂O₂ derişiminin artmasıyla serbest siyanürün bozunma hızı önemli oranda artmaktadır. Stokiyometrik oranda yapılan deneylerde ($[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 1,307) 180 dk. sonunda siyanür derişimi 76,3 mg/lt’ye düşmüştür (Şekil 3.9). $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranının 15’e çıkarıldığında aynı sürede siyanürün %98’i uzaklaştırılmıştır. Pratikte H₂O₂ ile siyanür bozundurmada en uygun oran 2–8 arasındadır (Botz ve Mudder, 2001). En son yapılan çalışmada Kitis vd. (2005a) H₂O₂ derişiminin artmasıyla ZAA siyanürün bozunma hızının arttığını bulmuşlardır. Ayrıca katalizör eklendiği durumda siyanür derişiminin 2 saat içinde <1 mg/lt’ye düşmesi için $[H_2O_2]_0/[CN^-]_{ZAA} \approx 1$ oranının yeterli olduğunu gözlemlemişlerdir. Söz konusu çalışmada (Kitis vd., 2005a) ZAA siyanürü uzaklaştırmak için gerekli $[H_2O_2]_0/[CN^-]_{ZAA}$ oranının düşük olması, çalışmalarında kullandıkları atık sulardaki siyanürün önemli oranda metal siyanür bileşikleri halinde bulunmasından ve bu atık suların yüksek metal iyonu derişiminden kaynaklanabilir. Bu çalışmada da ZAA siyanür içeren çözeltiler için benzer sonuçlar elde edilmiştir (Bölüm 3.3.8).



Şekil 3.8. Başlangıç H₂O₂ derişiminin siyanürün bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: 13±2°C)



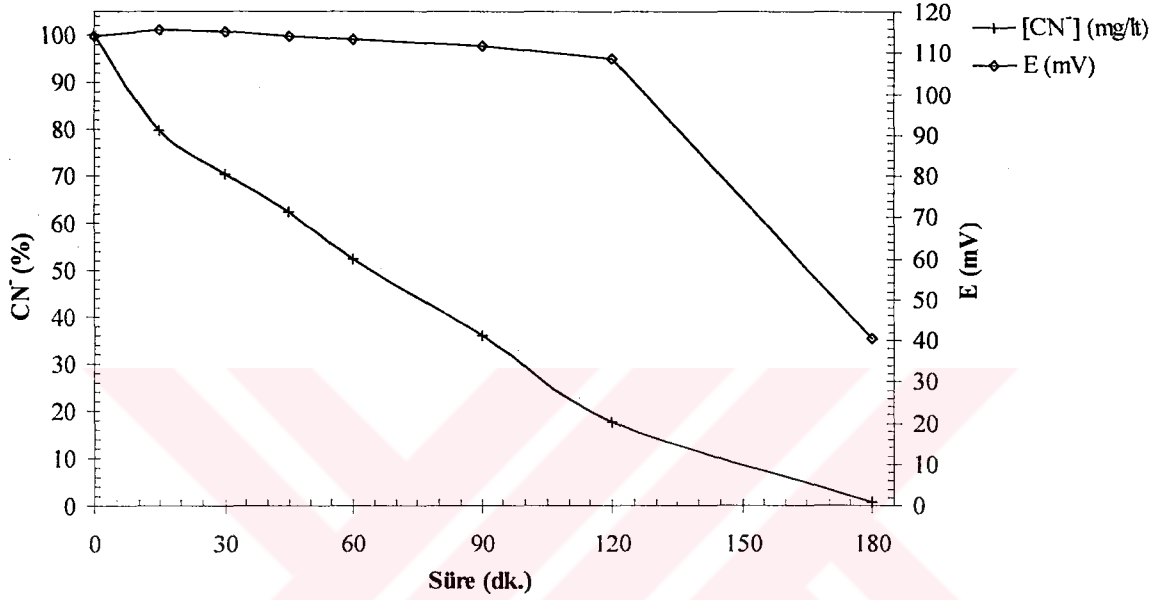
Şekil 3.9. H₂O₂ derişimine bağlı olarak 180 dk. sonundaki siyanür derişimi ([CN⁻]₀: 100 mg/Lt, [CuSO₄]₀: 20 mg/Lt, pH:10,5–11, Sıcaklık: 13±2°C)



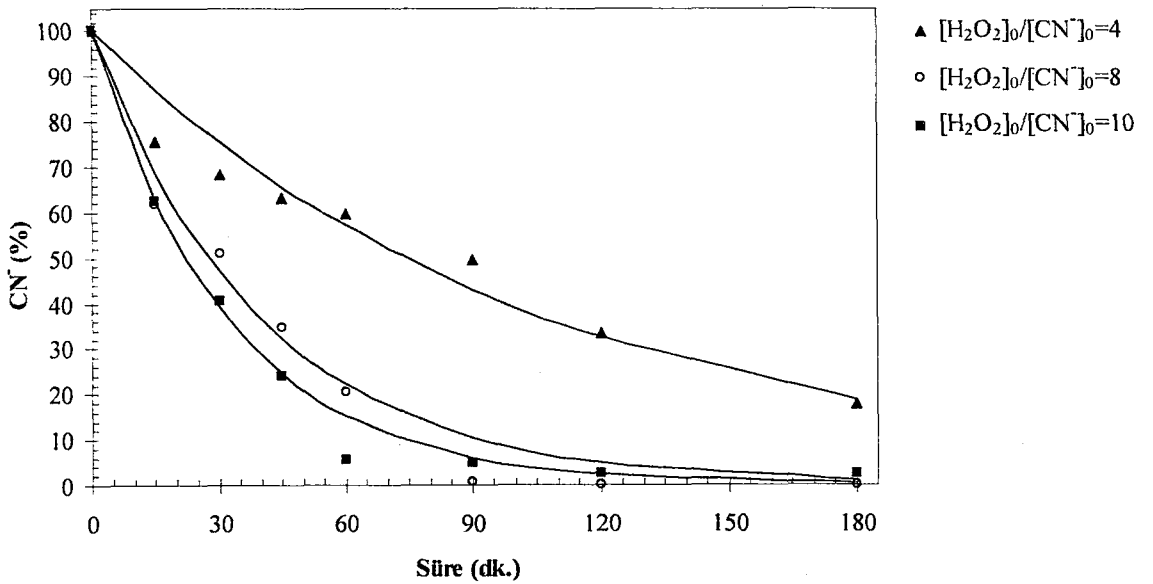
Şekil 3.10. [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 12 için siyanür derişimi ve E değişimleri ([CN⁻]₀: 100 mg/Lt, [CuSO₄]₀: 20 mg/Lt, pH:10,5–11, Sıcaklık: 13±2°C)

[H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 12 ve 15'te yapılan testlerde ortamdaki serbest siyanür derişimi belli bir değerin altına düştüğünde ortamın indirgenme yükseltgenme (redoks) potansiyelinde hızlı bir azalma ve çözelti renginde ani bir değişim (sarı) ile birlikte çökelek oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.10 ve 3.11). Deney bitiminde çökelekler ayrılmış ve HCl ile

çözündürüldükten sonra yapılan analizde çökeleklerin bakır içerdiği saptanmıştır. Botz ve Mudder (2001) ve Mudder vd. (2001) çözeltide bulunan bakır, nikel vb. metallerin ortamdaki siyanür derişimi azaldığında metal hidroksitler halinde çöktüğünü bildirmişlerdir. Bu çalışmada, bakır içerdiği belirlenen çökelekler bakır hidroksit bileşikleri olabilir.

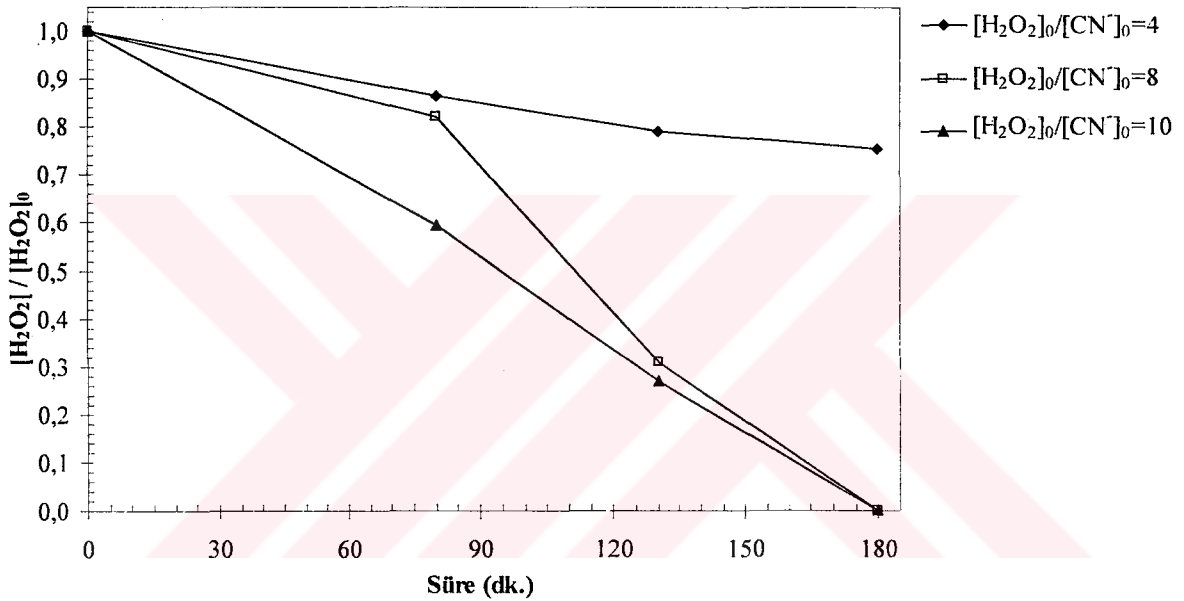


Şekil 3.11. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 15 için siyanür derişimi ve E değışimleri. ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH:10,5-11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$)



Şekil 3.12. Başlangıç H_2O_2 derişiminin siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: $20^\circ C$)

Şekil 3.12’de başlangıç H_2O_2 derişiminin siyanür bozunmasına etkisinin yüksek sıcaklıkta ($20^\circ C$) incelendiği deneylere ait sonuçlar sunulmuştur. Daha düşük sıcaklık ve katalizör derişiminde elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında (Şekil 3.8) siyanürün daha hızlı bozunduğu gözlemlenmiştir (Şekil 3.12). Örneğin $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8’de $20^\circ C$ ’de ($[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt) yapılan deneylerde (Şekil 3.12) 90 dk. sonunda siyanürün hemen hemen tamamı bozundurulmuş iken aynı süreçte $13^\circ C$ ’de ($[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt) sadece %32’si bozundurulmuştur. Deneyler sırasında belirli sürelerde örnekler alınarak ortamdaki H_2O_2 derişimi de izlenmiştir (Şekil 3.13).

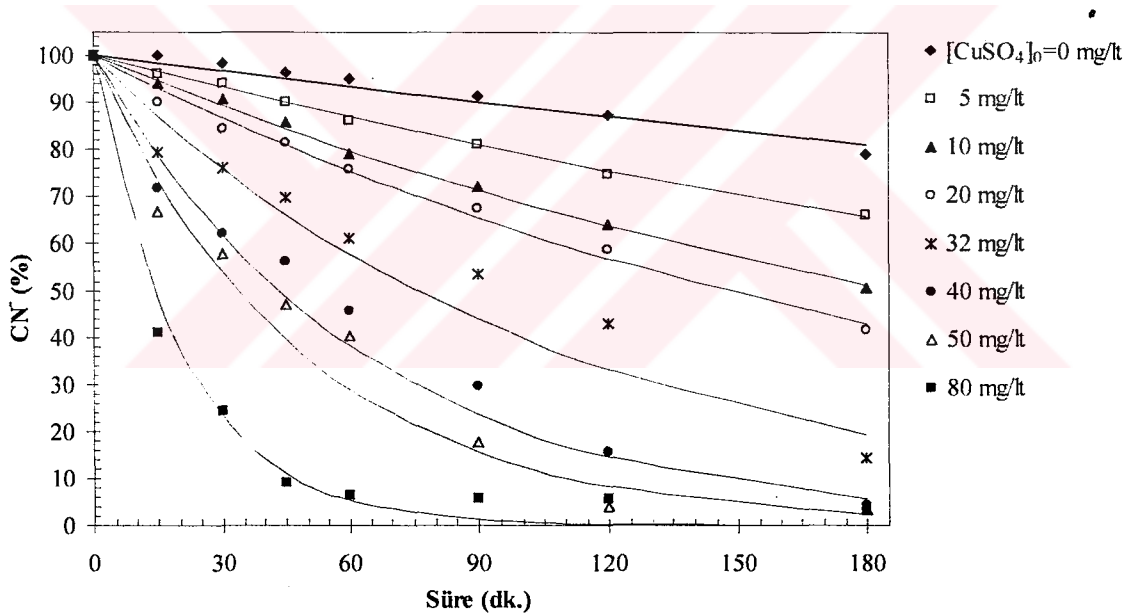


Şekil 3.13. Farklı $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranlarında H_2O_2 derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $20^\circ C$)

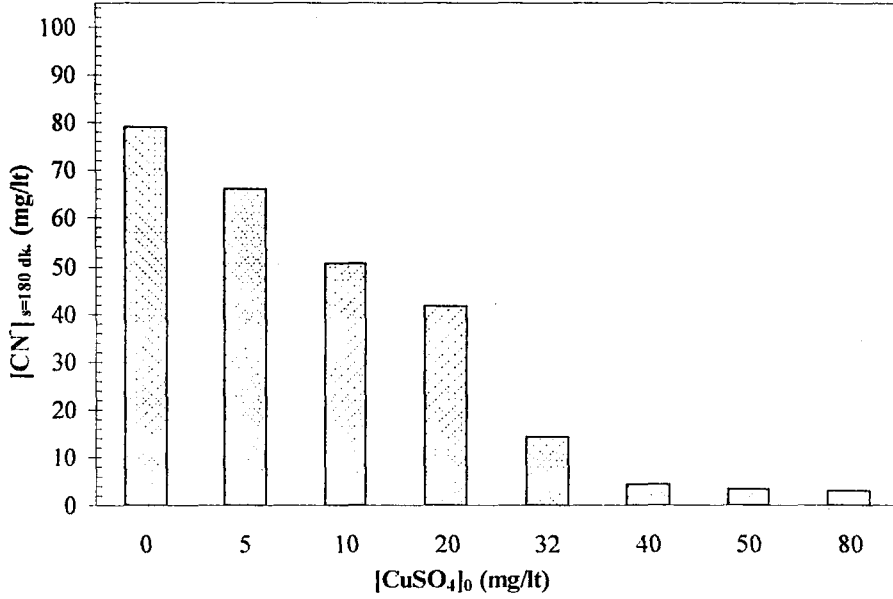
$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 4, 8 ve 10 oranlarında yapılan deneylerde deney süresi (180 dk.) sonunda ortamdaki H_2O_2 derişimi sırasıyla 302, 1 ve 1,5 mg/lt olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre siyanür bozunma hızı ve H_2O_2 tüketimi göz önüne alındığında en uygun $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranı 8 olarak alınabilir. Bununla beraber en uygun $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranının sıcaklığa ve katalizör derişimine bağlı olduğu ileri sürülebilir. Bu sebeplerden dolayı sıcaklık (Bölüm 3.3.5) ve katalizör derişiminin (Bölüm 3.3.2) siyanürün bozunmasına etkisi detaylıca araştırılmıştır.

3.3.2. Katalizör Derişiminin Etkisi

Hidrojen peroksitle siyanür bozunmasında tepkime hızını arttırmak için genellikle katalizör olarak geçiş metalleri (bakır, çinko vb.) kullanılmaktadır. Kuprik bakır iyonları (Cu^{2+}) bakır sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) olarak ilave edilmektedir (Mudder vd., 2001; Akcil, 2003). Lee vd. (2004) ve Kitis vd. (2005a) yaptıkları çalışmalarda kuprik bakır iyonlarının (Cu^{2+}) hidrojen peroksitle siyanür bozunmasında tepkime hızına olumlu etkisi olduğunu bulmuşlardır. Şekil 3.14'de bakır sülfat derişiminin artmasıyla siyanür bozunma hızının 2–48 arttığı açıkça görülmektedir. CuSO_4 derişimi 40 mg/lt'ye ayarlandığında 180 dk. sonundaki siyanür derişiminin <5 mg/lt'ye düştüğü bulunmuştur (Şekil 3.15). Bununla beraber CuSO_4 derişimi 80 mg/lt'ye artırıldığında siyanür bozunma hızının önemli ölçüde arttığı ve >45 dk.'da siyanürün >%90'ının uzaklaştırıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.14).



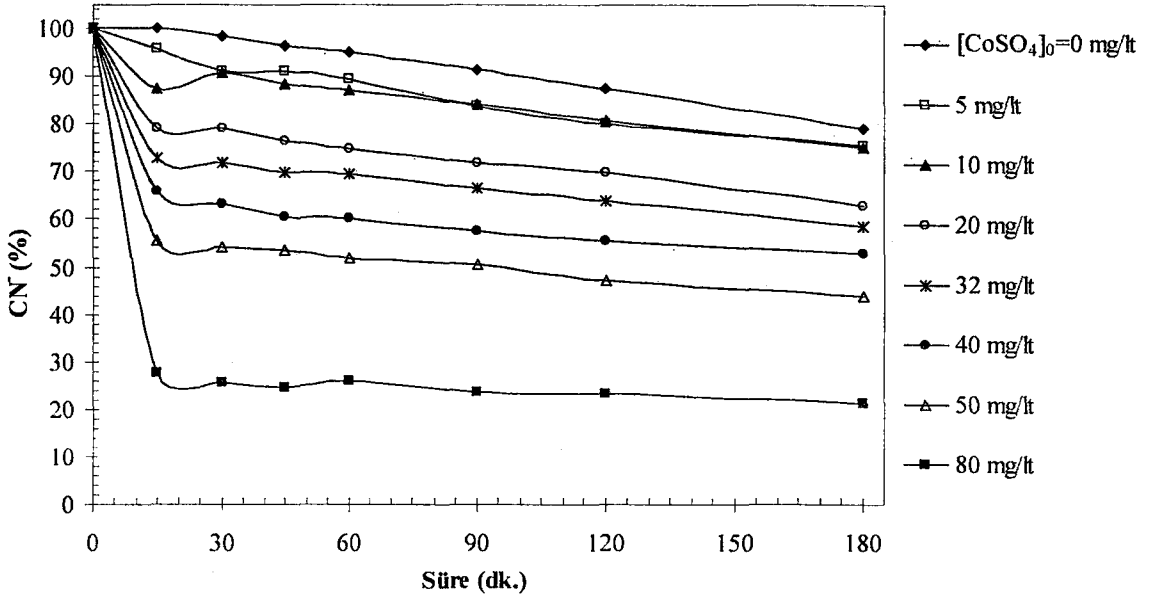
Şekil 3.14. CuSO_4 derişiminin siyanür bozunmasına etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}]_0$: 8, $[\text{CN}]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $13 \pm 2^\circ\text{C}$)



Şekil 3.15. CuSO₄ derişimine bağlı olarak 180 dk. sonundaki siyanür derişimi ([CN⁻]₀: 100 mg/l, [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8, pH 10,5–11, Sıcaklık: 13±2°C)

3.3.3. Katalizör Tipinin Etkisi

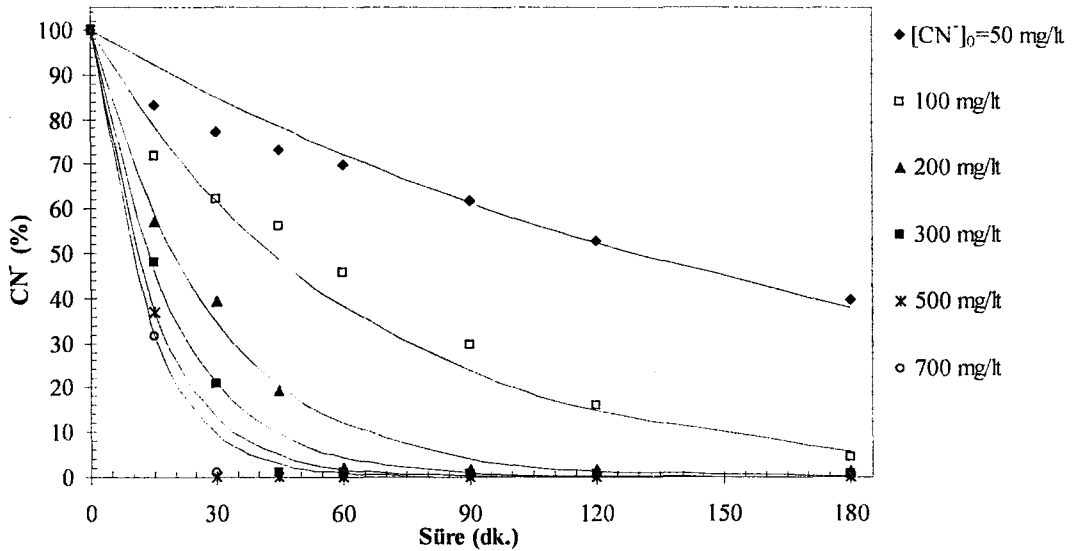
Hidrojen peroksitle siyanür bozundurmada genellikle bakır (Cu²⁺) tercih edilmesine rağmen demir, manganez, vanadyum, tungsten, gümüş vb. metallerde kullanılabilir (Mudder vd., 2001; US Peroxide, 2004a). Bu deneylerde kobalt iyonlarının (Co²⁺) siyanürün bozunmasına olan katalitik etkisi incelenmiştir. Şekil 3.16'da sunulan farklı kobalt sülfat derişimlerinde elde edilen siyanür bozunma eğrileri incelendiğinde ilk 20 dakikadan itibaren bozunmanın yavaşladığı veya durduğu görülmüştür. Bu durum ortamdaki kobalt siyanür bileşiklerinin oluşumuyla açıklanabilir. Duraylılığı yüksek olan kobalt siyanür bileşikleri muhtemelen hidrojen peroksitle bozunmamaktadır. Yapılan hesaplamalarda kobalt ve siyanürün büyük ölçüde Co(CN)₆⁻⁴ olarak bileşik oluşturduğu belirlenmiştir. CoSO₄ derişimi 80 mg/l iken deney sonunda serbest siyanür derişimi 21 mg/l olarak bulunmuştur. Bu verilere dayanarak kobalt iyonlarının katalitik etkisinin sınırlı olduğu ve bakırın daha uygun bir katalizör olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.



Şekil 3.16. CoSO₄ derişiminin siyanür bozunmasına etkisi ([CN⁻]₀: 100 mg/lt, [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8, pH 10,5–11, Sıcaklık: 13±2°C)

3.3.4. Başlangıç Siyanür Derişiminin Etkisi

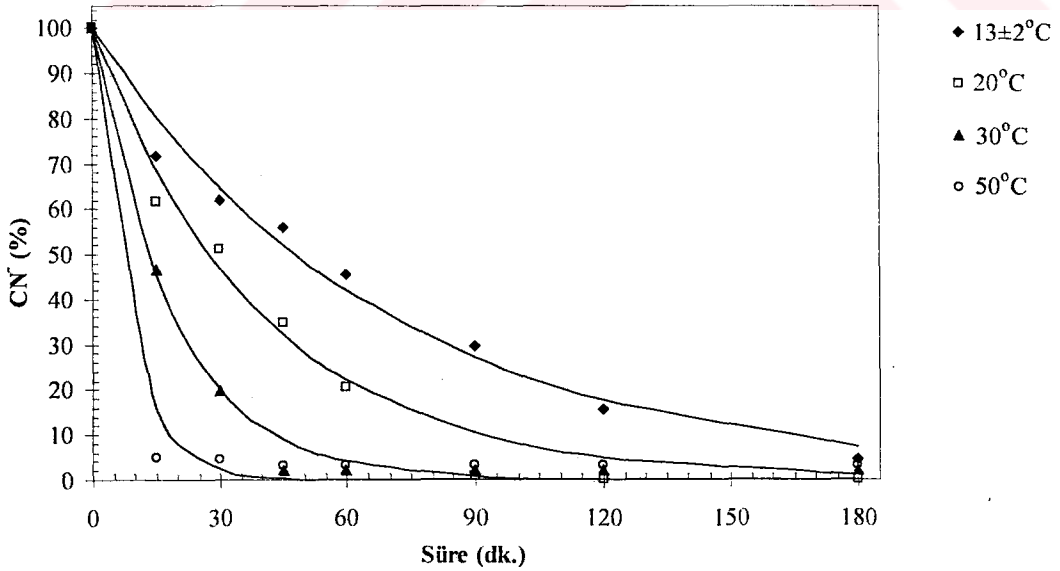
Şekil 3.18’da görüldüğü gibi [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8 ve [H₂O₂]₀/[CuSO₄]₀: 20 oranları sabit tutulduğu durumda başlangıç siyanür derişiminin artmasıyla bozunma hızının önemli ölçüde arttığı bulunmuştur. Başlangıçta 200–500 mg/lt CN⁻ içeren çözeltilerdeki siyanür derişiminin ilk 30–60 dk’da <1 mg/lt’ye indiği görülmüştür.



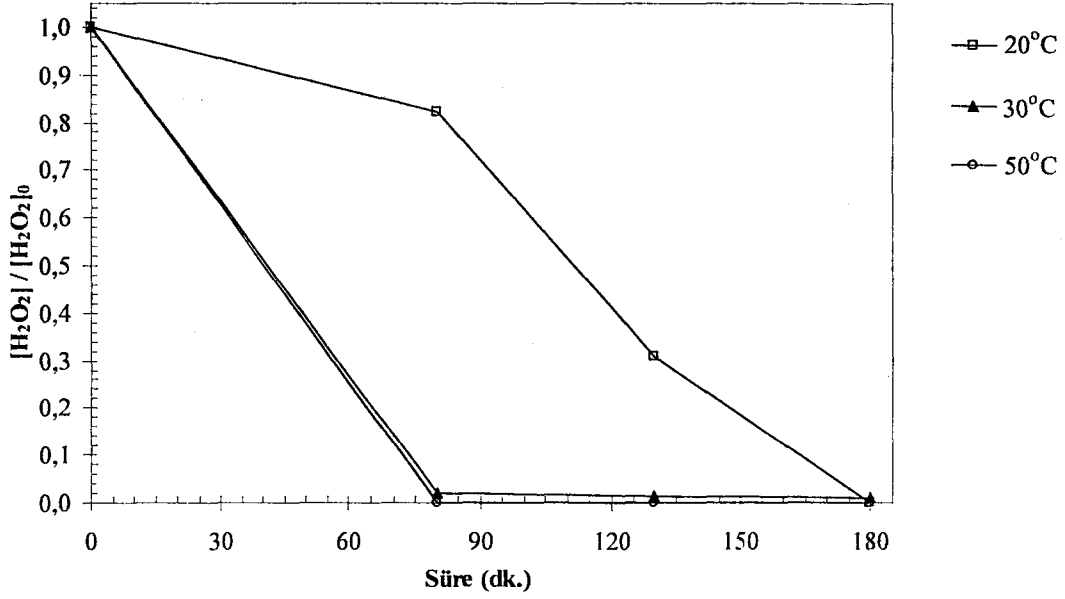
Şekil 3.17. Başlangıç siyanür derişiminin siyanür bozunmasına etkisi [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8, [H₂O₂]₀/[CuSO₄]₀: 20, pH 10.5–11, Sıcaklık: 15±1°C)

3.3.5. Sıcaklığın Etkisi

Genellikle sıcaklığın artmasının tepkime hızının artışına sebep olduğu bilinmektedir. Kitis vd. (2005b) sıcaklığın artmasıyla siyanürün bozunma hızının arttığını belirtmişlerdir. Buna rağmen son yapılan çalışmada Kitis vd. (2005a) sıcaklığın H_2O_2 ile siyanür bozunmasında önemli bir etkisinin olmadığını ileri sürmüşlerdir. Lee vd. (2004) sıcaklığın artmasıyla bozunma hızının azaldığını bildirmişlerdir ($E_a = -13,81$ kJ/mol). Şekil 3.18'den açıkça görüldüğü gibi sıcaklığın artmasıyla siyanür bozunma hızı önemli ölçüde artmaktadır. Sıcaklığın $20^\circ C$ 'de kontrol edildiği deneylerde siyanür derişiminin 90 dk. sonunda <1 mg/l't'ye düştüğü bulunmuştur. Daha yüksek sıcaklıklarda örneğin $50^\circ C$ 'de siyanür derişiminin <5 mg/l't'ye 15 dk. içinde ulaştığı görülmektedir. Şekil 3.19'de 20, 30 ve $50^\circ C$ 'de yapılan deneylerdeki H_2O_2 derişiminin değişimi sunulmuştur. $20^\circ C$ 'de 80 dk.'da H_2O_2 derişiminde %18'lik bir azalma kaydedilirken aynı süreçte $30^\circ C$ ve $50^\circ C$ 'de H_2O_2 'nin tamamı tüketilmiştir. Bu sonuçlar siyanür bozunma hızının sıcaklıkla arttığını ancak aynı zamanda H_2O_2 tüketiminin de artış gösterdiğini ortaya koymaktadır. Bölüm 3.4.4'de sıcaklığın H_2O_2 bozunmasına/sarfiyatına etkisi incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar (Şekil 3.18, 3.19) değerlendirildiğinde siyanür bozunması ve H_2O_2 tüketimleri göz önüne alındığında siyanür bozunması için en uygun sıcaklığın $20^\circ C$ olduğu söylenebilir.



Şekil 3.18. Sıcaklığın siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/l't, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/l't, pH 10,5–11)



Şekil 3.19. Sıcaklığın siyanür bozunmasına etkisini incelendiği deneylerde H_2O_2 derişiminin değışimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt. pH 10,5–11)

Birinci dereceden bozunma hızı (k_1) her bir sıcaklık için belirlenmiş ve aktivasyon enerjisi Arrhenius Denklemi (3.4) diye bilinen bir eşitlik yardımıyla hesaplanmıştır. Bu denklemin her iki tarafının logaritması alındıktan sonra denklem $y=ax+b$ formuna alınır (3.5).

$$k_1 = A \cdot e^{-E_a/R \cdot T} \quad (3.4)$$

k_1 : Birinci dereceden tepkime hızı sabiti (dk^{-1})

T: Sıcaklık ($^{\circ}K$)

R: İdeal gaz sabiti (8,3144 J/ $^{\circ}K$ /mol)

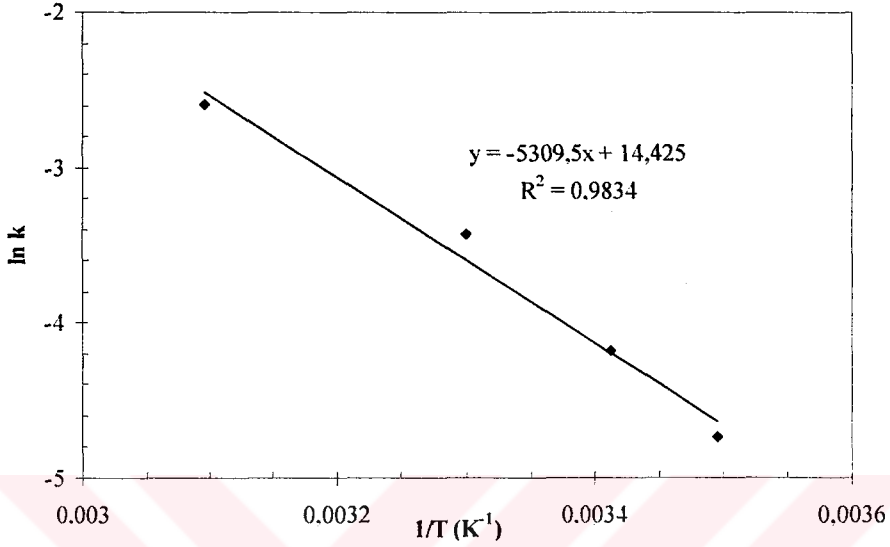
A: Ön-üstel faktör veya frekans faktörü (dk^{-1})

E_a : Aktivasyon enerjisi (J/mol)

$$\ln k = \ln A + (-E_a/R) \cdot 1/T \quad (3.5)$$

$\ln k$ 'ya karşı $1/T$ eğrisi çizilir (Şekil 3.20). Bu eğrinin “doğru” olması gerekir. Çizilen doğrunun eğiminden E_a ve y eksenini kestiği noktadan ($1/T=0$) A belirlenir. Buna göre aktivasyon enerjisi $E_a = 44,14$ kJ/mol olarak bulunmuştur. Aktivasyon enerjisinin

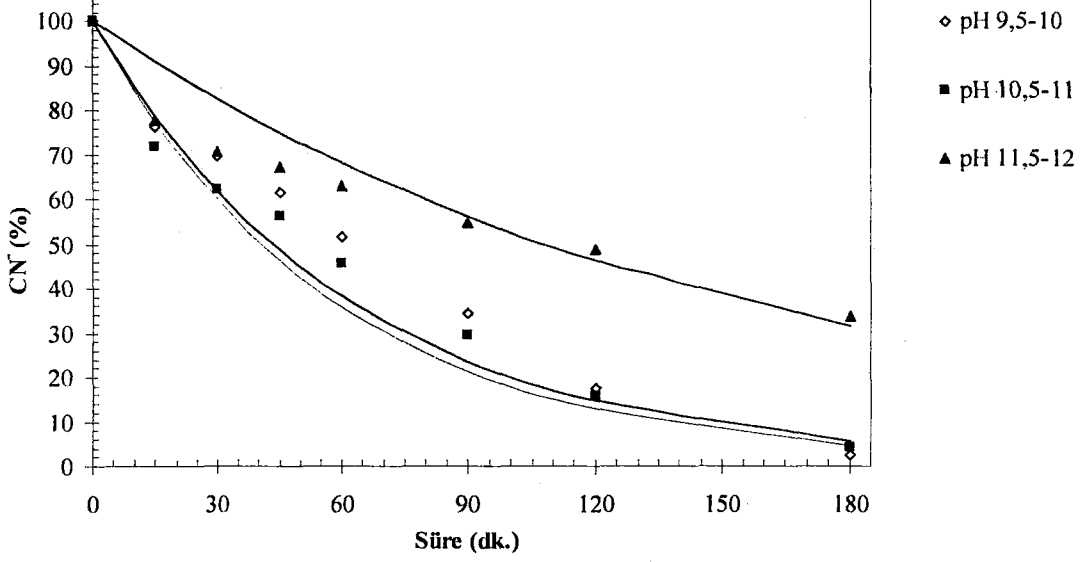
sıfırdan büyük bir değere sahip olmasından da anlaşılacağı gibi siyanürün bozunma hızı sıcaklığın artmasıyla önemli ölçüde artmaktadır. Örneğin; sıcaklık 20°C'den 25°C'ye çıkarıldığında siyanür bozunması 1,36 kat daha hızlı gerçekleşecektir.



Şekil 3.20. ln k'ya karşı 1/T eğrisi

3.3.6. pH'nın Etkisi

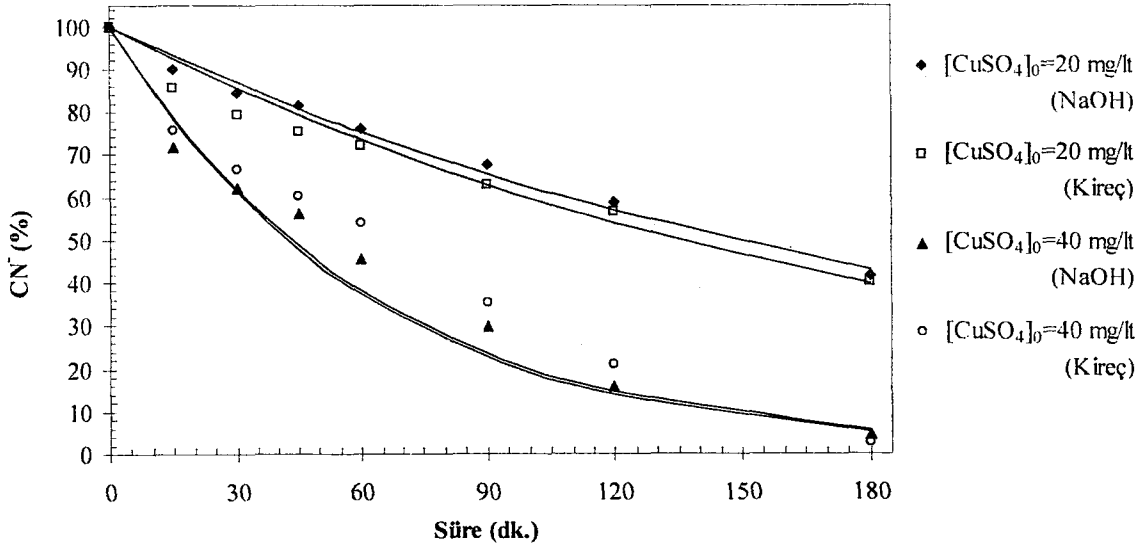
Lee vd. (2004) yaptıkları çalışmada katalizörsüz/katalizörlü (bakır) koşullarda ortam pH'sının artmasıyla H₂O₂ ile siyanür bozunmasının arttığını bulmuşlardır. Yeni yapılan bir çalışmada Kitis vd. (2005a) H₂O₂ ile ZAA siyanür bileşiklerinin bozunmasının katalizörsüz ortamda en etkin olarak pH 7,5 ve 8,5'da, katalizör (bakır) varlığında ise pH 9,5'da gerçekleştiğini bulmuştur. Bu durumu ortamdaki bakırın siyanürün bozunmasına olan olumlu etkisini yüksek pH'ya (9,5) rağmen sürdürebilmesine bağlamışlardır. Mathre (1971) yaptığı çalışmada >pH 10'da H₂O₂'nin bozunma hızının siyanürün bozunma hızını aştığını ve böylece H₂O₂ tüketiminin arttığını bildirmiştir (El-Rayes, 1984). Bu çalışmada (Bölüm 3.4.5, Şekil 3.37) ortamda siyanürün bulunmadığı koşullarda pH'nın artmasıyla H₂O₂ bozunmasının arttığı bulunmuştur. Şekil 3.21'de ise pH azalmasına bağlı olarak siyanür bozunma hızının arttığı görülmektedir. pH 10,5-11'de 180 dk. sonunda siyanür derişimi 4 mg/lt'ye düşmüşken, pH 11,5-12'de bu değer 34 mg/lt olarak bulunmuştur. Hidrojen peroksitin yüksek pH'da daha fazla bozunduğu göz önüne alındığında (Şekil 3.37) pH 11,5-12'de siyanür bozunmasının az olması bu bulguyu desteklemektedir.



Şekil 3.21. pH'nın siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, Sıcaklık: $13 \pm 2^\circ C$)

3.3.7. Kirecin (Ca^{2+} İyonlarının) Etkisi

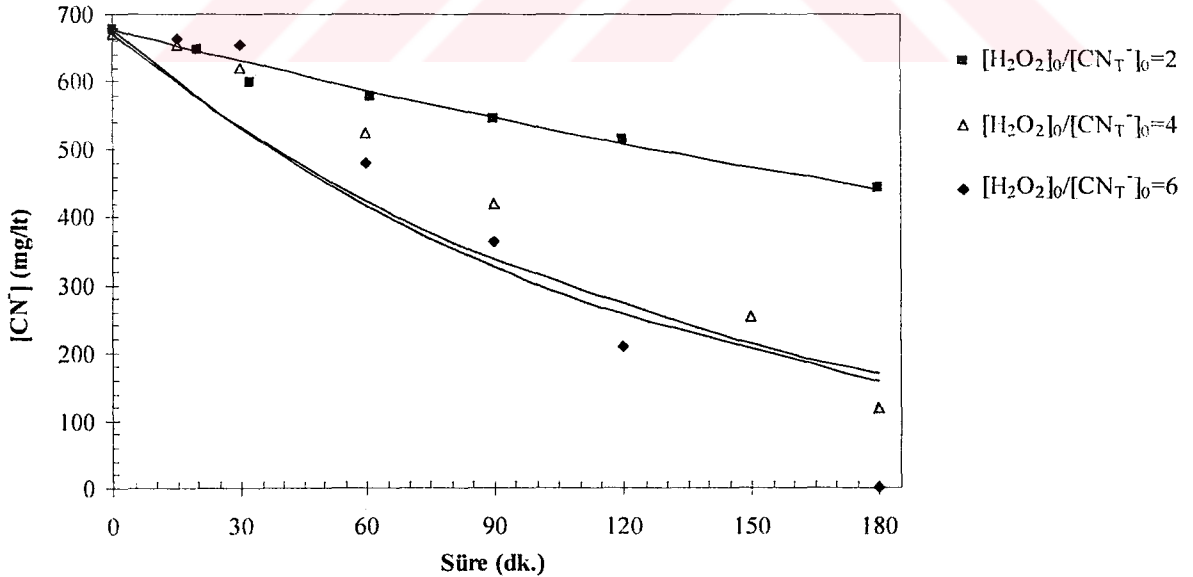
Tesis çapında pH ayarlayıcı olarak genellikle kireç kullanılmaktadır. Deneilerde Ca^{2+} iyonlarının siyanür bozunmasına etkisi kireç ilavesi yapılarak araştırılmış ve önemli bir etkisinin olmadığı bulunmuştur (Şekil 3.22).



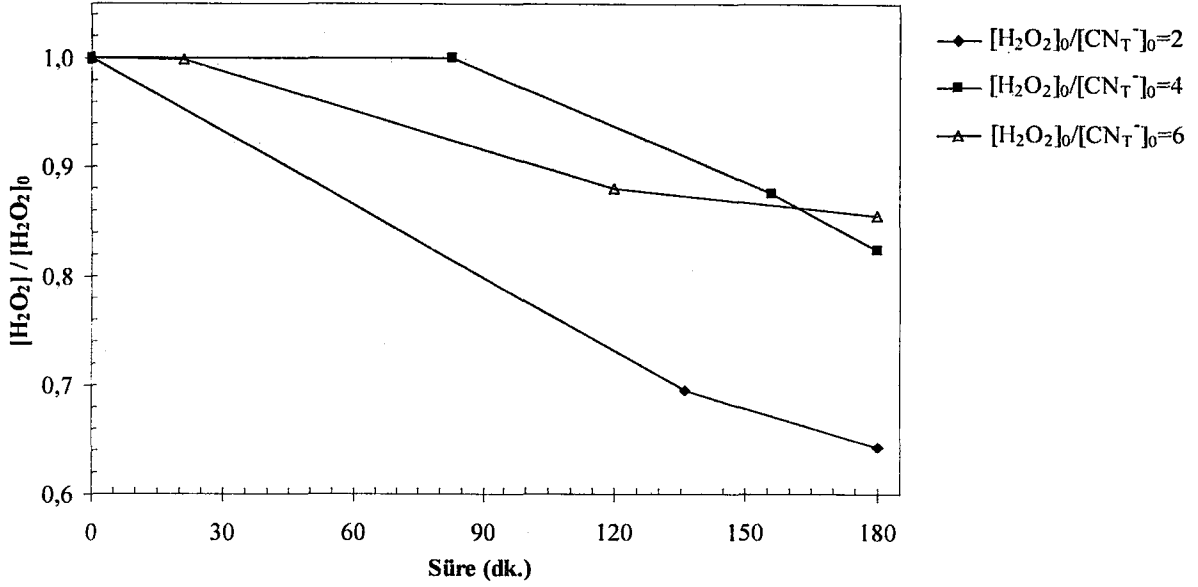
Şekil 3.22. Kirecin siyanür bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, Sıcaklık: $13 \pm 2^\circ C$)

3.3.8. Hidrojen Peroksitle Zayıf Asitte Ayrışabilen (ZAA) Siyanürün Bozundurulması

Siyanür içeren madencilik atık sularında önemli miktarda metal siyanür bileşikleri bulunmaktadır (Mudder vd., 2001). Şekil 3.23'de başlangıç toplam siyanür derişimi 675 mg/l ($[\text{Zn}(\text{CN})_2] + [\text{CN}^-]$) olan çözeltinin farklı H_2O_2 derişimindeki siyanür bozunma hızları görülmektedir. Başlangıç H_2O_2 derişiminin artmasıyla siyanürün bozunma hızının arttığı bulunmuştur. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 6 oranında 180 dk. sonunda siyanür derişiminin <1 mg/l'te düştüğü belirlenmiştir. Ortamdaki başlangıç serbest siyanür derişimi 100 mg/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranı 8 ve $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/l iken 180 dk. sonunda siyanür derişiminin <5 mg/l'te düştüğü Şekil 3.14'de gösterilmişti. Kitis vd. (2005a) yaptıkları çalışmada $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_{\text{ZAA}}$ oranı ≈ 1 olduğunda ZAA siyanürün 2 saat sonunda <1 mg/l'te düştüğünü belirtmişlerdir. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar (Şekil 3.14 ve 3.23) göz önüne alındığında eğer ortamda ZAA siyanür bileşikleri bulunuyorsa aynı siyanür bozunma hızlarına daha düşük (<8) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranlarında ulaşılacağı ileri sürülebilir. Şekil 3.24'de söz konusu $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranlarında yapılan deneylerdeki H_2O_2 derişiminin değişimi sunulmuştur.

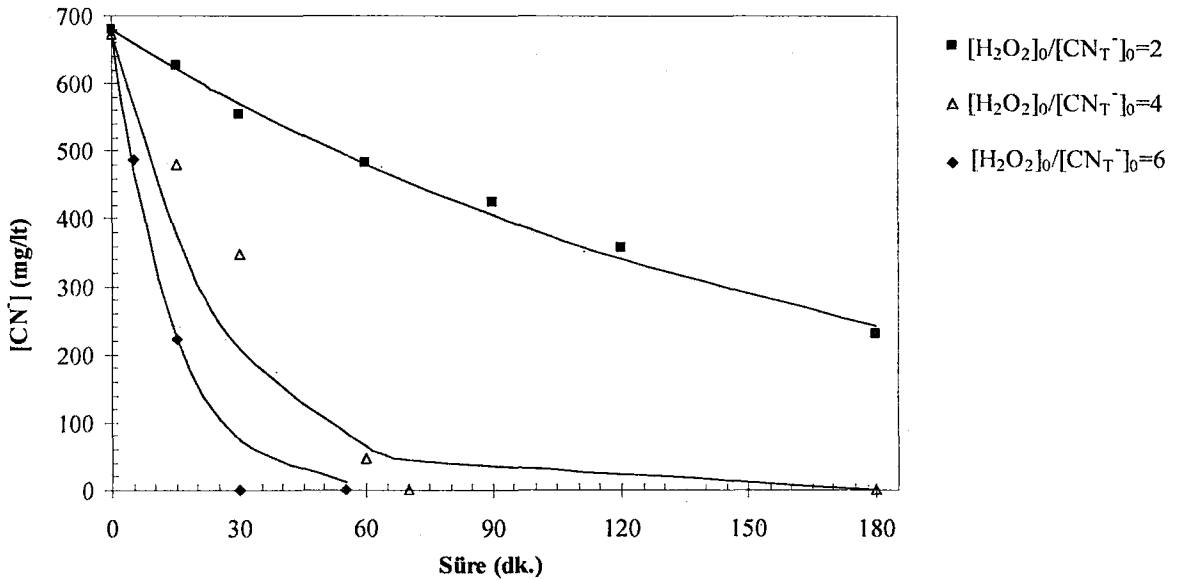


Şekil 3.23. H_2O_2 derişiminin ZAA siyanür bileşiklerinin bozunmasına etkisi ($[\text{CN}^-]_0$: 675 mg/l ($[\text{Zn}(\text{CN})_2] + [\text{CN}^-]$), $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/l, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17 \pm 2^\circ\text{C}$)



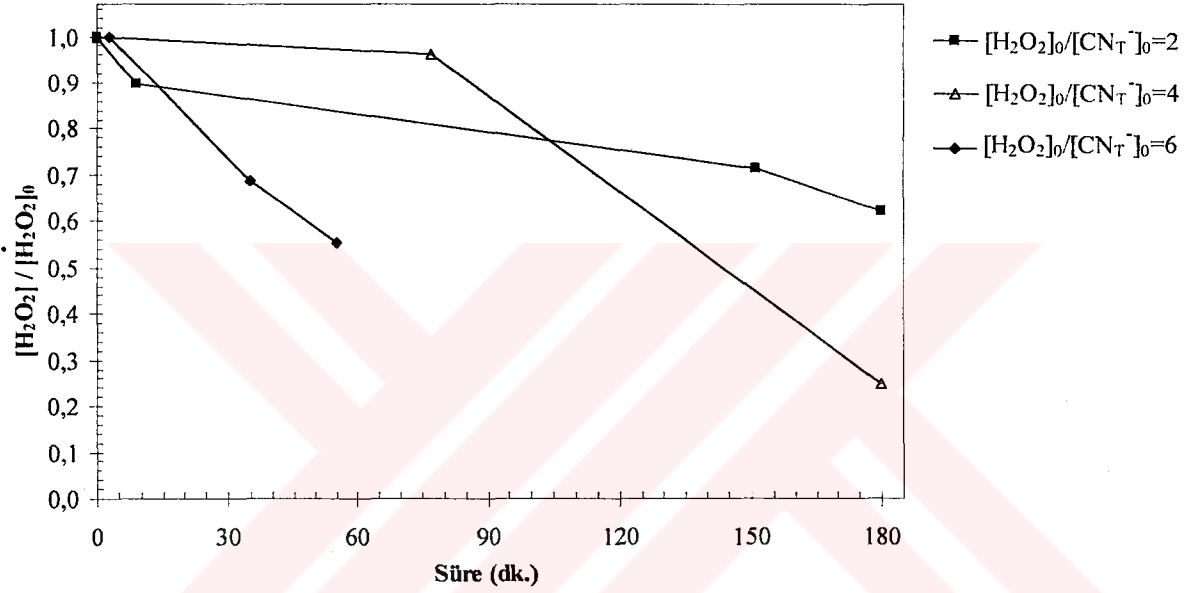
Şekil 3.24. Farklı $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranlarında H_2O_2 derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 675 mg/lt ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$)

Başlangıç H_2O_2 derişiminin artmasıyla ortamda kalan tüketilmemiş H_2O_2 derişiminin arttığı görülmektedir. $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranının 2 ve 6 olduğu durumlarda 180 dk. sonundaki H_2O_2 derişimlerinin sırasıyla 925 ve 3700 mg/lt olduğu bulunmuştur.



Şekil 3.25. Başlangıç H_2O_2 ve $CuSO_4$ derişiminin ZAA siyanür bileşiklerinin bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 675 mg/lt ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$)

Başlangıç H_2O_2 derişiminin etkisi $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20'de araştırılmış ve sonuçlar Şekil 3.25'de sunulmuştur. Başlangıç H_2O_2 derişiminin artmasıyla bozunma hızı önemli ölçüde artmaktadır. Şekil 3.23'de sunulan ve $[CuSO_4]_0$: 40 mg/l'te elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20 oranının korunması ile siyanür bozunması daha hızlı gerçekleşmiştir (Şekil 3.25). $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ oranı 6 iken 30. dk.'da siyanürün <1 mg/l'te düştüğü belirlenmiştir. Şekil 3.26'da H_2O_2 derişiminin zamana bağlı olarak değişimi sunulmuştur.



Şekil 3.26. Farklı $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$ ve $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20 oranlarında H_2O_2 derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 675 mg/l ($[Zn(CN)_2]+[CN^-]$), $[H_2O_2]_0/[CuSO_4]_0$: 20, pH 10,5–11, Sıcaklık: $17\pm 2^\circ C$)

3.3.9. Hidrojen Peroksit ile Siyanür Bozundurma Kinetiği

Hidrojen peroksitle siyanür bozundurma işleminin kinetiği araştırılmıştır. Yapılan analizler, H_2O_2 ile siyanür bozundurma işleminin birinci dereceden hız (kinetik) denklemi ile en uygun şekilde ifade edilebileceğini göstermiştir. Deneysel sonuçların verildiği şekillerdeki çizgiler birinci dereceden hız modeli ile türetilmiştir. Birinci dereceden hız denkleminde (3.6) eşitliğin her iki tarafının logaritması alındığında eşitlik (3.7) formuna dönüşür.

$$[CN^-] = [CN^-]_0 \cdot e^{-k_1 t} \quad (3.6)$$

Burada;

$[CN^-]$: Herhangi bir andaki siyanür derişimi (mg/lt)

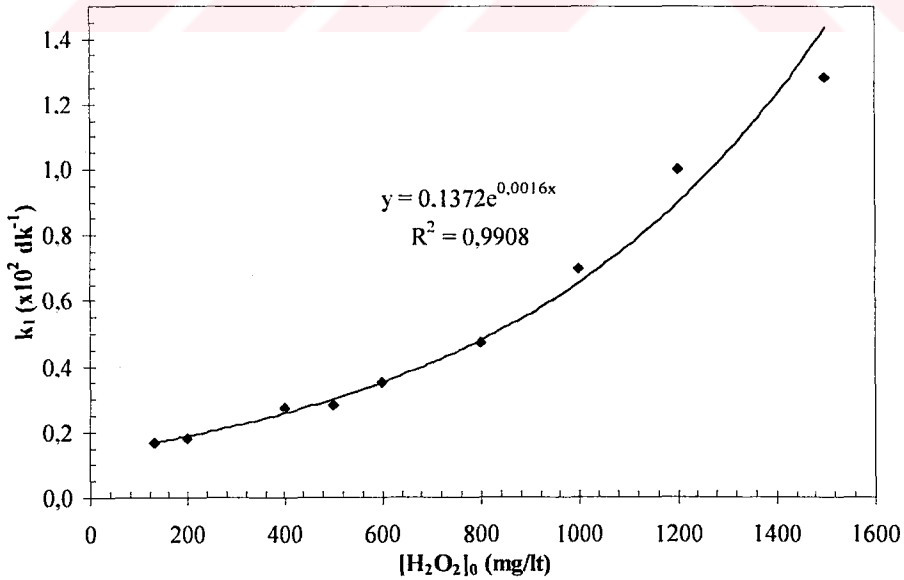
$[CN^-]_0$: Başlangıç siyanür derişimi (mg/lt)

k_1 : Birinci dereceden hız sabiti (dk^{-1})

t: Süre (dk.)

$$\ln \frac{[CN^-]}{[CN^-]_0} = -k_1 \cdot t \quad (3.7)$$

Bu eşitlik kullanılarak çizilen $\ln ([CN^-]/[CN^-]_0)$ 'a karşılık t eğrisinin doğru olması gerekir. Bu doğrunun eğimi birinci dereceden hız sabitini (k_1) vermektedir. Şekil 3.27–3.31'de sırasıyla başlangıç H_2O_2 derişiminin, başlangıç $CuSO_4$ derişiminin, başlangıç siyanür derişiminin ve sıcaklığın bozunma hızına (k_1) etkisi görülmektedir. Ayrıca Tablo 3.2–3.5'de deneysel verilere ait bozunma hızı sabitleri (k_1) ve R^2 değerleri sunulmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi başlangıç H_2O_2 , $CuSO_4$ ve siyanür derişimlerinin artmasıyla bozunma hızı artmaktadır (Şekil 3.27, 3.28, 3.29). Sıcaklığın artmasıyla hız sabitinin arttığı bulunmuştur (Şekil 3.30).

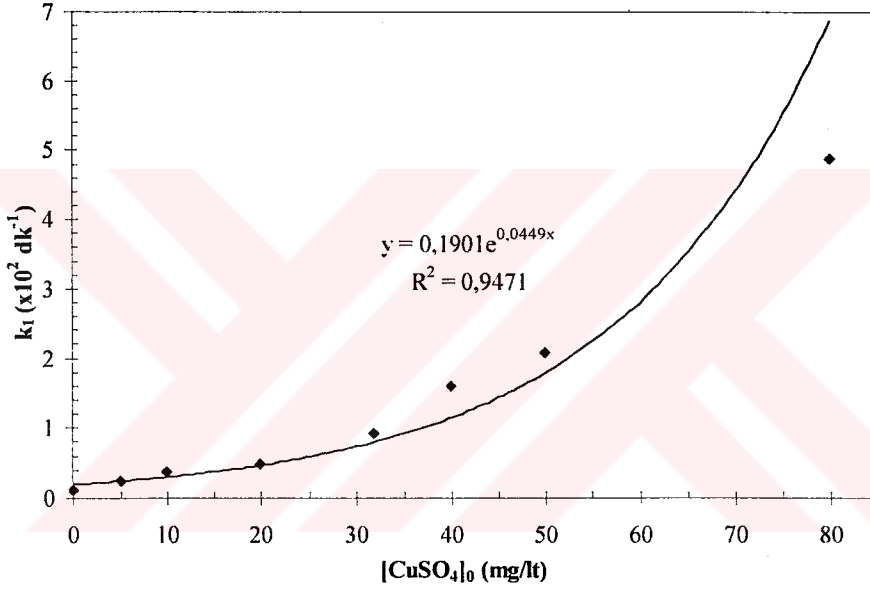


Şekil 3.27. Birinci derece bozunma hızının H_2O_2 derişimi ile değişimi

Tablo 3.2. Farklı H_2O_2 derişimleri için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k_1) ve korelasyon katsayıları (R^2)

$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$	$k_1(x10^2 dk^{-1})$	R^2
1,307	0,167	0,875
2	0,179	0,908
4	0,275	0,968
5	0,284	0,994
6	0,352	0,997
8	0,470	0,996
10	0,697	0,991
12	0,999	0,997
15	1,282	0,982

$k_1 \cdot 10^2 = 0,1372 \cdot e^{0,0016[H_2O_2]_0}$
 $R^2=0,991$

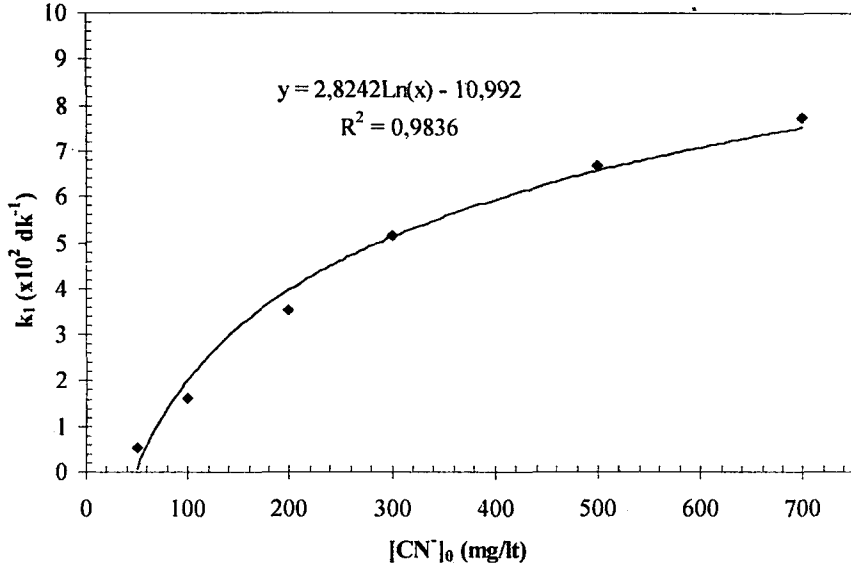


Şekil 3.28. Birinci derece siyanür bozunma hızının $CuSO_4$ derişimi ile değişimi

Tablo 3.3. Farklı $CuSO_4$ derişimleri için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k_1) ve korelasyon katsayıları (R^2)

$[CuSO_4]_0$ (mg/l)	$k_1(x10^2 dk^{-1})$	R^2
0	0,116	0,977
5	0,233	0,999
10	0,374	0,999
20	0,470	0,996
32	0,917	0,961
40	1,601	0,989
50	2,068	0,971
80	4,882	0,993

$k_1 \cdot 10^2 = 0,1901 \cdot e^{0,0449[CuSO_4]_0}$
 $R^2=0,947$

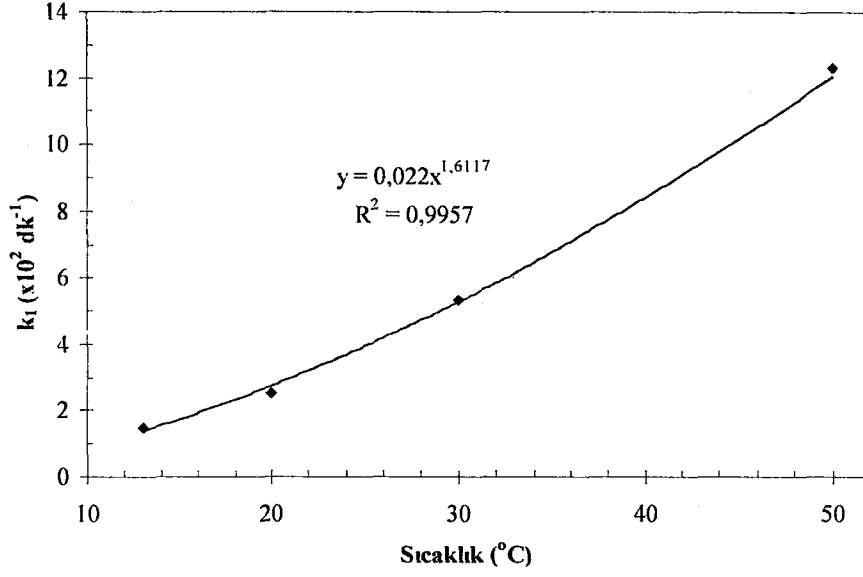


Şekil 3.29. Birinci derece siyanür bozunma hızının başlangıç siyanür derişimi ile değişimi

Tablo 3.4. Farklı başlangıç siyanür derişimleri için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k_1) ve korelasyon katsayıları (R^2)

$[CN^-]_0$ (mg/l)	k_1 ($\times 10^2 dk^{-1}$)	R^2
50	0,541	0,985
100	1,601	0,989
200	3,533	0,995
300	5,159	0,999
500	6,665	1
700	7,727	1

$k_1 \cdot 10^2 = 2,8242 \cdot \ln[CN^-]_0 - 10,992$
 $R^2=0,984$

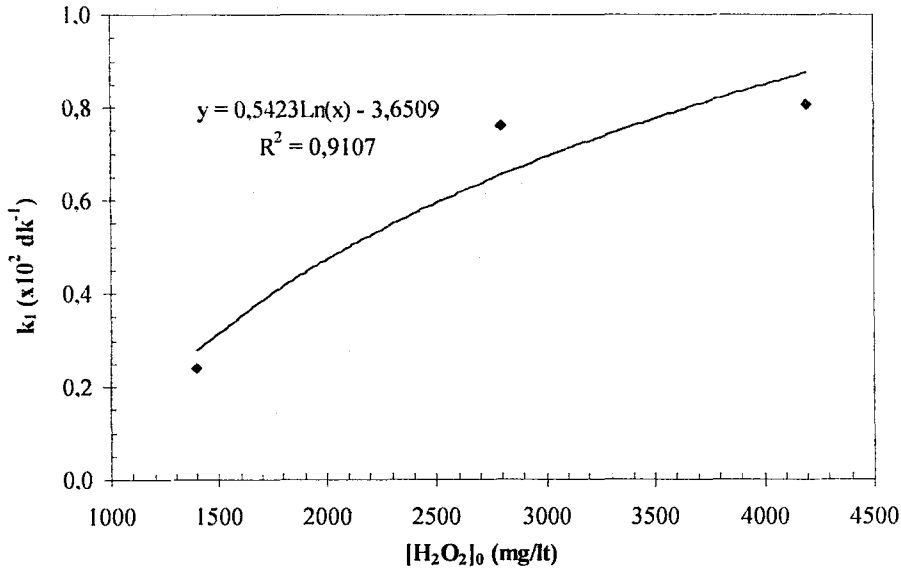


Şekil 3.30. Birinci derece siyanür bozunma hızının sıcaklık ile değişimi

Tablo 3.5. Farklı sıcaklıklar için birinci derece siyanür bozunma hızı sabitleri (k_1) ve korelasyon katsayıları (R^2)

Sıcaklık (°C)	$k_1 (\times 10^2 \text{ dk}^{-1})$	R^2
13±2	1,449	0,992
20	2,517	0,993
30	5,317	1
50	12,294	0,908

$k_1 \cdot 10^2 = 0,022 \cdot T^{1,6117}$
 $R^2 = 0,996$

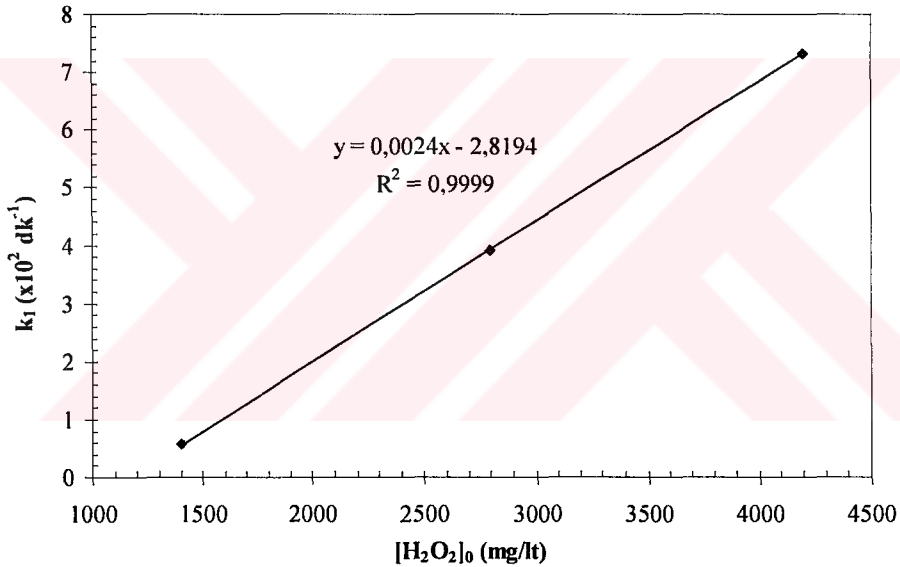


Şekil 3.31. Birinci derece siyanür (ZAA) bozunma hızının H_2O_2 derişimi ile değişimi ($[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/l)

$[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0$: 20 koşullarında H_2O_2 derişiminin ZAA siyanürün bozunma hızına etkisi Şekil 3.31 ve 3.32’de, birinci derece hız sabitleri (k_1) ve R^2 değerleri Tablo 3.6’da sunulmuştur. Görüldüğü gibi her iki koşulda da H_2O_2 derişiminin artmasıyla bozunma hızı artış göstermektedir (Şekil 3.31 ve 3.32).

Tablo 3.6. Farklı H_2O_2 derişimleri için birinci derece ZAA siyanür bozunma hızı sabitleri (k_1) ve korelasyon katsayıları (R^2)

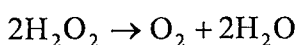
$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$	$[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt		$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0$: 20	
	$k_1(\times 10^2 \text{ dk}^{-1})$	R^2	$k_1(\times 10^2 \text{ dk}^{-1})$	R^2
2	0,238	0,993	0,573	0,996
4	0,762	0,933	3,896	0,944
6	0,806	0,933	7,323	0,999



Şekil 3.32. Birinci derece siyanür (ZAA) bozunma hızının H_2O_2 derişimi ile derişimi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0$: 20)

3.4. Hidrojen Peroksitin Bozunması

Hidrojen peroksit kuvvetli bir oksitleyici olmasına rağmen en olumsuz özelliği kolayca bozunmasından dolayı tüketiminin ve dolayısıyla maliyetinin artmasıdır. Sulu çözeltilerde bir çok değişkene bağlı olarak 3.6 nolu denkleme göre bozularak oksijen ve suya ayrışmaktadır.

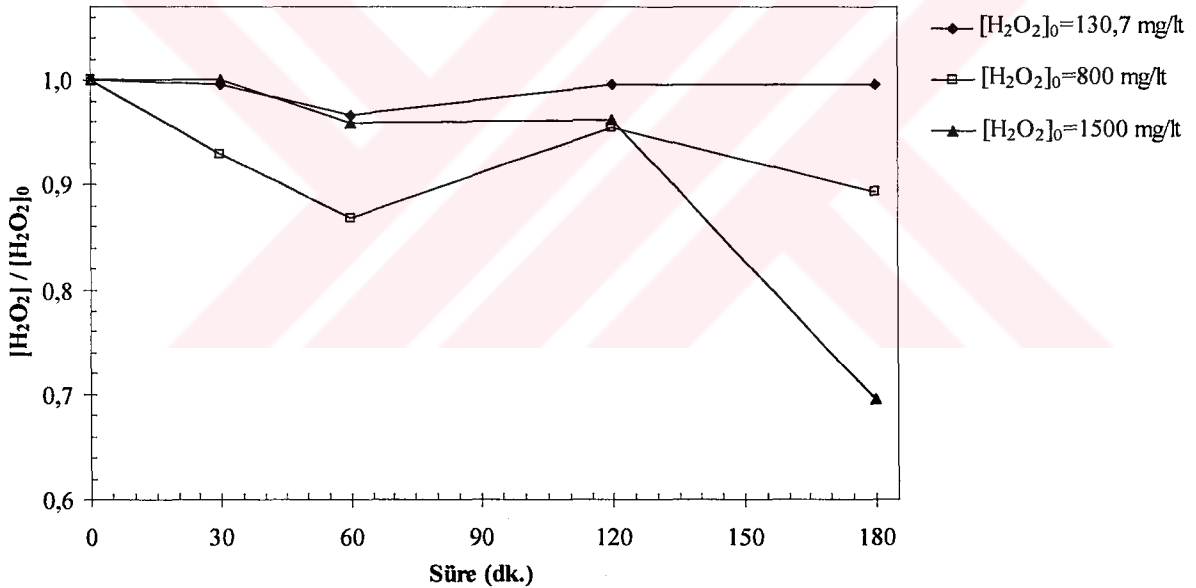


(3.6)

Bölüm 3.3.1'de görüldüğü gibi 100 mg/lt serbest siyanürü bozundurmak için stokiyometrik miktarın >6 katı H_2O_2 kullanmak gerekmektedir. Bu bölümde H_2O_2 derişiminin, metal (Cu^{2+}) ve kalsiyum (Ca^{2+}) iyonlarının, katı malzeminin (kuvars), sıcaklığın ve pH'nın H_2O_2 'nin bozunmasına etkisi incelenmiştir.

3.4.1. Başlangıç Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

Şekil 3.33'da ortamda siyanür bulunmadığı durumda başlangıç H_2O_2 derişiminin H_2O_2 bozunma hızına etkisi sunulmuştur. Üç saatlik deney süresi boyunca H_2O_2 derişimi 130,7 mg/lt iken önemli ölçüde bir bozunma olmadığı belirlenmiştir. Ancak yüksek derişimlerde (800 ve 1500 mg/lt) 180 dk. sonunda H_2O_2 'in sırasıyla %11 ve %31'nin bozunduğu bulunmuştur.

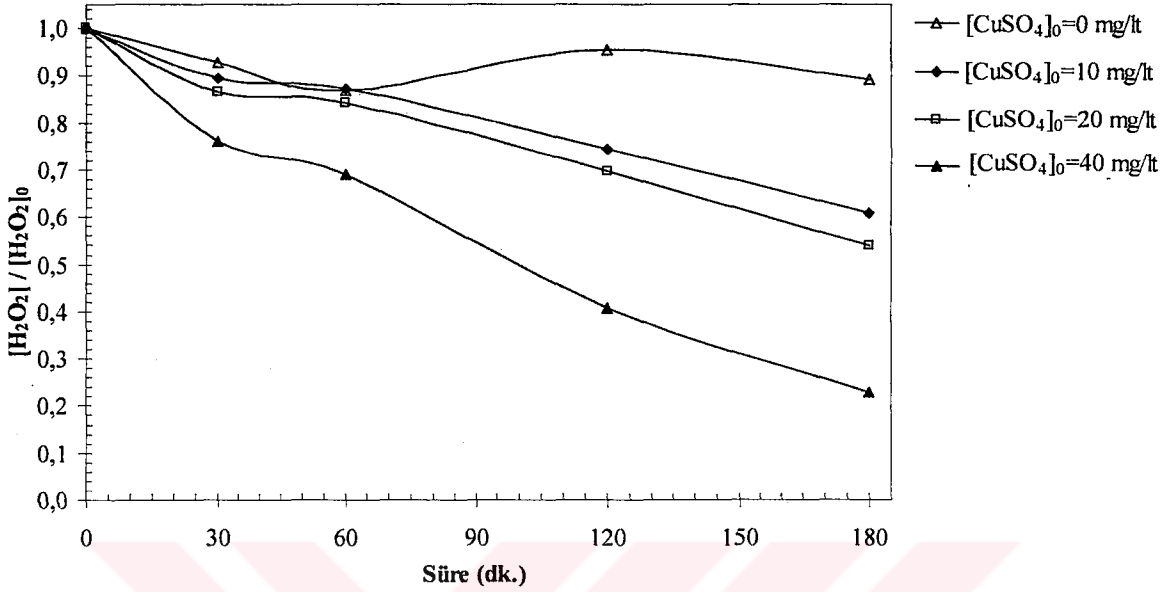


Şekil 3.33. Başlangıç H_2O_2 derişiminin H_2O_2 bozunmasına etkisi (pH 10,5–11, Sıcaklık: $15 \pm 1^\circ C$)

3.4.2. Cu^{2+} İyonlarının Etkisi

Hidrojen peroksit sistemlerinde genellikle Cu^{2+} iyonları katalizör olarak kullanılmaktadır veya çoğu durumda sistemde (örneğin atık siyanür çözeltilerinde) Cu^{2+} ve diğer iyonlar mevcuttur. Şekil 3.34'de $CuSO_4$ derişiminin H_2O_2 'in bozunmasına etkisi görülmektedir. $CuSO_4$ derişimi arttıkça H_2O_2 'in bozunması da artmaktadır. Başlangıç

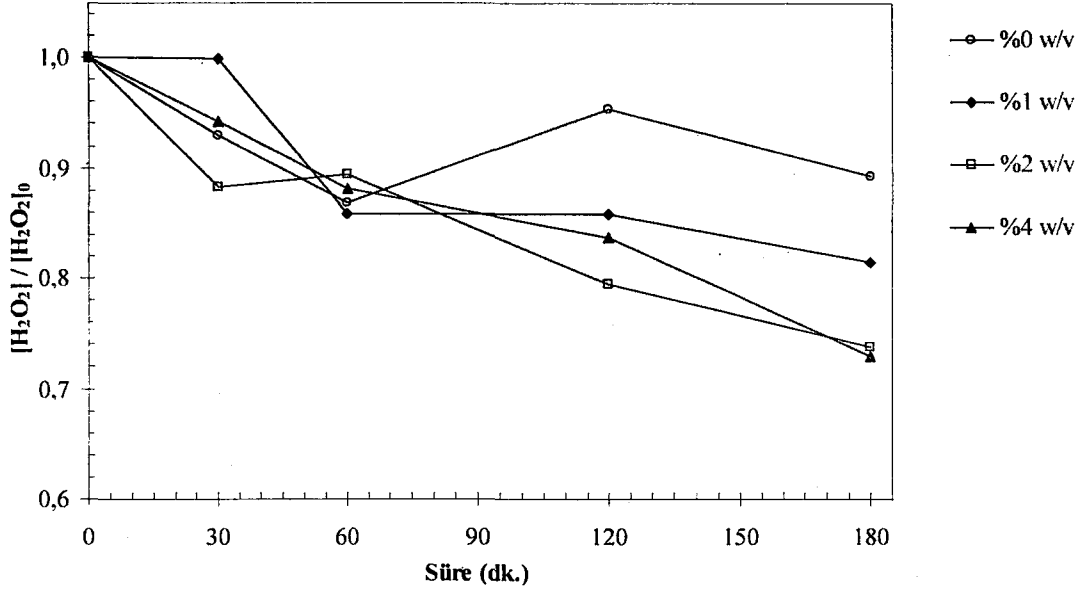
CuSO₄ derişiminin 40 mg/lt olduğu durumda 180 dk. sonunda H₂O₂ derişimi 800 mg/lt'den 193 mg/lt'ye düşmüştür.



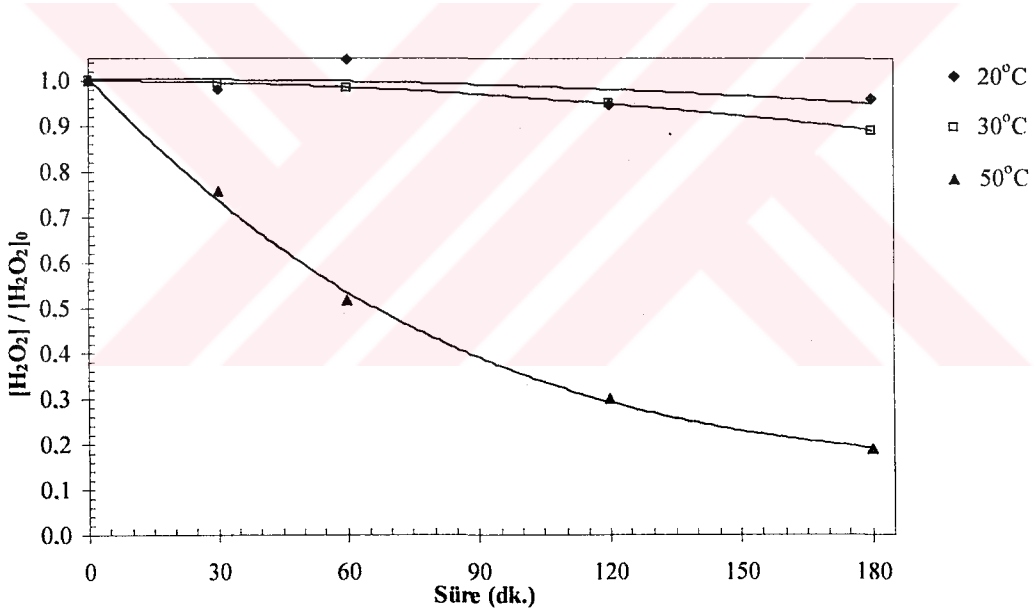
Şekil 3.34. Başlangıç katalizör derişiminin H₂O₂ bozunmasına etkisi ([H₂O₂]₀: 800 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: 15±1°C)

3.4.3. Ortamdaki Katı Miktarının Etkisi

Hidrojen peroksitle siyanür bozundurma yönteminin en önemli olumsuz özelliklerinden biriside yöntemin katı içeren atıklara ekonomik olarak uygulanamamasıdır. Bu durum ortamda bulunan katı tanelerinin hidrojen peroksitin bozunma hızını önemli ölçüde arttırmamasından kaynaklanmaktadır (Botz ve Mudder, 2001). Şekil 3.35'den görüldüğü gibi ortamdaki katı miktarı arttıkça H₂O₂'in daha hızlı bozunduğu gözlenmiştir. Ortamda katı bulunmadığı durumda hidrojen peroksitin %11'i bozunurken, %4 w/v kuvars içeren çözeltide %27'si bozunmuştur. Siyanür liçi işlemlerinin tipik olarak %40–50 katı oranında gerçekleştirildiği ve üretilen atıkların (katı ve sulu fazda) büyük olasılıkla H₂O₂ tüketen bileşenler de içereceği göz önüne alınırsa aşırı kimyasal sarfiyatından dolayı H₂O₂ yönteminin katı içeren atık sularda uygulanması ekonomik olarak mümkün olmayacaktır. Ancak Kitis vd. (2005a) katı ve metal iyonları içeren tesis atıkları kullanmalarına rağmen ZAA siyanür için çok düşük H₂O₂ sarfiyatı bildirmişlerdir.



Şekil 3.35. Ortamdaki katı miktarının H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $10 \pm 1^\circ C$)



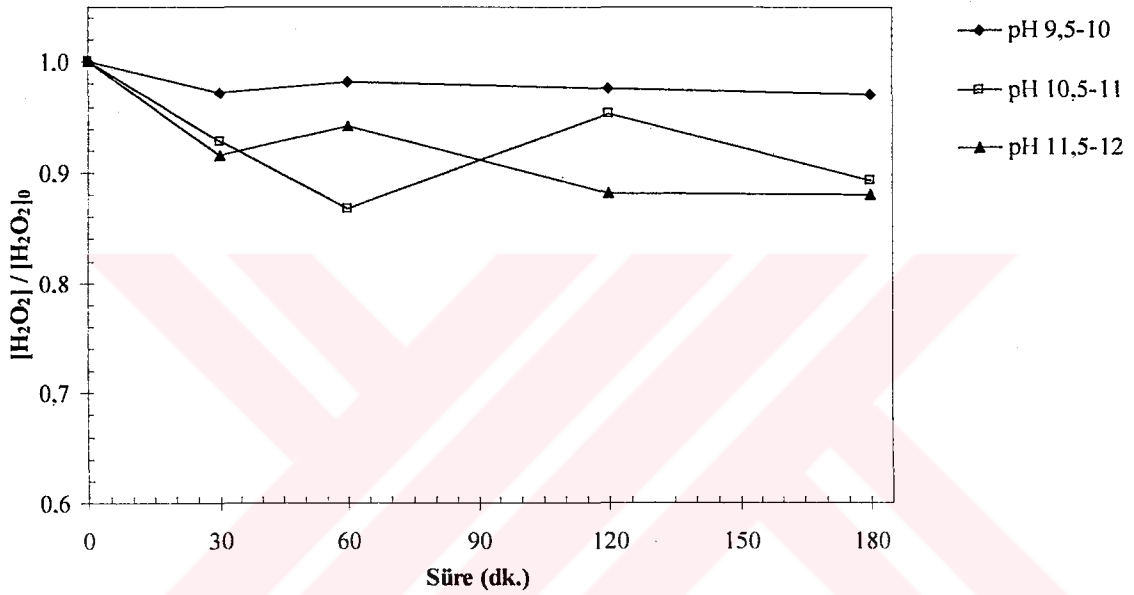
Şekil 3.36. Sıcaklığın H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/lt, pH 10,5–11)

3.4.4. Sıcaklığın Etkisi

Mathre (1971) sıcaklığın artmasıyla hidrojen peroksitin bozunma hızının arttığını bildirmiştir (El-Rayes, 1984). Şekil 3.36'dan görüldüğü gibi sunulan veriler Mathre'nin bulgularını desteklemektedir. Sıcaklık $50^\circ C$ 'ye yükseldiğinde H_2O_2 'in bozunma hızı önemli ölçüde artmış ve %81'lik düşüş gözlenmiştir. Ancak sıcaklık $20^\circ C$ 'den $30^\circ C$ 'ye artırıldığında H_2O_2 bozunmasında nispeten sınırlı bir artış olmuştur.

3.4.5. pH'nın Etkisi

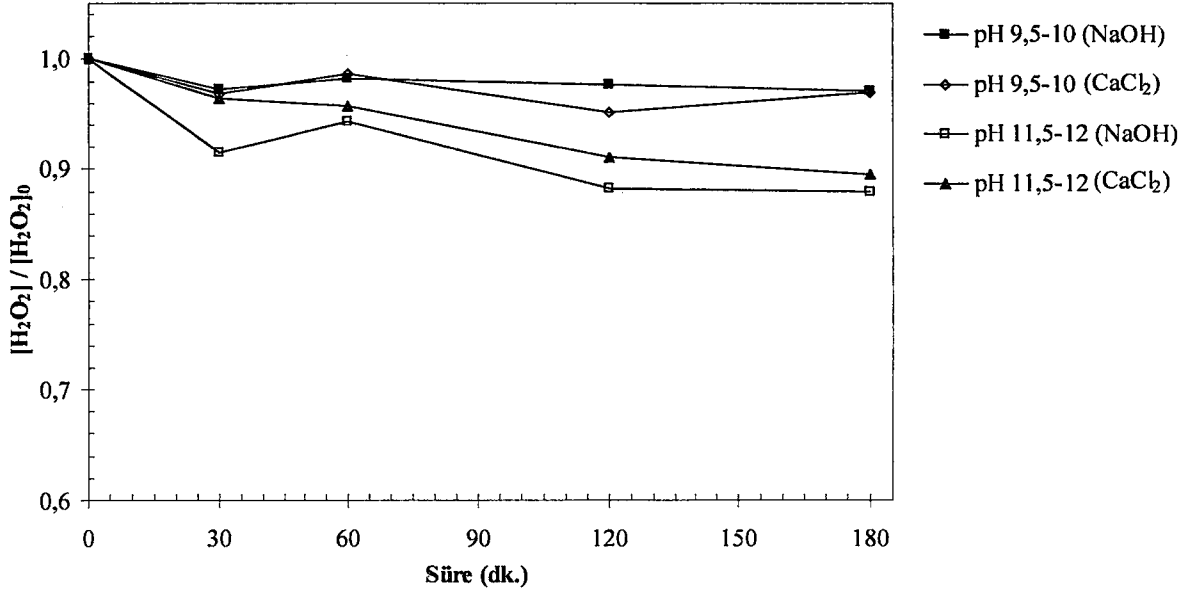
Şekil 3.37'de görüldüğü gibi ortam pH'sının artmasıyla H_2O_2 'in kararlılığı azalmıştır. Bozunmanın en yüksek olduğu pH 11,5–12 aralığında deney süresi boyunca (180 dk.) H_2O_2 derişiminde %12'lik bir düşüş olduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlar yüksek pH'da H_2O_2 ile siyanür bozunma hızının düşmesini (Bölüm 3.3.6, Şekil 3.21) desteklemektedir.



Şekil 3.37. pH'nın H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[H_2O_2]_0$: 800 mg/l, pH 10,5–11, Sıcaklık: $15 \pm 1^\circ C$)

3.4.6. Kalsiyum İyonlarının (Ca^{2+}) Etkisi

Tesis çapında pH ayarlayıcısı olarak düşük maliyetinden dolayı kireç tercih edilmektedir. Bundan dolayı siyanürlü atık sularda önemli oranlarda Ca^{2+} iyonları içermektedir. Ca^{2+} iyonları H_2O_2 ile tepkimeye girerek CaO_2 oluşturabilir (Habashi, 1999). Bu deneylerde Ca^{2+} iyonlarının ($CaCl_2$) H_2O_2 tüketimine etkisi farklı pH aralıklarında (NaOH) incelenmiştir. Şekil 3.38'den görüldüğü gibi Ca^{2+} iyonlarının H_2O_2 bozunması üzerinde önemli bir etkisi görülmemiştir.



Şekil 3.38. Kalsiyum iyonlarının (Ca^{2+}) H_2O_2 tüketimine etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 800 mg/lit, Sıcaklık: $15 \pm 1^\circ\text{C}$)

3.5. Aktif Karbon ve Diğer Adsorplayıcılarla Siyanürün Uzaklaştırılması

Bu çalışma kapsamında aktif karbon ve diğer adsorplayıcılar (findık ve pirinç kabukları) kullanılarak siyanürün adsorpsiyonu ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Deneyler hava verilerek ve havasız olarak yapılmıştır. Aktif karbon (AK) ve metal emdirilmiş aktif karbonların (AK-Cu, AK-Ag10) kullanıldığı deneylerde aktif karbon miktarının (0,2–4,5 gr/lit) siyanür adsorpsiyon hızına etkisi detaylı olarak incelenmiştir. Findık kabuğu (ısıtılmış ve geçirilmiş) ve pirinç kabuğu kullanılarak yapılan deneyler sabit adsorplayıcı miktarında (1 gr/lit) gerçekleştirilmiştir.

3.5.1. Adsorpsiyon Deneyleri

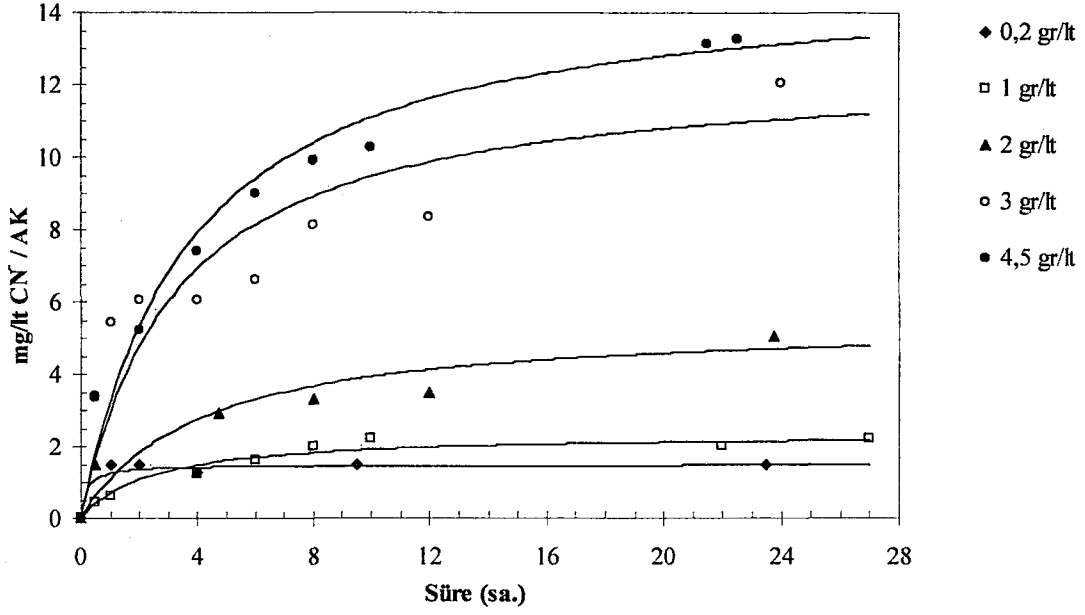
Şekil 3.39, 3.43 ve 3.47’de sırasıyla AK, AK-Cu ve AK-Ag10 için hava verilmediği durumda ≈ 24 saat sürede ve farklı aktif karbon konsantrasyonundaki (0,2–4,5 gr/lit) adsorpsiyon eğrileri sunulmuştur. Bu deneylere ait çözelti siyanür derişimindeki değişimler ise Şekil 3.40, 3.44 ve 3.48’de gösterilmiştir.

Çözeltiye hava verilmeden yapılan deneylerde ortamdaki aktif karbon miktarının artmasıyla uzaklaştırılan siyanürün önemli ölçüde arttığı bulunmuştur (Şekil 3.39, 3.43,

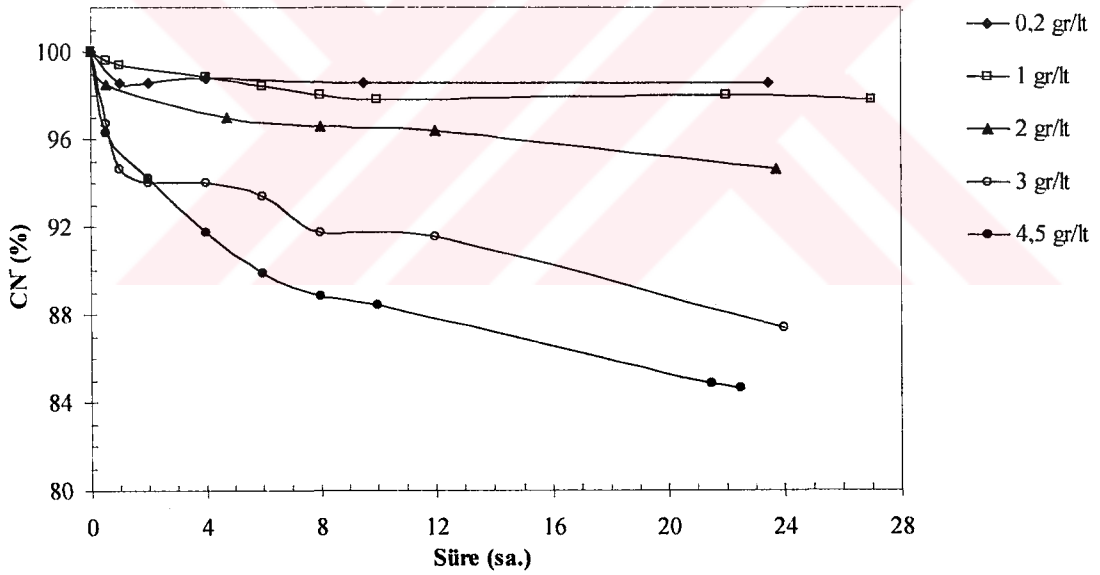
3.47). Aktif karbon miktarının artmasıyla saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlar ile (AK, AK-Cu, AK-Ag10) çözeltilerden uzaklaştırılan siyanür miktarının arttığı bulunmuştur (Şekil 3.40, 3.44, 3.48). Aktif karbon konsantrasyonu 4,5 gr/lt iken AK, AK-Cu ve AK-Ag10 için 22,5 saat sonunda adsorplanan siyanür sırasıyla 13, 31 ve 84 mg/lt CN/AK olarak bulunmuştur. Bu deneylerde siyanür uzaklaştırma oranı %15 (AK), %37 (AK-Cu) ve %90 (AK-Ag10)'dır. Bu sonuçlar metal emdirilmek suretiyle aktif karbonları siyanür adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttırılabileceğini ve bu amaç için gümüşün uygun bir metal olduğunu göstermektedir.

Hava (0,27 lt/dk.) verilerek yapılan deneylerde (Şekil 3.41 (AK), 3.45 (AK-Cu) ve 3.49 (AK-Ag10)) havasız ortamda yapılan deneylere göre saf ve metal emdirilmiş aktif karbonların adsorpsiyon kapasitesinin arttığı ve ortamdan daha yüksek oranda siyanür uzaklaştırıldığı gözlenmiştir. Bu deneylerdeki çözeltiler siyanür derişimindeki değişim Şekil 3.42, 3.46 ve 3.50'de sunulmuştur. Havalı ortamda aktif karbon miktarı 4,5 gr/lt iken \approx 12 saat sonunda adsorplanan siyanür AK, AK-Cu ve AK-Ag10 için sırasıyla 52, 53 ve 82 mg/lt CN/AK, siyanür uzaklaştırma oranları ise %62, %64 ve %97 olarak belirlenmiştir. Bu değerlerde, havasız ortamda elde edilen verilere göre aktif karbonların siyanür uzaklaştırma kapasitelerinde (4,5 gr/lt aktif karbon için) %7–50 artış olduğunu göstermektedir. Ayrıca havanın siyanür adsorpsiyonuna olumlu etkisinin düşük aktif karbon konsantrasyonlarında ve özellikle saf aktif karbon için daha yüksek olduğu görülmektedir (Şekil 3.51, 3.52).

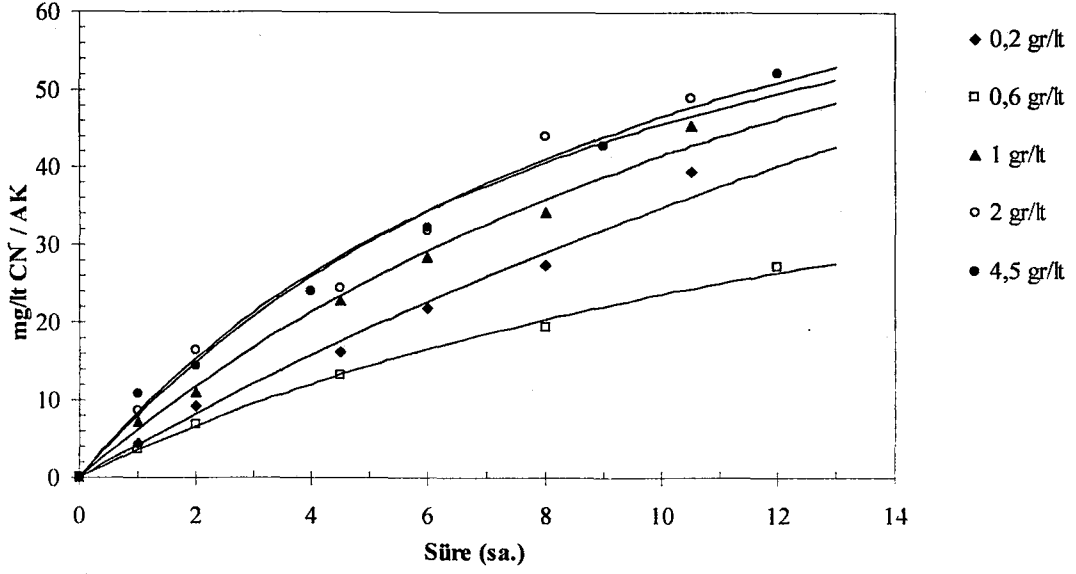
Havalı ve havasız ortamda yapılan deney sonuçları karşılaştırıldığında havanın uzaklaştırılan siyanür miktarını önemli ölçüde arttırdığı ortaya çıkmaktadır. Aktif karbon, altın liçinde liçte karbon (carbon in leach, CIL) veya pulpte karbon (carbon in pulp, CIP) yöntemleriyle altın siyanür bileşiminin sıvı fazdan katı faza alınarak altın yüklü liç çözeltilerinin saflaştırılmasında kullanılmaktadır (Young ve Jordan, 1995; Jia vd., 1998). Altın siyanür bileşiminin aktif karbona yüklenmesinde ortamda bulunan çözünmüş oksijen önemli bir rol oynamaktadır (Habashi, 1999). Bu çalışmada elde edilen havalı ortamdaki adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olması, kesin olmamakla beraber buna dayandırılabilir (Şekil 3.51, 3.52). Sulu ortamda oksijen varlığında aktif karbonun H_2O_2 üretmek için siyanürü katalitik olarak oksitlediği bilinmektedir. Bu çalışmada aktif karbonun H_2O_2 üretiminin çok düşük olduğu (%10 w/v aktif karbon konsantrasyonunda 30 dk.'da 0,17 mg/lt H_2O_2) bulunmuştur. Dolayısıyla siyanürün, aktif karbonun katalitik etkisiyle oksitlenerek uzaklaşmasının sınırlı seviyede olacağı söylenebilir.



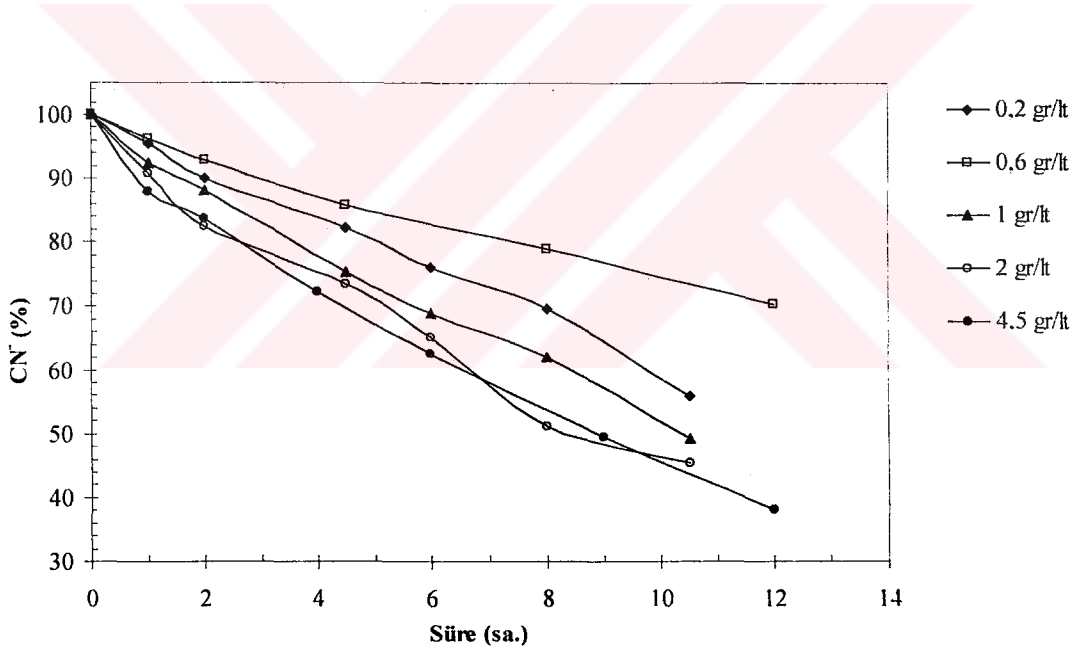
Şekil 3.39. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



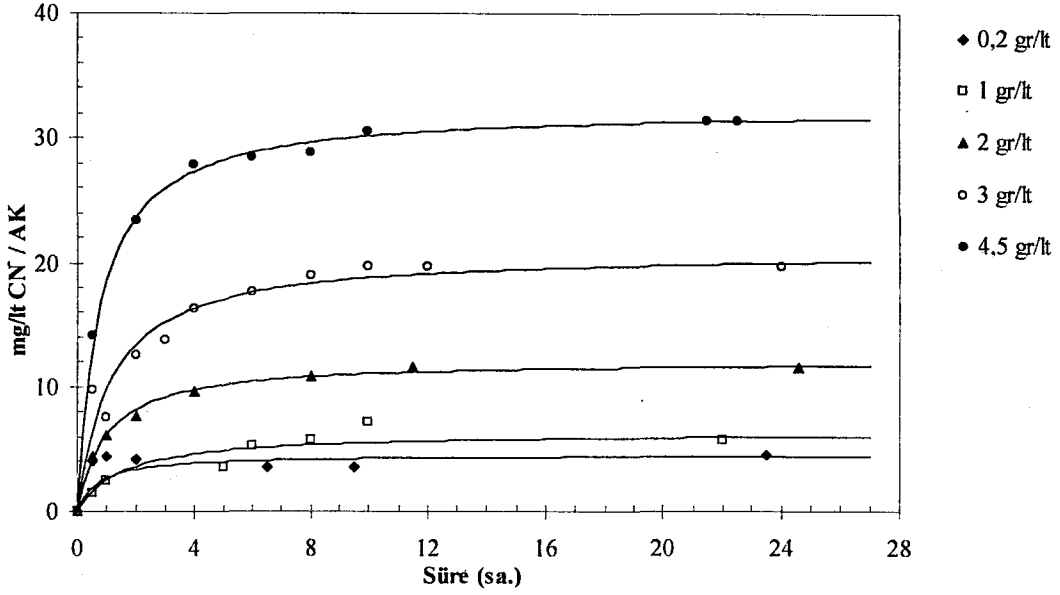
Şekil 3.40. Havasız ortamda farklı AK konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



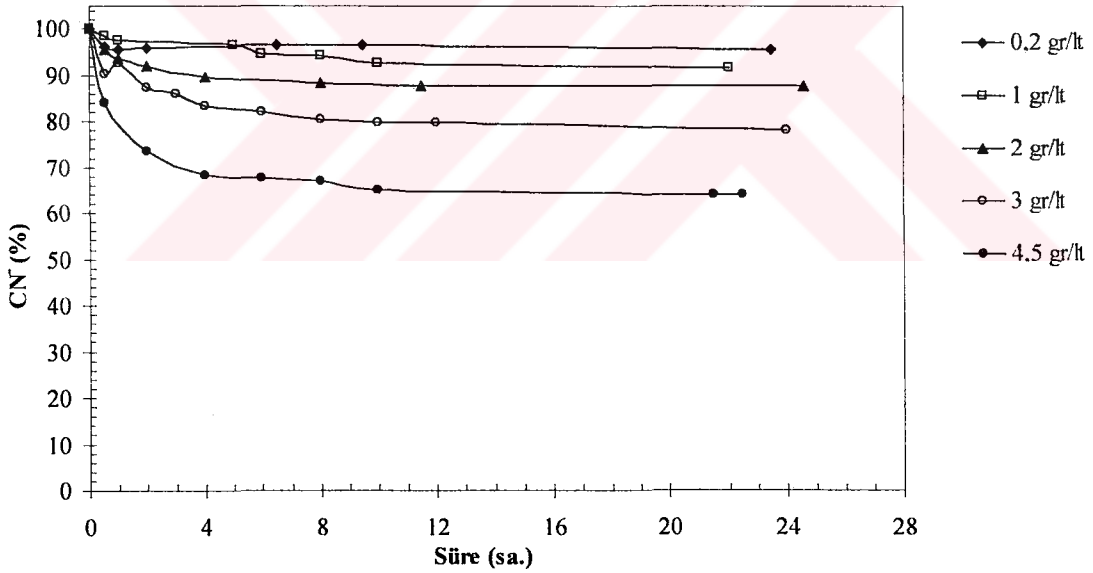
Şekil 3.41. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



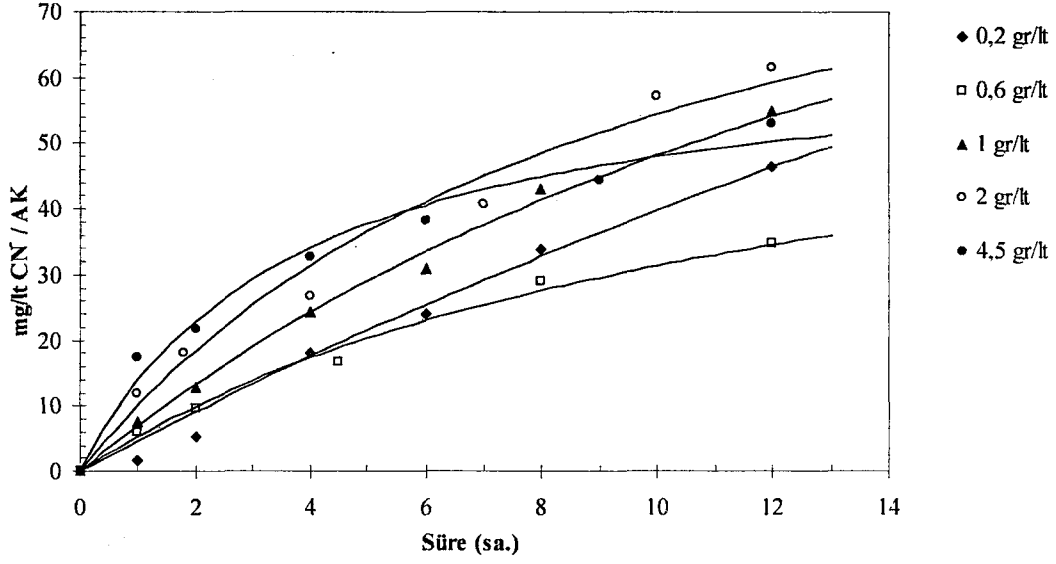
Şekil 3.42. Havalı ortamda farklı AK konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



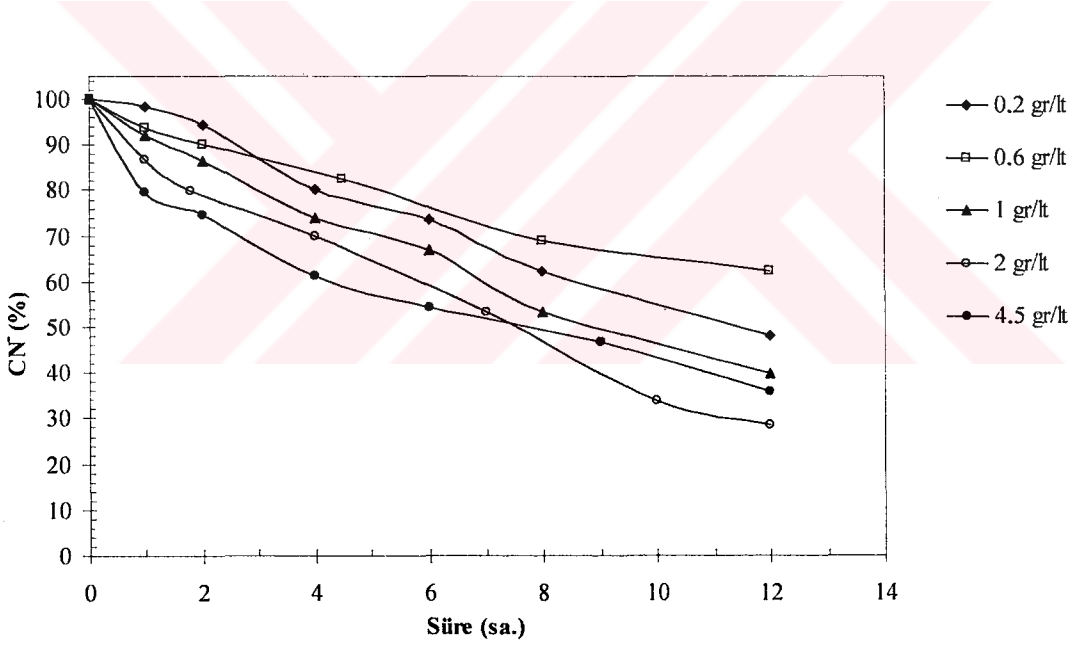
Şekil 3.43. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Cu üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0:100$ mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



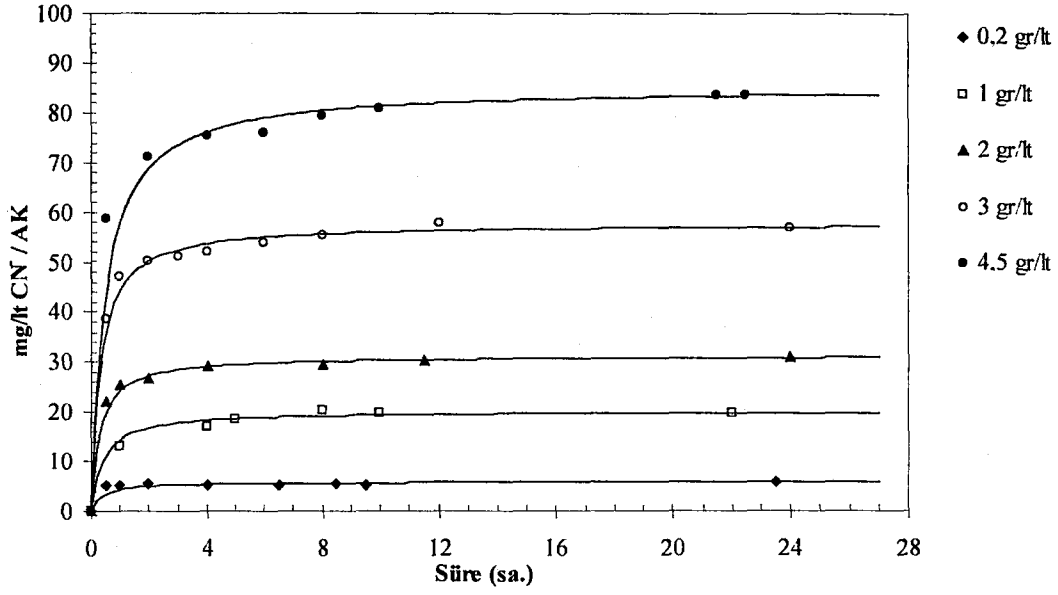
Şekil 3.44. Havasız ortamda farklı AK-Cu konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0:100$ mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



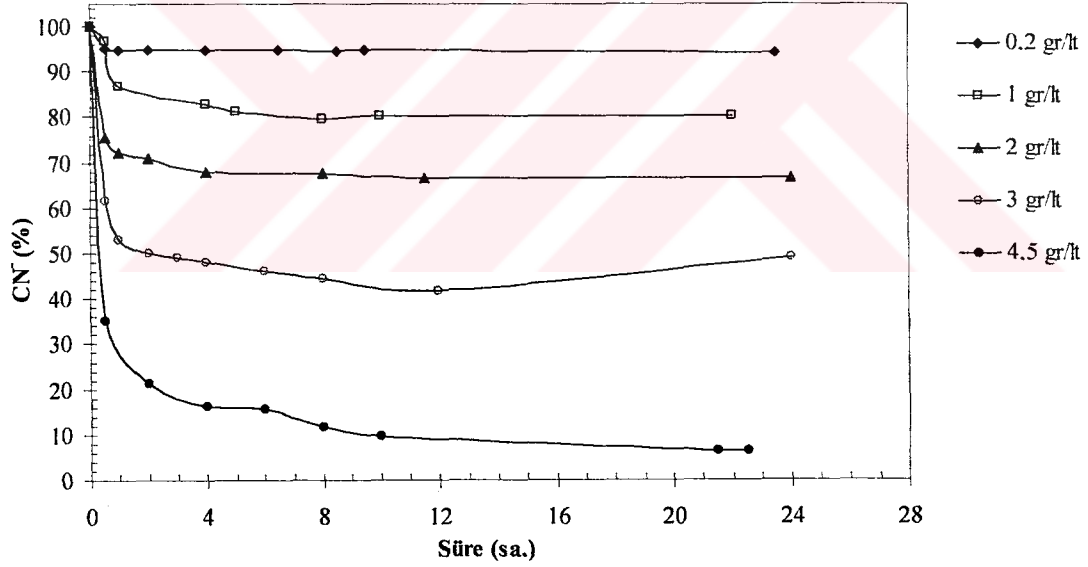
Şekil 3.45. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Cu üzerine adsorpsiyonu ([CN]₀:100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık:16±2°C)



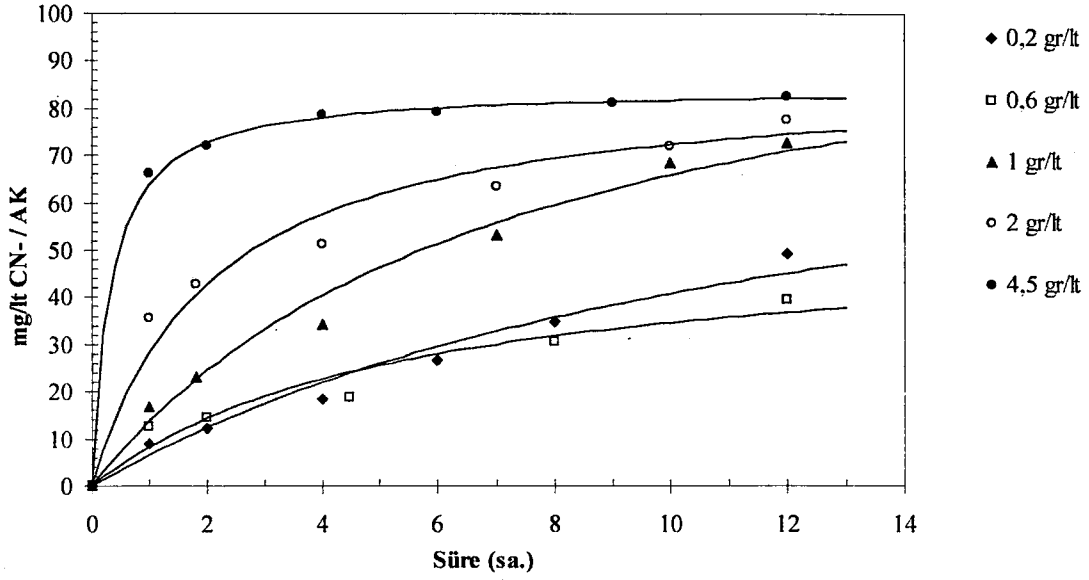
Şekil 3.46. Havalı ortamda farklı AK-Cu konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ([CN]₀:100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık:16±2°C)



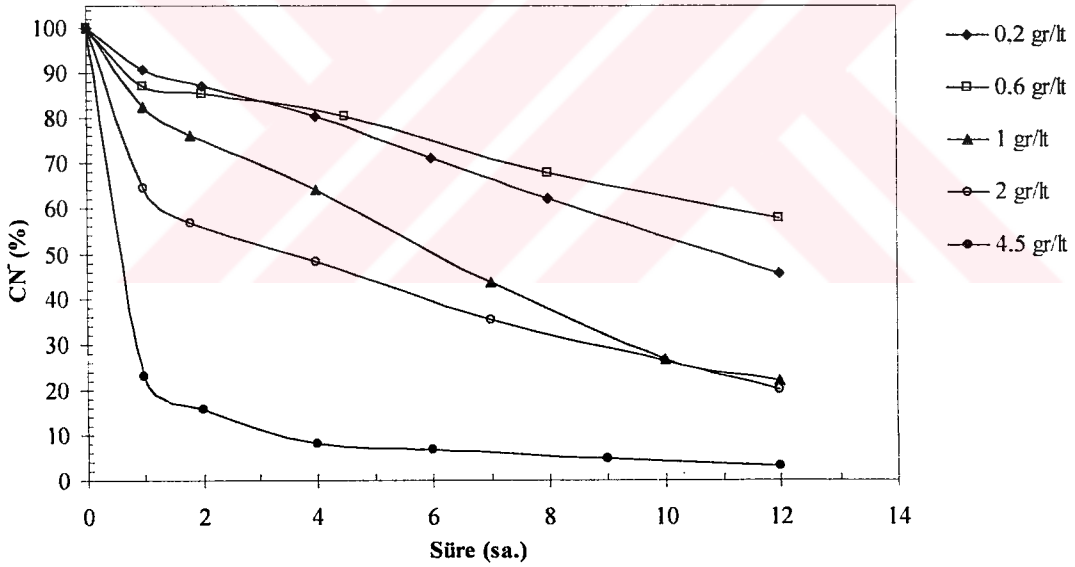
Şekil 3.47. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Ag10 üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık:16±2°C)



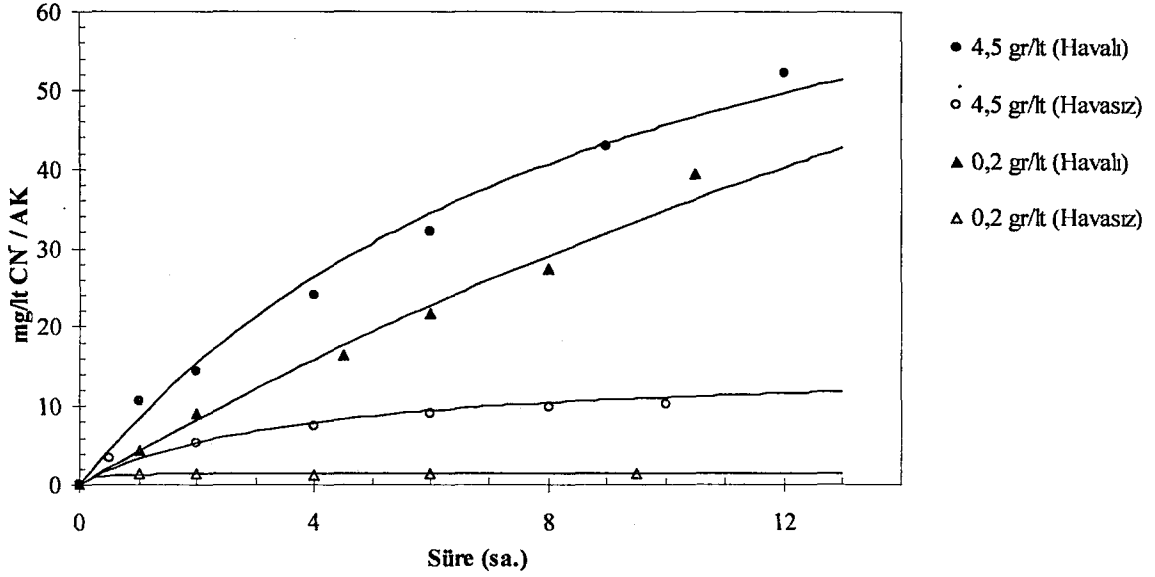
Şekil 3.48. Havasız ortamda farklı AK-Ag10 konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık:16±2°C)



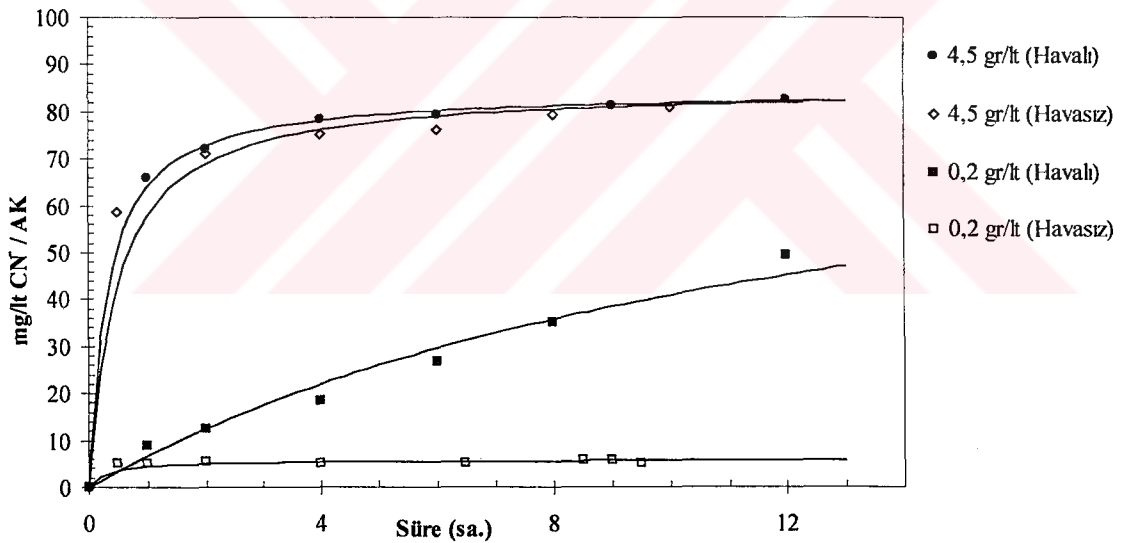
Şekil 3.49. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Ag10 üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0:100$ mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık:16±2°C)



Şekil 3.50. Havalı ortamda farklı AK-Ag10 konsantrasyonlarında çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi ($[CN^-]_0:100$ mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık:16±2°C)



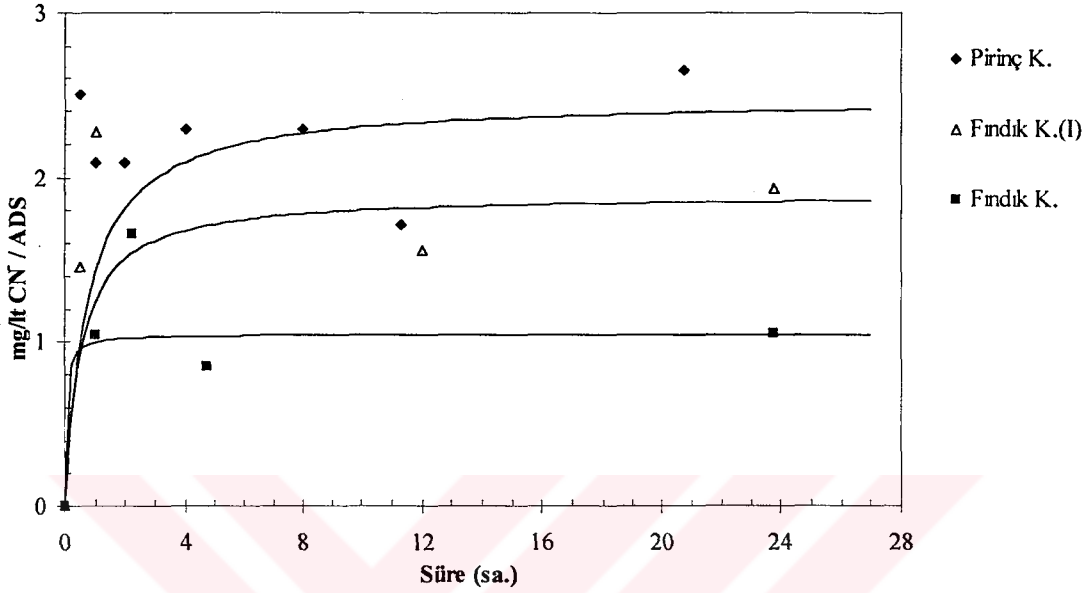
Şekil 3.51. Havalı ve havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında AK'nın siyanür adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



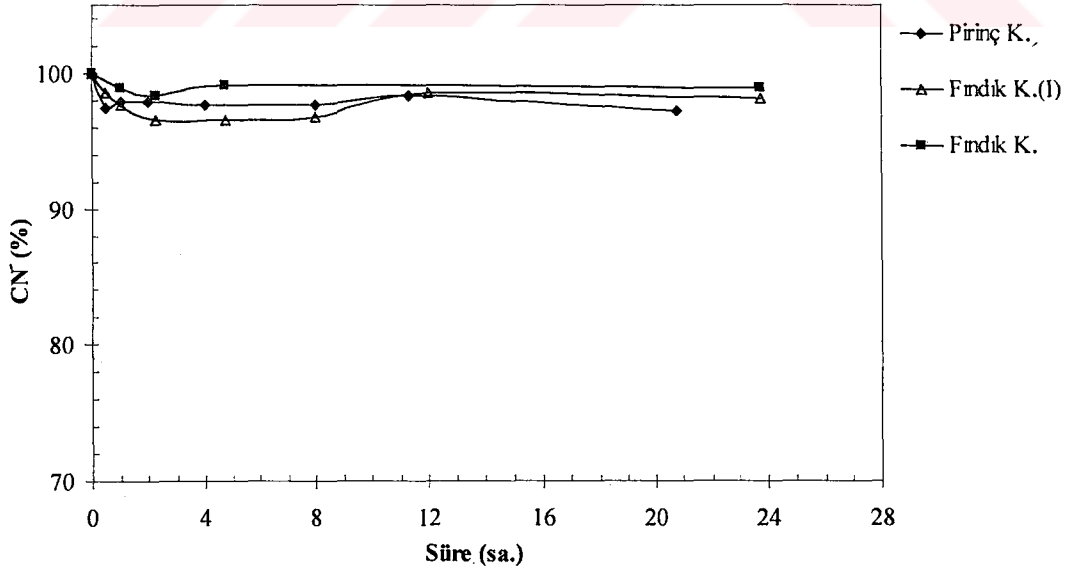
Şekil 3.52. Havalı ve havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında AK-Ag10'un siyanür adsorpsiyon kapasitelerinin karşılaştırılması ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5-11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)

Şekil 3.53'de havasız ortamda 1 gr/lt adsorplayıcı miktarında fındık kabuğu (ısıl işleminden geçmiş-FK(I) ve geçmemiş-FK) ve pirinç kabuklarının (PK) siyanür adsorpsiyon eğrileri ve Şekil 3.54'de bu deneylerdeki çözelti siyanür derişimindeki değişimler gösterilmiştir. Deney süresi (≈ 24 saat) sonunda FK, FK(I) ve PK'nın adsorpladığı siyanür sırasıyla 1, 1,7 ve 2,3 mg/lt CN/AK, uzaklaştırılan siyanür oranı ise %1, %2 ve %3'tür.

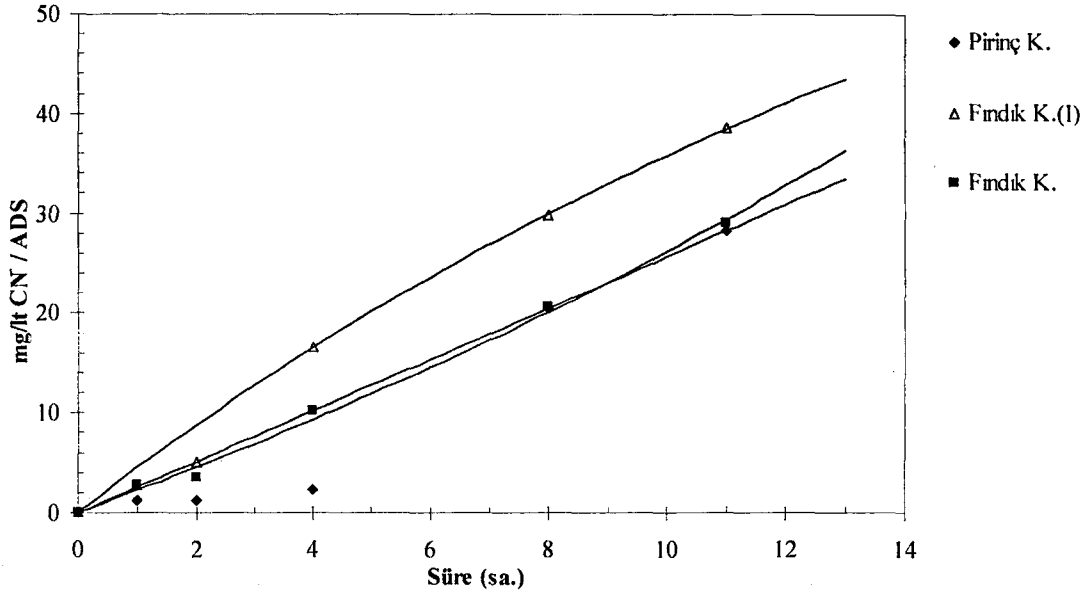
Saf AK ile karşılaştırıldığında bu malzemelerin siyanür adsorpsiyon kapasitelerinin düşük olmasına rağmen bu amaçla kullanılabilecekleri görülmektedir. Bu malzemeler kontrollü ortamlarda aktifleştirilerek adsorpsiyon kapasiteleri artırılabilir.



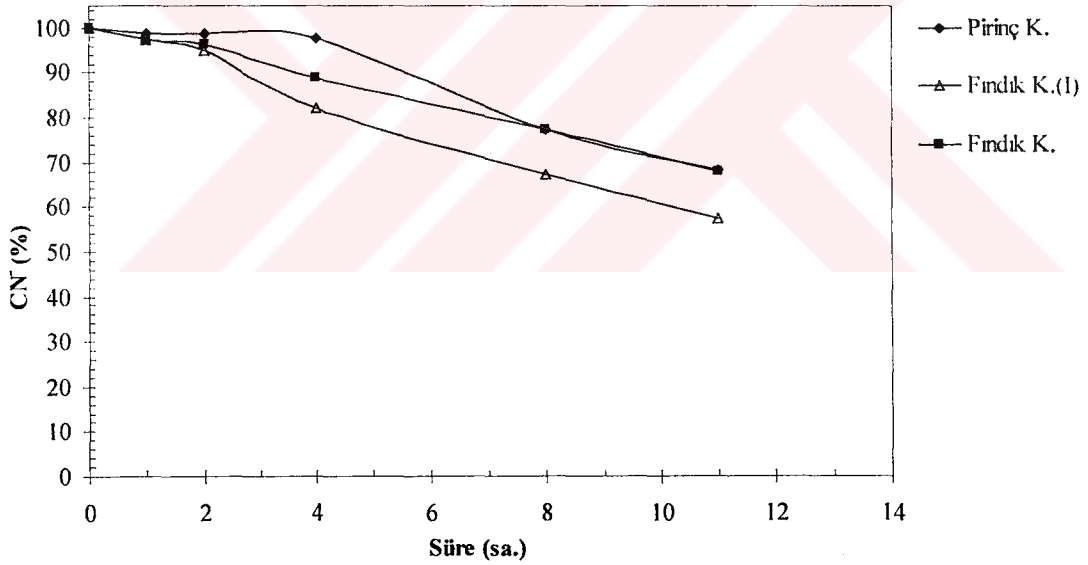
Şekil 3.53. Havasız ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür adsorpsiyonu (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



Şekil 3.54. Havasız ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



Şekil 3.55. Havalı ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür adsorpsiyonu (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, Hava:0,27 lt/dk., $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



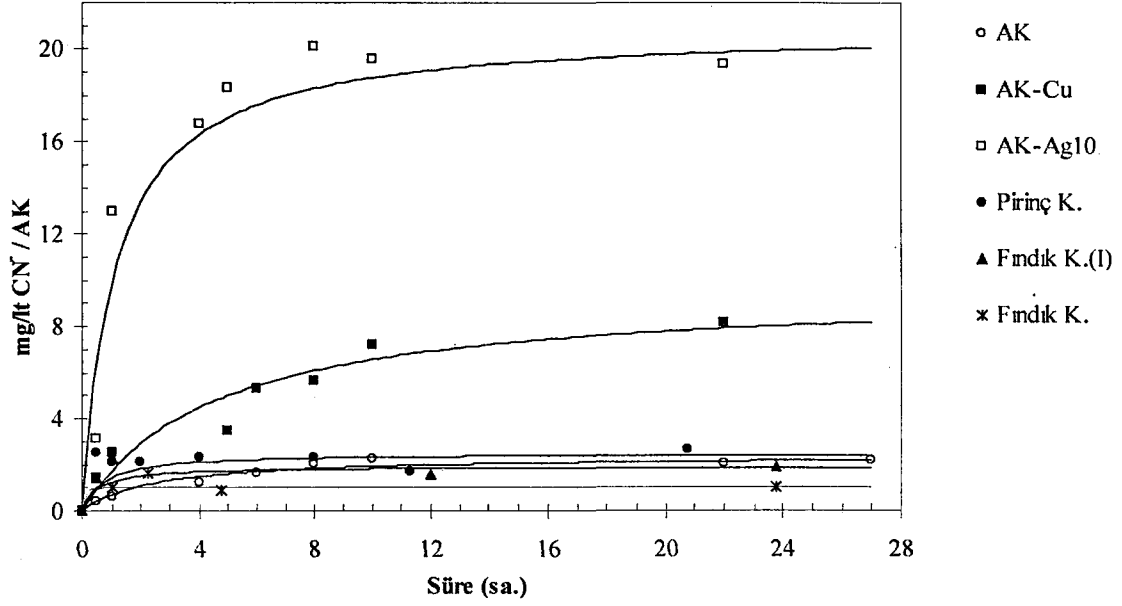
Şekil 3.56. Havalı ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.:1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)

Şekil 3.55'de havalı ortamda (0,27 lt/dk.) 1 gr/lt FK, FK(I) ve PK kullanıldığı deneylere ait siyanür adsorpsiyon eğrileri ve Şekil 3.56'da çözelti siyanür derişiminin değişimi sunulmuştur. Saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlarda varılan sonuçlara paralel olarak burada da hava ortamında adsorpsiyon kapasitesinin önemli ölçüde arttığı

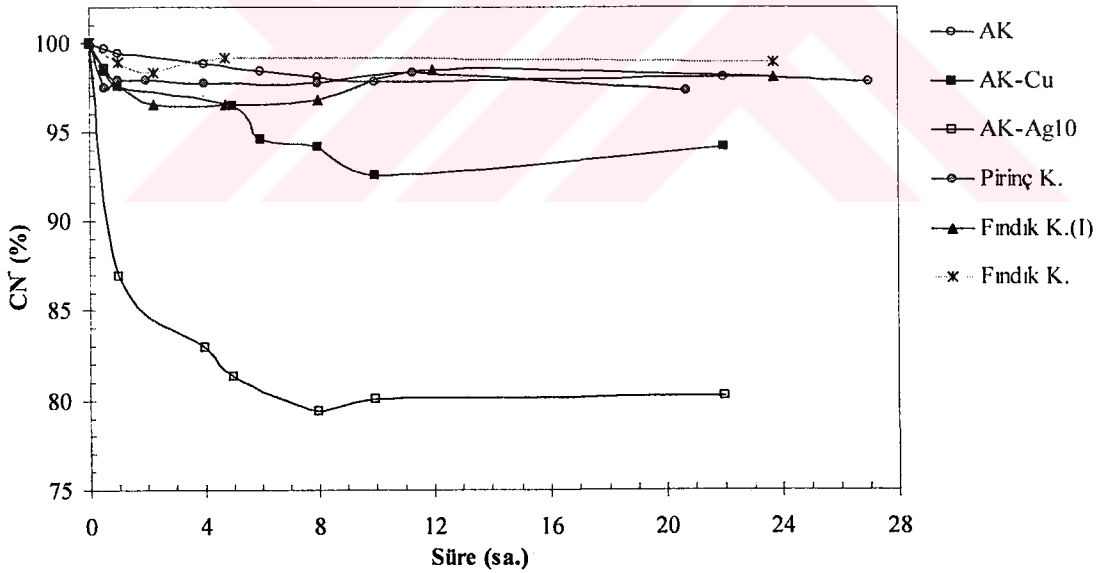
gözlendi. Deney süresi (≈ 11 saat) sonunda FK, FK(I) ve PK için adsorplanan siyanür sırasıyla 29, 39 ve 28 mg/lit CN/AK, siyanür uzaklaştırma oranları ise %33, %43 ve %32'dir. Bu sonuçlara göre ısıtılmanın fındık kabuğunun adsorpsiyon kapasitesini arttırdığı sonucuna varılabilir.

Şekil 3.57 ve 3.59'de adsorplama deneylerinde kullanılmış tüm adsorplayıcıların havasız ve havalı ortamda ve 1 gr/lit adsorplayıcı konsantrasyonundaki karşılaştırmalı siyanür adsorpsiyon eğrileri, Şekil 3.58 ve 3.60'de ise çözelti siyanür derişimindeki değışimler sunulmuştur. Sonuçlardan görüldüğü gibi gümüş emdirilmiş aktif karbon (AK-Ag10) havasız veya havalı ortamda en etkin ve hızlı adsorpsiyon kapasitesine sahiptir

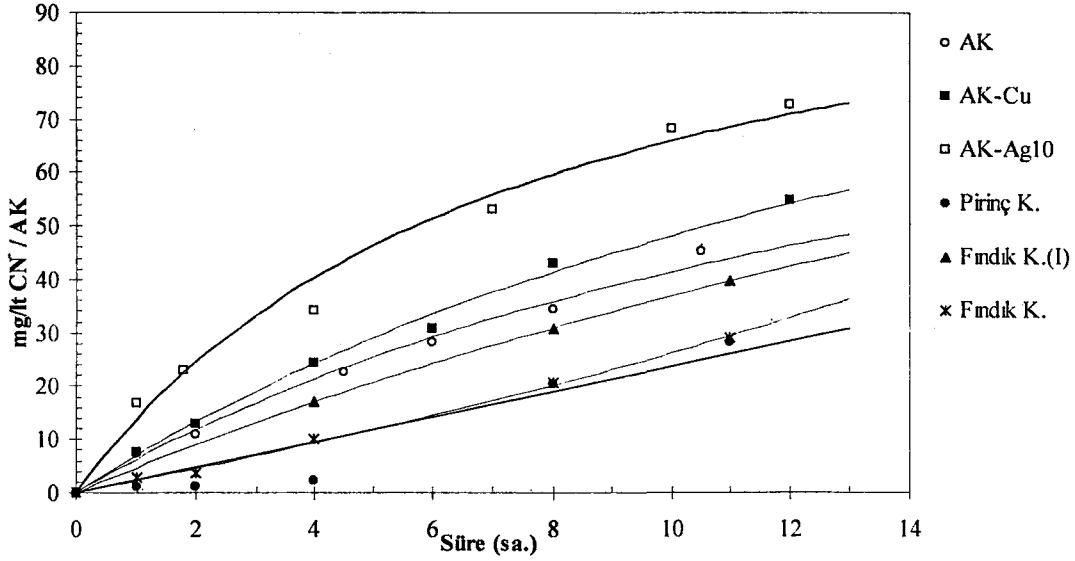
Tüm deneysel veriler değeriendirildiğinde metal emdirilmiş aktif karbonların siyanür adsorplama kapasitelerinin önemli ölçüde yüksek olduğu görülmektedir. Ortamda bulunan bakır vb. metal iyonlarının aktif karbonun siyanür uzaklaştırma hızını önemli ölçüde arttırdığı bilinmektedir (Mudder vd, 2001). Bu bilgiler ve varılan sonuçlar değeriendirildiğinde metal iyonlarının aktif karbon üzerine yüklenmesi sağlanarak aktif karbonların veya diğeri karbon esaslı malzemelerin siyanür adsorpsiyon kapasitelerinin önemli ölçüde arttırılabildiği ortaya çıkmaktadır. Bu çalışmada kullanılan fındık ve pirinç kabukları, aktif karbonlara kıyasla daha düşük adsorpsiyon kapasitelerine sahip olmalarına rağmen ucuz ve bol miktarda üretilmeleri sebebiyle siyanür uzaklaştırmada kullanılabilir. Bu malzemelerin adsorpsiyon kapasiteleri metal emdirme veya kimyasal aktivasyon yoluyla arttırılabilir.



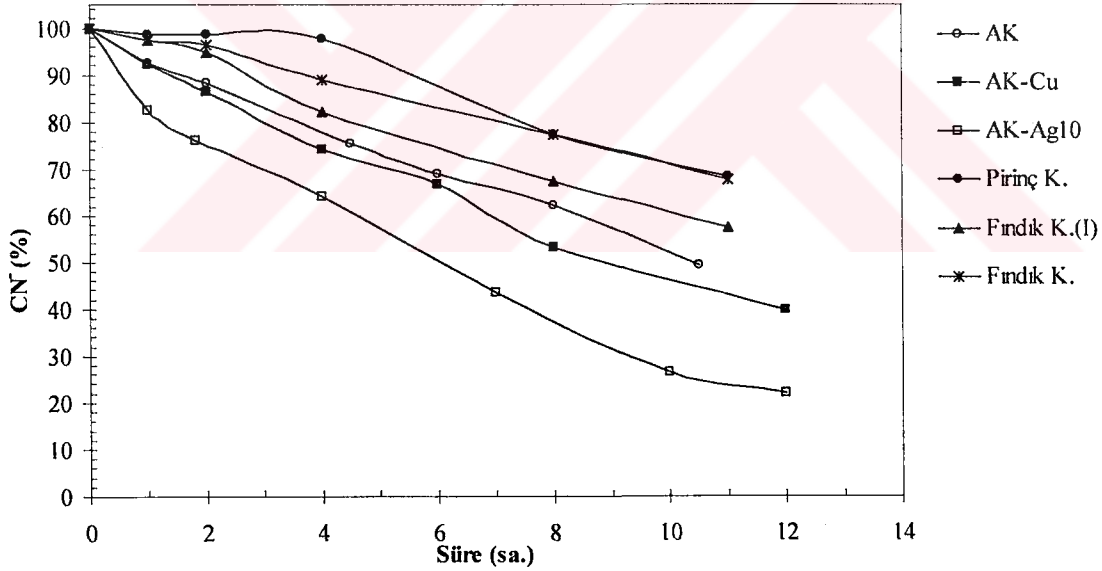
Şekil 3.57. Havasız ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) siyanür adsorpsiyonu kapasitelerinin karşılaştırılması (Adsorplayıcı kons.:1 gr/lt, $[CN]_0:100$ mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)



Şekil 3.58. Havasız ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) kullanıldığı çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, $[CN]_0: 100$ mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $16\pm 2^\circ C$)



Şekil 3.59. Havalı ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) siyanür adsorpsiyonu kapasitelerinin karşılaştırılması (Adsorplayıcı miktarı: 1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)



Şekil 3.60. Havalı ortamda adsorplayıcı olarak kullanılan aktif karbonlar (AK, AK-Cu, AK-Ag10), fındık (FK, FK(I)) ve pirinç kabuğunun (PK) kullanıldığı çözelti siyanür derişiminin süreyle değişimi (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, $[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11, Sıcaklık: $16 \pm 2^\circ C$)

3.5.1.1. Aktif Karbon ile Siyanür Adsorpsiyonu Kinetiği

İnorganik anyon ve katyonların bir katı üzerine adsorpsiyon kinetiği için farklı hız modelleri kullanılmaktadır (Aksu ve Sezer, 2000; Aksu, 2002). Bu çalışmada siyanürün aktif karbon ve diğer adsorplayıcılar üzerine adsorpsiyon kinetiği araştırılmış ve psödo-ikinci dereceden kinetik modelin en uygun model olduğu bulunmuştur. Bölüm 3.5.1'de sunulan adsorpsiyon eğrileri ikinci dereceden hız modeli uygulanarak türetilmiştir. Psödo-ikinci dereceden hız denklemi aşağıda gösterilmiştir:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q)^2 \quad (3.9)$$

k_2 : İkinci dereceden hız sabiti (lt/mg/dk)

q : Herhangi bir zamanda aktif karbon üzerine adsorbe olan CN^- (mg/lt CN^-/AK)

q_e : Denge zamanında aktif karbon üzerine adsorbe olan CN^- (mg/lt CN^-/AK)

t : Süre (dk.)

Yukarıdaki eşitliğin integrali ($t=0, t=t; q=0, q=q$) alınırsa 3.10 nolu denklem elde edilir. Bu denklem düzenlenerek doğrusal forma ($y=ax+b$) getirilir (3.11) ve t/q 'ya karşılık t doğrusu çizilir. Bu doğrunun eğiminden ($1/q_e$) q_e , y eksenini kestiği noktadan ($1/k_2 \cdot q_e^2$) ise k_2 değerleri bulunur.

$$q = \frac{q_e^2 \cdot t \cdot k_2}{1 + q_e \cdot t \cdot k_2} \quad (3.10)$$

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (3.11)$$

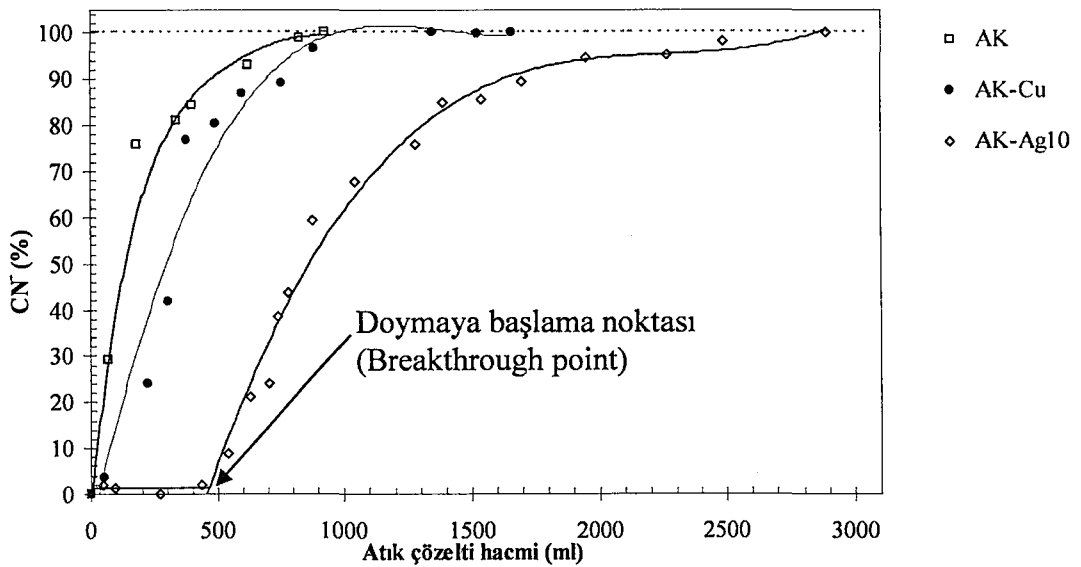
Tablo 3.7'de havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında bulunan psödo-ikinci dereceden hız sabiti (k_2), denge adsorpsiyon kapasitesi (q_e) sunulmuştur. Verilere göre adsorplayıcı miktarı arttıkça uzaklaştırılan siyanürün arttığı (q_e) görülmektedir.

Tablo 3.7. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında psödo-ikinci dereceden kinetik model parametreleri

(gr/lt)	AK			AK-Cu			AK-Ag10		
	k_2 (lt/mg/dk)	q_e (mg/lt)	R^2	k_2 (lt/mg/dk)	q_e (mg/lt)	R^2	k_2 (lt/mg/dk)	q_e (mg/lt)	R^2
0,2	3,708	1,47	0,99	0,320	4,5	0,98	0,497	5,80	1
1	0,173	2,37	0,99	0,102	6,33	0,95	0,124	20,17	1
2	0,046	5,49	0,94	0,087	12,08	0,99	0,111	31,21	1
3	0,025	12,52	0,94	0,043	20,90	1,00	0,057	57,66	1
4,5	0,018	15,11	0,99	0,041	32,39	1,00	0,025	85,20	1

3.5.2. Kolon Deneyleri

Kolon deneyleri adsorplayıcı malzemelerin doyma kapasitelerinin (breakthrough) belirlenmesi amacıyla yapılmıştır. Deneylerde sürekli akışlı kolon sistemi kullanılarak adsorplayıcı malzemenin devamlı olarak taze çözeltiyle ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt) teması sağlanmıştır. Bu çalışmada saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlar (AK, AK-Cu ve AK-Ag10) kullanılmıştır. AK, AK-Cu ve AK-Ag10 için doymaya başlama noktaları daha önceki bölümlerde sunulan adsorpsiyon kapasitelerine uygun olarak $V_{AK} < V_{AK-Cu} < V_{AK-Ag10}$ olarak bulunmuştur. AK-Ag10 (5 gr) dolu kolon yaklaşık 500 ml (≈ 50 yatak hacmi) siyanür çözeltisi geçirildikten sonra “doymaya başlama noktası”na ulaşmıştır. AK, AK-Cu ve AK-Ag10 için doyma hacimleri sırasıyla 929, 1525 ve 2891 ml olarak bulunmuştur.



Şekil 3.61. AK, AK-Cu ve AK-Ag10'nun kolon deneylerine ait siyanür adsorplama eğrileri ($[CN^-]_0$:100 mg/lt, Akış hızı:1,5±0,4 ml/dk., pH 11, Sıcaklık:17±2°C)

Bu bulgulara paralel olarak, Adhoum ve Monser (2002) saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlarla siyanürün uzaklaştırılmasını inceledikleri çalışmada metal emdirilmiş aktif karbonların daha yüksek adsorpsiyon kapasitelerine ulaştığını bulmuşlardır. Yaptıkları çalışmada gümüş emdirilmiş aktif karbonların saf aktif karbonlardan ~4 kat daha fazla CN⁻ adsorpladığını bulmuşlardır.

3.5.3. Adsorpsiyon İzoterminin Belirlenmesi

Adsorpsiyon izotermi, belli miktardaki adsorplayıcı malzeme ile farklı derişimlerdeki adsorbat (adsorbe olan madde) çözeltilerini belli sıcaklıkta dengeye ulaştırarak elde edilmektedir. Adsorpsiyon izotermi yaygın olarak Langmuir ve Freundlich modelleri ile ifade edilmektedir (Aksu, 2002).

Langmuir izotermi temel olarak üç varsayıma dayanmaktadır:

- Adsorplama işleminde adsorplayıcı yüzeyi tek tabaka ile kaplanır.
- Tüm adsorpsiyon alanları adsorbat moleküllerine eşit miktarda çekim uygular ve yüzey mikroskobik düzeyde mükemmel derecede düzdür.
- Belli bir alanda adsorplanacak bir molekülün tutunma yeteneği diğer alanların boş veya dolu olmasında bağımsızdır.

Langmuir izotermi aşağıdaki eşitlikle ifade edilmektedir:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_d}{1 + b \cdot C_d} \quad (3.12)$$

q_e : Denge durumunda aktif karbon üzerine adsorplanmış adsorbat (mg CN⁻/gr AK)

C_d : Denge durumunda çözeltideki adsorbat derişimi (mg/l CN⁻)

Q : Maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg CN⁻/gr AK)

b : Sabit (lt/mg)

Bu eşitlik uygun biçimde düzenlendikten sonra doğrusal forma dönüştürülür:

$$\frac{C_d}{q_e} = \frac{1}{Q \cdot b} + \frac{1}{Q} C_d \quad (3.13)$$

C_d/q_e 'ye karşılık C_d doğrusu çizilir. Bu doğrunun eğiminden Q , y eksenini kestiği noktadan ise b değerleri bulunur.

Freundlich'e göre adsorplayıcı malzemenin yüzeyi heterojendir yani farklı türdeki adsorpsiyon alanlarından oluşmaktadır. Freundlich izotermi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir:

$$q_e = K_F \cdot (C_d)^{1/n} \quad (3.14)$$

Burada;

q_e : Denge durumunda aktif karbon üzerine adsorplanmış adsorbat (mg CN/gr AK)

C_d : Denge durumunda çözeltideki adsorbat derişimi (mg/lit CN)

K_F : Adsorpsiyon kapasitesini gösteren Freundlich sabiti (lt/gr)

n : Adsorpsiyon şiddetini gösteren Freundlich sabiti

Freundlich denlemi iki tarafının logaritması alınıp düzenlenerek;

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_d \quad (3.15)$$

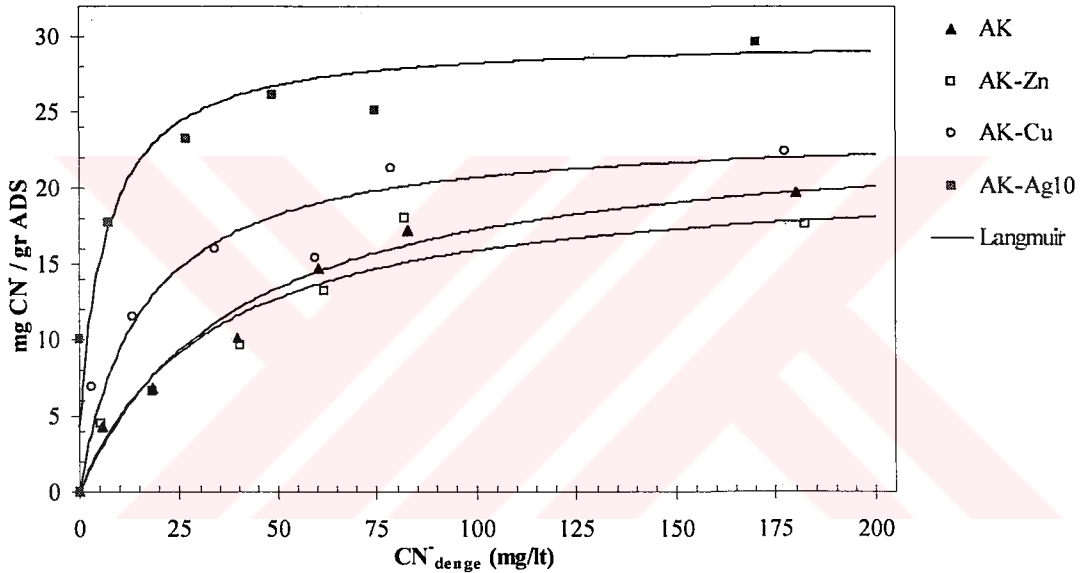
doğrusal duruma getirilir. $\ln q_e$ 'ye karşılık $\ln C_d$ doğrusu çizilir. Bu doğrunun eğiminden n sabiti ve y eksenini kestiği noktadan K_F sabiti belirlenir.

Saf ve metal emdirilmiş aktif karbonlar, pirinç ve fındık kabukları (ısıtıl işleminden geçmiş) için adsorpsiyon izotermi deney verilerine Langmuir ve Freundlich izotermi uygulanmıştır. Langmuir izotermi verilerle daha yüksek korelasyonundan dolayı Langmuir modelinin daha uygun olduğu bulunmuştur (Tablo 3.8). Şekil 3.62'de gösterilen çizgisel eğriler Langmuir adsorpsiyon izotermi ile çizilmiştir.

Görüldüğü gibi en yüksek adsorpsiyon kapasitesi 29,88 mg CN/gr AK ile AK-Ag10'a aittir (Şekil 3.62). Kullanılan adsorplayıcıların adsorpsiyon kapasiteleri Bölüm 3.5.1 ve Bölüm 3.5.2'de sunulan sonuçlarla paralellik göstermektedir.

Tablo 3.8. Farklı adsorplayıcı malzemelerin siyanür adsorpsiyonu için Langmuir ve Freundlich değişkenleri

Adsorplayıcı	Langmuir			Freundlich		
	Q (mg/gr)	b (lt/mg)	R ²	K _f	n	R ²
AK	24,10	0,03	0,976	1,82	2,08	0,970
AK-Ag10	29,88	0,17	0,994	13,33	6,34	0,943
AK-Cu	23,95	0,06	0,980	5,20	3,39	0,955
AK-Zn	21,01	0,03	0,961	2,04	2,27	0,937
Fındık K.(I)	11,09	0,05	0,959	1,94	2,87	0,889
Pirinç K.	8,83	0,22	0,962	2,06	3,09	0,735



Şekil 3.62. AK, AK-Ag10, AK-Cu ve AK-Zn'nin adsorpsiyon izotermeleri (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, pH 11, Sıcaklık: 16±3°C)

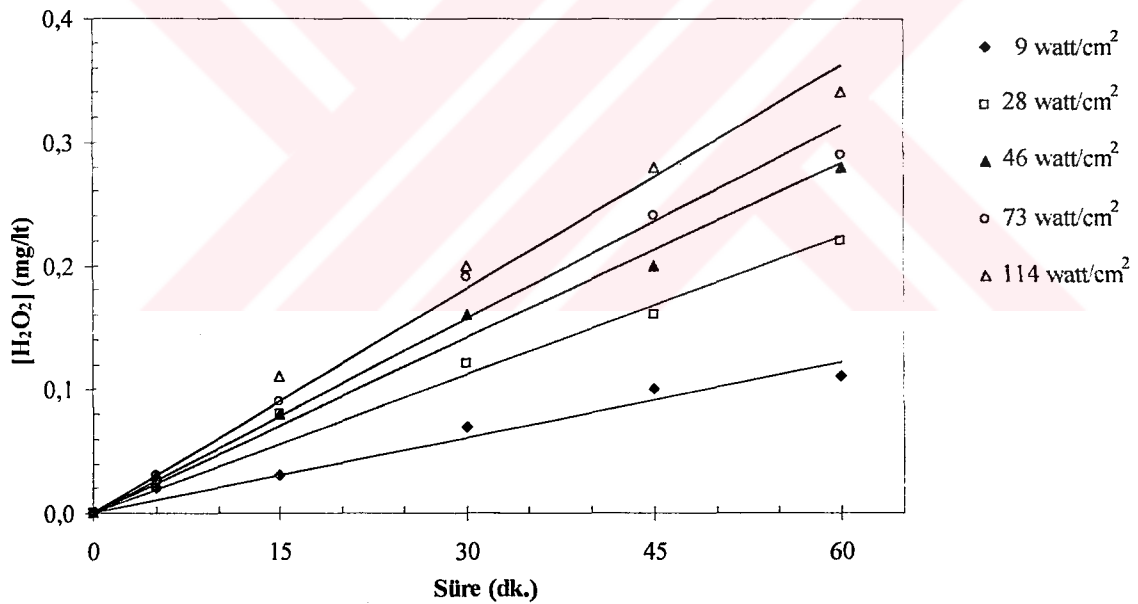
3.6. Ses ötesi (Ultrasonik) Dalgalarla Serbest Siyanürün Bozundurulması

Ses ötesi dalgalarla sulu ortamlarda H₂O₂ ve OH· radikalleri gibi yüksek oksitleyici özelliğe sahip reaktifler oluştururlar (Hong vd., 1999; Hung, 2000). Bu özelliğinden dolayı ses ötesi dalgalar atık sulardaki zararlı bileşenlerin uzaklaştırılmasında kullanılabilirler. Bu bölümde ses ötesi dalgalarla H₂O₂ oluşumuna ses ötesi gücün, başlangıç H₂O₂ derişiminin, havanın, sıcaklığın ve pH'nın etkisi incelenmiştir

3.6.1. Ses Ötesi Dalgalarla Suda Hidrojen Peroksit Oluşumu

3.6.1.1. Gücün Etkisi

Ses ötesi şiddetin artmasıyla H_2O_2 oluşumunun önemli ölçüde artış gösterdiği görülmektedir (Şekil 3.63). Deney süresi (60 dk.) sonunda H_2O_2 oluşumunun 114 watt/cm² şiddetinde en yüksek değere (0,34 mg/l) ulaştığı belirlenmiştir. Ses ötesi şiddet 9'dan 114 watt/cm²'ye arttırıldığında H_2O_2 oluşum hızı ~3 kat artmıştır (Tablo 3.9). Bu çalışmada elde edilen verilerle karşılaştırıldığında (Tablo 3.9), Hong vd. (1999) 60 watt/cm² (20 kHz) ses ötesi şiddette daha yüksek H_2O_2 oluşum hızı (1,43 mg/l/dk.) bildirmişlerdir. Bunun sebebi yazarların deneyleri daha düşük çözelti hacminde (50 ml) ve kısa sürede (6 dk.) gerçekleştirmiş olmalarından kaynaklanabilir. Aynı çalışmada süre arttıkça oluşan H_2O_2 'nin tekrar bozunduğu bildirilmiştir.



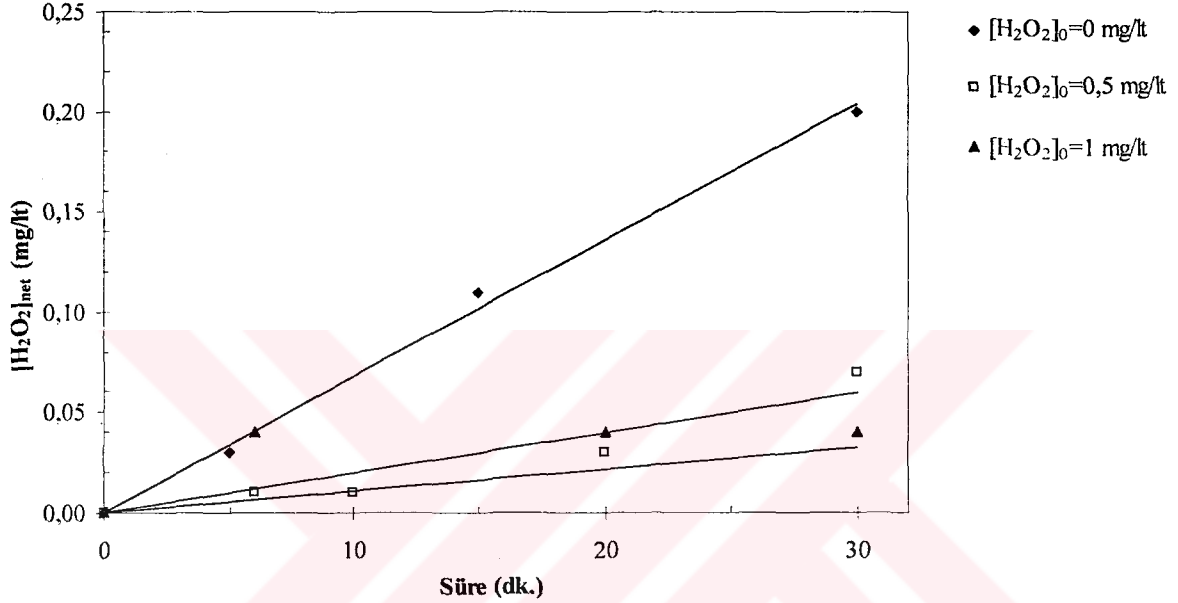
Şekil 3.63. Gücün H_2O_2 oluşumuna etkisi (pH 6,6, Sıcaklık: 25±1°C)

Tablo 3.9. Farklı ses ötesi güçlerde H_2O_2 oluşum hızı (k: Sıfırinci dereceden hız sabiti)

Şiddet (watt/cm ²)	k (x10 ⁻³ mg/l/dk)	R ²
9	2,030	0,986
28	3,734	0,992
46	4,716	0,996
73	5,225	0,990
114	6,022	0,995

3.6.1.2. Başlangıç Hidrojen Peroksit Derişiminin Etkisi

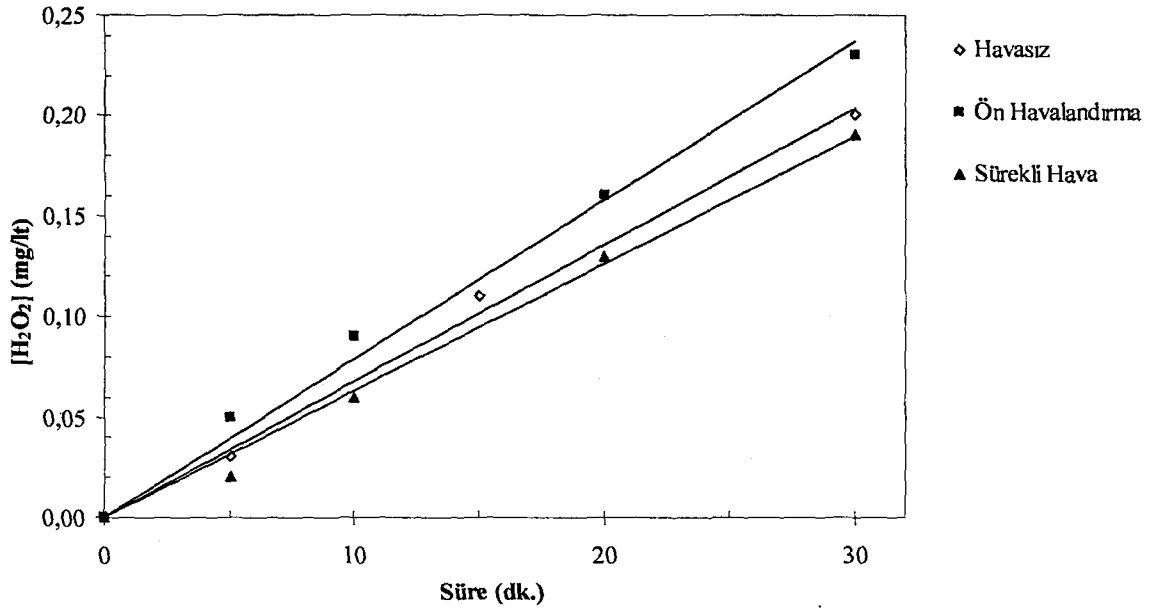
Ortamdaki başlangıç H_2O_2 derişiminin H_2O_2 oluşumu üzerinde olumsuz etkisi olduğu bulunmuştur (Şekil 3.64). Bu durumun sebebi ses ötesi dalgalarla suda H_2O_2 oluşumu gerçekleşirken aynı zamanda oluşan veya ortamda var olan hidrojen peroksitin bozunması olabilir (Mason ve Lorimer, 2002).



Şekil 3.64. Başlangıç H_2O_2 derişiminin H_2O_2 oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm², pH₀ 6,2, Sıcaklık: 25±1°C)

3.6.1.3. Havanın Etkisi

Ses ötesi etki oyuklanma (kavitasyon) kabarcıklarının oluşumuyla ilgilidir (Alp, 1998). Sulu ortamda bulunan çözünmüş gaz veya küçük gaz kabarcıkları oyuklanma için çekirdek görevi görürler ve oyuklanma sürecini hızlandırırlar. Eğer bir sıvıya ses ötesi etki uygulanmadan önce sıvıda çözünmüş gaz bulunuyorsa bu durum oyuklanma olayını olumlu yönde etkiler (Mason ve Peters, 2002). Bu bilgilere paralel olarak deneye başlamadan önce suya hava verildiği durumda hava verilmeden yapılan deneylere göre önemli derecede fazla H_2O_2 oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 3.65). Sürekli hava verildiğinde muhtemelen hava kabarcıklarının iri boyutlu olmasından dolayı, H_2O_2 oluşumu olumsuz yönde etkilenmiştir. Tablo 3.10'da farklı hava ortamlarında H_2O_2 oluşum hızları sunulmuştur.



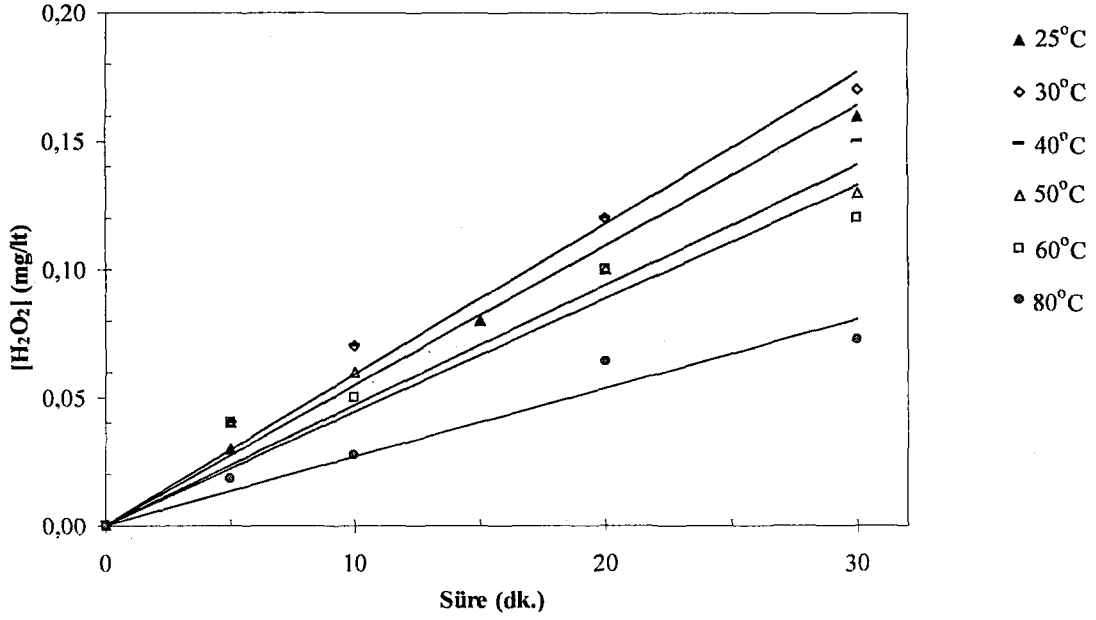
Şekil 3.65. Havanın H₂O₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm², Hava: 0-0,27 lt/dk., pH₀ 6,7, Sıcaklık: 25±1°C).

Tablo 3.10. Farklı hava ortamlarında H₂O₂ oluşum hızı (k: Sıfırıncı dereceden hız sabiti)

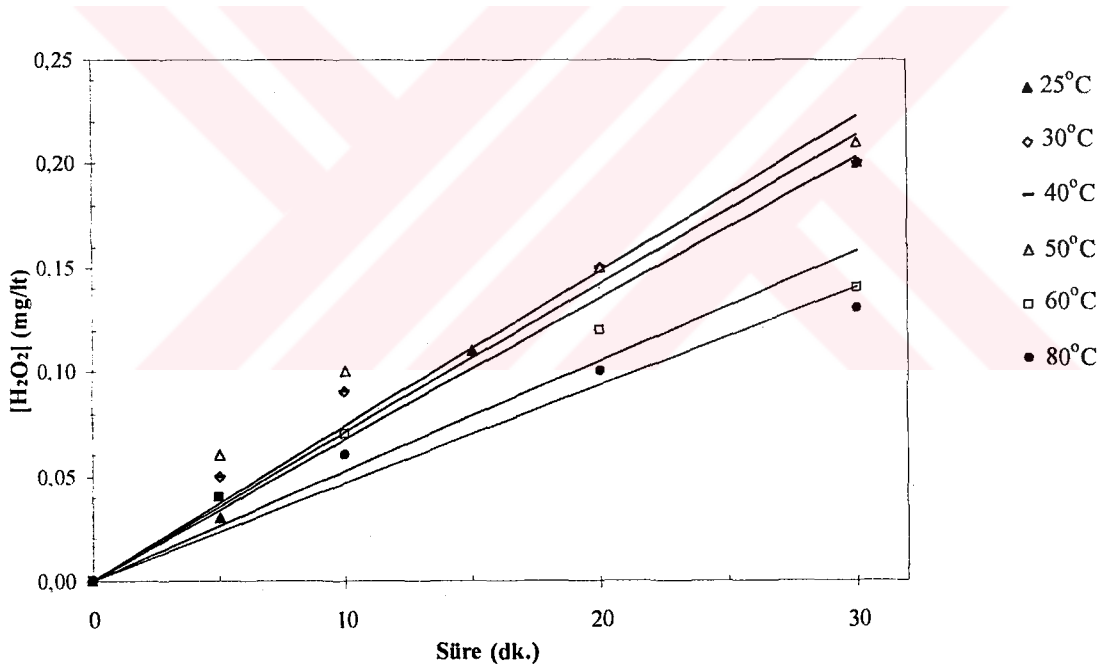
	k (x10 ⁻³ mg/lt/dk)	R ²
Havasız	0,602	0,995
Ön Havalandırma	0,789	0,997
Sürekli Hava	0,632	0,997

3.6.1.4. Sıcaklığın Etkisi

Sıcaklık oyuklanma kabarcıklarının oluşumu olumsuz etkilemektedir (Mason ve Lorimer, 2002). Şekil 3.66 ve 3.67'de sırasıyla 46 w/cm² ve 114 w/cm² ses ötesi şiddetlerde sıcaklığın (25-80°C) H₂O₂ oluşumuna etkisi görülmektedir. Tablo 3.11'de farklı sıcaklıklardaki (25-80°C) H₂O₂ oluşum hızları gösterilmiştir. Düşük ses ötesi şiddette (46 w/cm²) ilk 5 dk. içinde 30-50°C'de aynı H₂O₂ oluşumu gözlenmişken 30 dk. sonunda en yüksek H₂O₂ oluşumu 30°C'de gerçekleşmiştir. Bu sonuçlar sıcaklığın artmasıyla zaman bağlı olarak oluşan H₂O₂'in bozunmasının da arttığını göstermektedir. Bölüm 3.4.4'de yüksek sıcaklıkta H₂O₂'in bozunma hızının artış gösterdiği ortaya konmuştur (Şekil 3.36).



Şekil 3.66. Sıcaklığın H₂O₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 46 watt/cm², pH₀ 6,7)



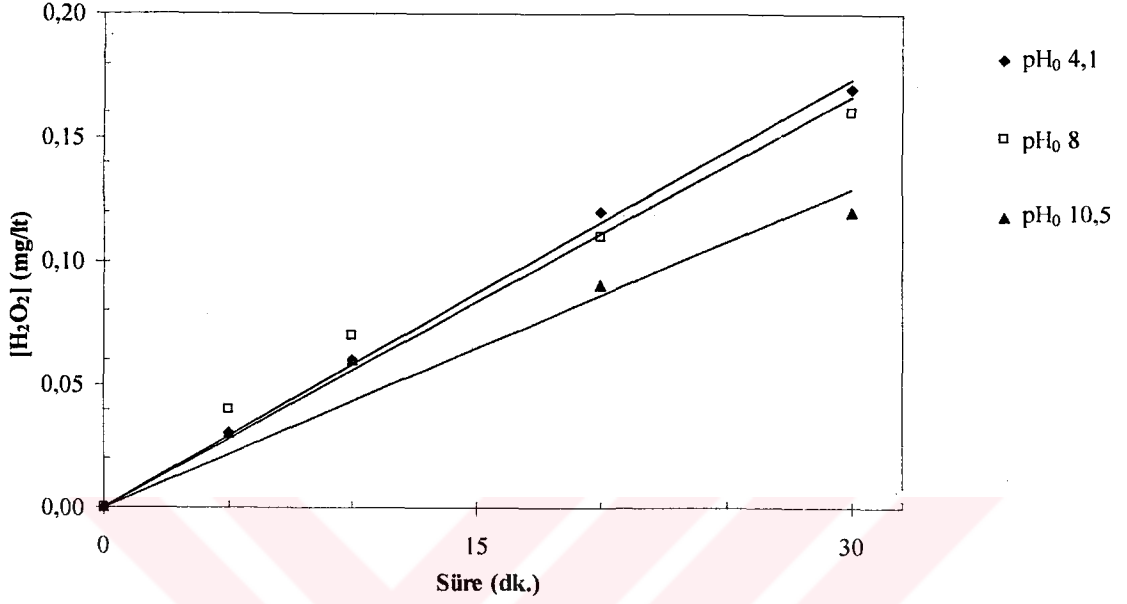
Şekil 3.67. Sıcaklığın H₂O₂ oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm², pH₀ 6,7)

Tablo 3.11. Farklı sıcaklıklarda H₂O₂ oluşum hızı (Sıfırcı dereceden hız sabiti, k: x10⁻³ mg/l/dk)

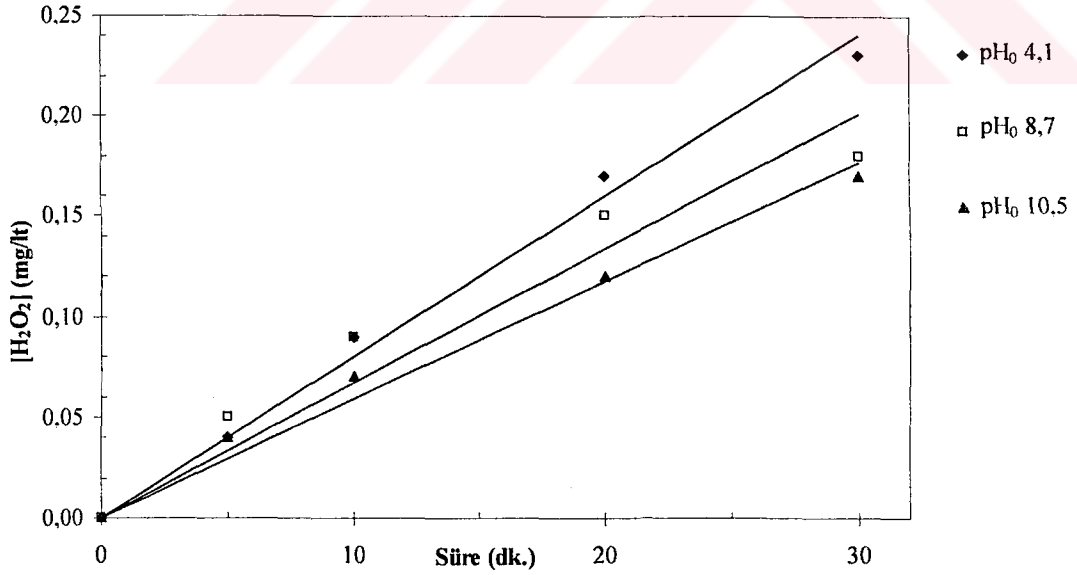
°C	46 watt/cm ²						114 watt/cm ²					
	25	30	40	50	60	80	25	30	40	50	60	80
k	5,35	5,90	5,47	4,70	4,42	26,84	6,78	7,12	7,12	7,44	5,26	4,70
R ²	1,00	0,99	0,98	0,98	0,98	0,98	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98

3.6.1.5. pH'nın Etkisi

pH yükseldikçe H_2O_2 oluşumunda azalma olduğu bulunmuştur (Şekil 3.68 ve 3.69).



Şekil 3.68. Başlangıç pH'sının H_2O_2 oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 46 watt/cm², Sıcaklık: 25±1°C)



Şekil 3.69. Başlangıç pH'sının H_2O_2 oluşumuna etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm², Sıcaklık: 25±1°C)

pH 10,5'da 46 w/cm² ses ötesi şiddette H₂O₂ üretim hızı 4,32x10⁻³ mg/lt/dk. iken pH 4,1'de 5,8x10⁻³ mg/lt/dk.'ya arttığı belirlenmiştir (Tablo 3.12). Bu durum Bölüm 3.4.5'de sunulan bulgulara paralel olarak pH artışıyla H₂O₂'in kararlılığının azalmasına bağlanabilir.

Tablo 3.12. Farklı pH'larda H₂O₂ oluşum hızı (k: Sıfırıncı dereceden hız sabiti)

pH ₀	46 watt/cm ²			114 watt/cm ²		
	4,1	8	10,5	4,1	8,7	10,5
k (x10 ⁻³ mg/lt/dk)	5,789	5,544	4,316	8	6,702	5,895
R ²	0,999	0,991	0,983	0,997	0,977	0,994

3.6.2. Ses Ötesi Dalgalarla Siyanürün Bozundurulması

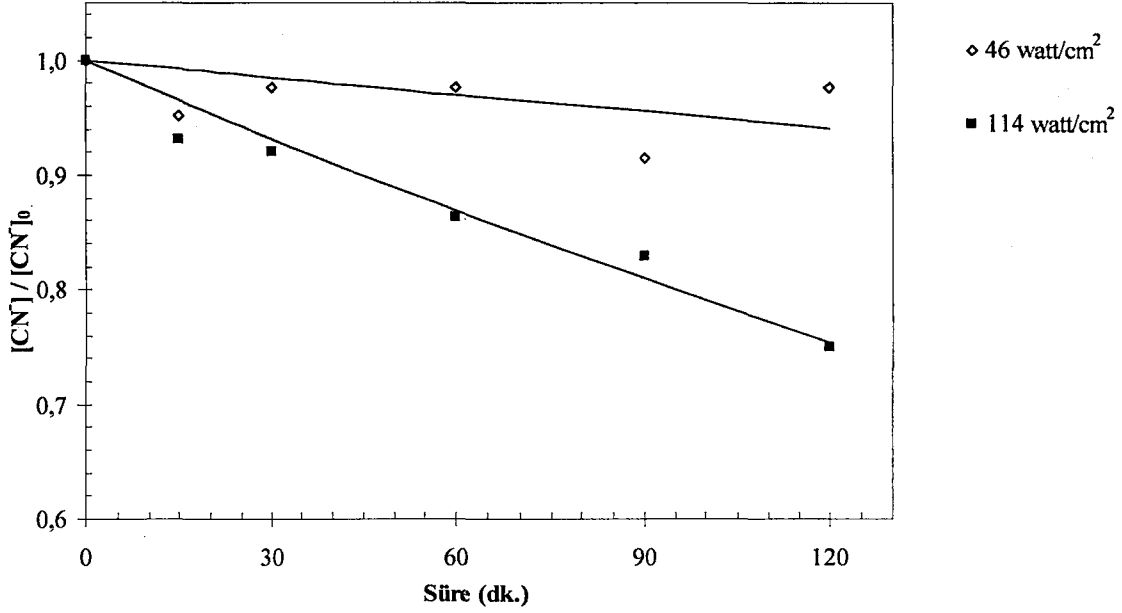
Ses ötesi dalgalar sulu ortamda H₂O₂ oluşumuna neden olmaktadır (Bölüm 3.6.1). Dolayısıyla ses ötesi dalgalar serbest siyanürün oksitlenerek bozundurulmasında kullanılabilir (3.13). Bu konu farklı araştırmacılar tarafından incelenmiştir (Shirgaonkar ve Pandit, 1997; Hong vd., 1999).



Bu bölümde ses ötesi şiddetin, CCl₄ ve NaCl konsantrasyonunun ses ötesi dalgalarla siyanürün bozundurulmasına etkisi incelenmiştir.

3.6.2.1. Gücün Etkisi

Hidrojen peroksit oluşumu deneylerinde elde edilen sonuçlara paralel olarak, ses ötesi şiddet arttıkça serbest siyanürün bozunma hızı ve miktarında artış gözlenmiştir (Şekil 3.70). Deney süresi (120 dk.) sonunda 114 watt/cm² şiddetinde siyanürün %25'i uzaklaştırılmıştır. Birinci dereceden siyanür bozundurma hızı ses ötesi şiddet 46 W/cm²'dan 114 W/cm²'ye arttırıldığında 4,6 kat artmıştır. Ancak Shirgaonkar ve Pandit (1997) yaptıkları çalışmada ses ötesi şiddetin siyanür bozundurma hızına önemli bir etkisi olmadığını bulmuşlardır.



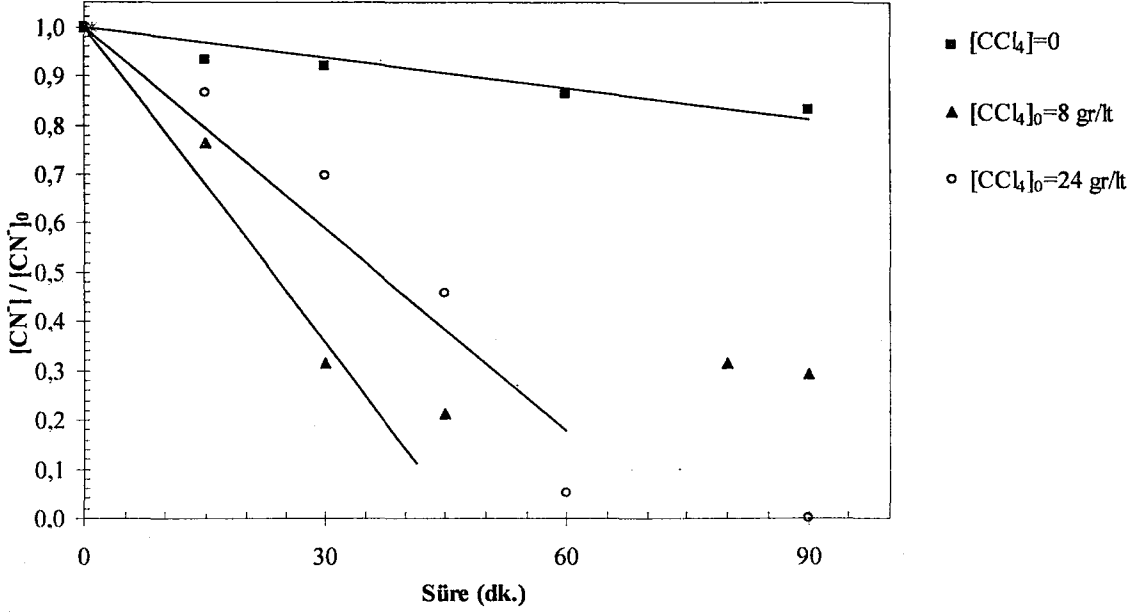
Şekil 3.70. Ses ötesi şiddetinin siyanür bozunmasına etkisi ([CN]₀: 20 mg/lit, pH 10,5–11, Sıcaklık: 25±2°C)

3.6.2.2. Başlangıç Karbon Tetraklorür (CCl₄) Derişiminin Etkisi

Ses ötesi etkinin karbon tetraklorürü (CCl₄) bozundurduğu farklı araştırmacılar tarafından ortaya konmuştur (Pétrier ve Francony, 1997; Shirgaonkar ve Pandit, 1997). Ayrıca ses ötesi dalgalarla karbon tetraklorür (CCl₄) bozunduğunda klorin (Cl₂) oluşmaktadır (Hung, 2000).



Klorin (Cl₂) atık sularındaki siyanürü bozundurmak için kullanılan alkali klorlama yönteminde kullanılmaktadır (Mudder vd., 2001). Şekil 3.71 ve Tablo 3.13'den görüldüğü gibi CCl₄ derişimi 24 gr/lit'ye çıkarıldığında siyanürün bozunma hızınının 14,4 kat artmıştır. CCl₄ derişimi 8 gr/lit olduğunda başlangıçtaki siyanür bozunma hızınının yüksek olmasına rağmen 30. dk.'dan sonra siyanür bozunmasının durduğu gözlenmiştir. Bu durum ortamdaki CCl₄'ün tükenmesine bağlanabilir. Başlangıç CCl₄ derişimi 24 gr/lit iken 60 dk. sonunda siyanür derişiminin <1 mg/lit'ye düştüğü bulunmuştur. Benzer şekilde Shirgaonkar ve Pandit (1997) yaptıkları çalışmada ortamdaki siyanürün CCl₄ varlığında daha hızlı bozunmaya uğradığını ve bozunmanın CCl₄ miktarının artmasıyla arttığını göstermişlerdir.



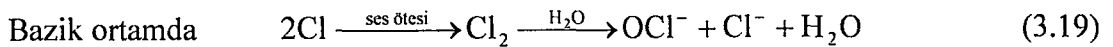
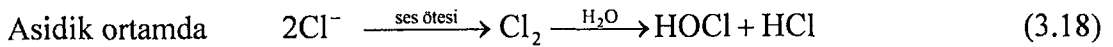
Şekil 3.71. Başlangıç CCl₄ derişiminin siyanür bozunmasına etkisi (Ses ötesi şiddet: 114 watt/cm², [CN⁻]₀: 20 mg/l, pH 10,5–11, Sıcaklık: 30±2°C)

Tablo 3.13. Farklı CCl₄ derişimlerinde siyanür bozunması

[CCl ₄] ₀ (mg/l)	k (x10 ⁻² dk ⁻¹)	R ²
0	0,235	0,986
8	3,441	0,945
24	3,382	0,790

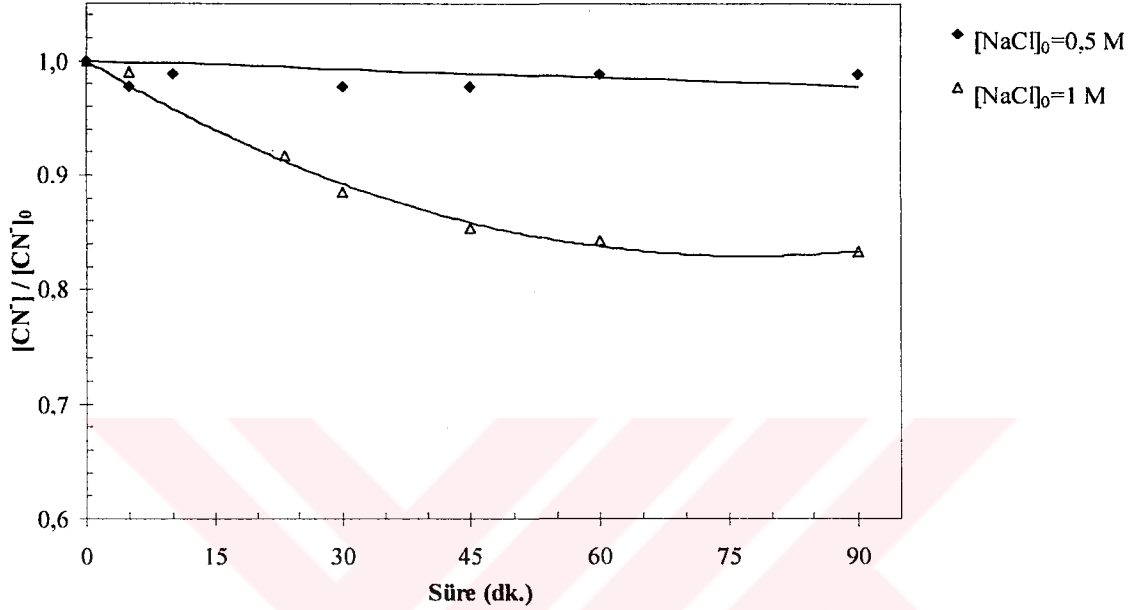
3.6.2.3. Başlangıç Sodyum Klorür (NaCl) Derişiminin Etkisi

Klorür iyonları (Cl⁻) içeren sular ses ötesi dalgalara maruz bırakıldığında ortamda klorin (Cl₂) oluşmaktadır. Sulu ortamda oluşan klorin kuvvetli bir oksitleyici olan hipoklorit (OCl) oluşturmaktadır (Hung, 2000; Habashi, 1999):



Bu çalışmada NaCl ilavesinin (0,5–1 M) siyanür bozunmasına etkisi araştırılmış Şekil 3.72'den görüldüğü gibi 0,5 M NaCl konsantrasyonunda siyanür derişiminde önemli bir değişim gözlenmemiştir. Ancak NaCl derişimi 2 kat arttırıldığında 90 dk. sonra

siyanür derişiminde %17'lik azalma olmuştur. 1 M NaCl'de bozunma hızınının 45. dk.'ya kadar arttığı daha sonraki süreçte ise yavaşladığı gözlenmiştir. Bu eğilim göz önüne alındığında daha yüksek (>1 M) NaCl konsantrasyonlarında ve ses ötesi şiddette siyanür bozunmasının daha hızlı bozunacağı ileri sürülebilir.



Şekil 3.72. Başlangıç NaCl derişiminin siyanür bozunmasına etkisi (Ses ötesi şiddet: 73 watt/cm², [CN⁻]₀: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: 30±2°C).

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

4.1. Havayla ve Oksijenle Serbest Siyanürün Bozundurulması

Bu çalışmalarda hava ve saf oksijenin serbest siyanürün bozunmasına/uzaklaştırılmasına etkisi araştırılmıştır. Havanın serbest siyanürü oksitleyici etkisinin katalizör varlığında dahi sınırlı olduğu bulunmuştur. Havayla birlikte çözeltiye aktarılan CO₂'in ortamı asitleştirmesi sonucu serbest siyanürün (CN⁻) HCN (g)'e dönüşerek uzaklaşma hızının oksitleme sürecinden daha hızlı olduğu gösterilmiştir. Ayrıca havalı deneylerde ortamdaki katalizörün (CuSO₄) bozunma hızına olumlu etkisi gözlenmiştir.

Hava yerine saf oksijen kullanıldığında (pH 11,2) siyanür bozunmasının daha etkin ve hızlı gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk 8 saat sonunda havayla bozundurmada (pH denetimli, [CuSO₄]₀: 20 mg/lt) uzaklaştırılan serbest siyanür %12 iken, oksijenle ([CuSO₄]₀: 20 mg/lt) yapılan deneylerde bu oran %18'e ulaşmıştır.

Bu sonuçlar atık havuzlarında mikroorganizmaların yanı sıra doğal bozundurmanın büyük ölçüde havadan absorblanan CO₂ miktarına bağlı olduğunu göstermektedir. Buna göre, atık havuzları sığ ve havayla temas yüzeyini arttıracak şekilde tasarlanarak doğal bozundurma/uzaklaştırma süreci hızlandırılabilir. Benzer şekilde elde edilen bulgulara dayanılarak CO₂'ce zenginleştirilmiş hava veya saf CO₂; atık sulardan siyanürün geri kazanılması amacıyla AVR yöntemine alternatif olarak araştırılmalıdır. Böylece asitleştirme, oluşan HCN (g)'ün sıyrılması ve metal iyonlarının karbonatlar şeklinde çöktürülmesi aynı anda gerçekleştirilebilir. Bununla beraber, önerilen yöntemin uygulanabilirliğinin ve en uygun koşulların ayrıntılı olarak araştırılması gerekir.

4.2. Hidrojen Peroksit (H₂O₂) ile Siyanürün Bozundurulması

Hidrojen peroksit derişiminin ([H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 1,307-15), katalizör tipi (CuSO₄ ve CoSO₄) ve derişiminin (0-80 mg/lt), başlangıç siyanür derişiminin (50-700 mg/lt), sıcaklığın (13-50°C), pH'nın (9,5-12) ve kirecin (Ca²⁺ iyonları) serbest siyanürün ([CN⁻]₀: 100 mg/lt) bozunmasına etkisi araştırılmıştır. Hidrojen peroksit ile siyanürün bozundurma işleminin kinetiği incelenmiş ve birinci dereceden tepkime modeline uyduğu bulunmuştur

($[\text{CN}^-] = [\text{CN}^-]_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t}$). Hidrojen peroksit ve bakır sülfat derişiminin artmasıyla serbest siyanürün bozunma hızının önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. Serbest siyanürün etkin ve hızlı olarak uzaklaştırılması için $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranının ≥ 8 ve CuSO_4 derişiminin ≥ 40 mg/lt ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0 \geq 20$) gerektiği bulunmuştur. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranı 1,307 (stokiyometrik oran)'den 8'e çıktığında bozunma hızı 2,8 kat artış göstermiştir. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 8'de bakır sülfat derişimi 40 mg/lt'ye yükseltildiğinde siyanürün bozunma hızı 13,8 kat artmıştır. $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 8, $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt ve 20°C 'de 90 dk.'da siyanür derişiminin < 1 mg/lt'ye düştüğü bulunmuştur. Sıcaklığın siyanür bozunma hızını önemli ölçüde arttırdığı gözlenmiş ve aktivasyon enerjisi 44,14 kJ/mol olarak bulunmuştur. Sıcaklığın 20°C 'den 50°C 'ye çıkmasıyla bozunma hızı sabitinin 4,9 kat arttığı ve 15 dk.'da (50°C) siyanürün %95'inin bozunduğu gözlenmiştir. Sabit $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 8 ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0$: 20 oranlarında başlangıç siyanür derişimi arttıkça siyanürü uzaklaştırmak için gerekli sürenin önemli ölçüde kısaldığı gözlenmiştir. Siyanür bozunmasının yüksek pH'da (11,5–12) muhtemelen H_2O_2 'in bozunmasından dolayı yavaş olduğu belirlenmiştir. Kirecin (Ca^{2+} iyonları) bozunmaya önemli bir etkisinin olmadığı belirlenmiştir.

Zayıf asitte ayrışabilen (ZAA) siyanür bileşiklerinin ($[\text{CN}^-]_0$: 675 mg/lt, $[\text{Zn}(\text{CN})_2] + [\text{CN}^-]$) H_2O_2 ile bozundurulması incelenmiştir. $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt iken $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_{\text{ZAA}}]_0$: 6'da 180 dk.'da siyanür derişimi < 1 mg/lt'ye düşmüştür. Aynı koşullarda, ancak $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0$: 20'de daha yüksek bozunma hızları gözlenmiş ve 30 dk.'da siyanür derişiminin < 1 mg/lt'ye düştüğü belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan ortamda ZAA siyanür bulunduğunda etkin $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranının daha düşük (< 8) değerlere yaklaştığı ortaya çıkmaktadır.

Bozunma işleminde hidrojen peroksit tüketimine neden olan etmenler araştırılmıştır. Bakır iyonlarının, ortamdaki katı miktarının, pH'nın ve sıcaklığın artışıyla H_2O_2 bozunma hızının önemli derecede artış gösterdiği bulunmuştur.

Sonuç olarak atık sulardan hidrojen peroksit ile serbest siyanürü etkin ve hızlı biçimde uzaklaştırmak için $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$ oranının ≥ 8 ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CuSO}_4]_0$ oranının ≥ 20 olması gerekmektedir.

4.3. Aktif Karbonla Siyanür Adsorpsiyonu

Saf (AK) ve metal emdirilmiş aktif karbonlar (AK-Cu, AK-Ag10) ile pirinç ve fındık kabuklarıyla siyanürün adsorpsiyonla uzaklaştırılması araştırılmıştır. Sonuçlara göre, adsorpsiyon işleminin havalı ortamda yapılması siyanürün adsorpsiyonunu önemli ölçüde arttırmaktadır. Metal emdirmek suretiyle aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri önemli ölçüde artırılabilir. Saf aktif karbonun (AK) azami kapasitesi 19,7 mg CN⁻/gr AK iken gümüş emdirme ile kapasitesinin 29,6 mg CN⁻/gr AK'ya arttığı gözlenmiştir. Adsorpsiyon kinetiğinin psödo-ikinci dereceden kinetik modelle uyumlu olduğu bulunmuştur.

Adsorpsiyon izotermelerinin Langmuir ve Freundlich izotermelerine uygunluğu araştırılmış ve daha yüksek korelasyon nedeniyle Langmuir modeli ile daha uyumlu olduğu belirlenmiştir. Kolon deneylerinde doymaya başlama noktası AK<AK-Cu<AK-Ag10 olarak ve AK-Ag10 için doymaya başlama hacmi ~500 ml (50 yatak hacmi) olarak belirlenmiştir.

Sonuçlar göz önüne alındığında adsorpsiyon işleminde yaygın olarak kullanılan aktif karbonlar yerine kolay bulunabilen ve ucuz tarımsal atıklar (pirinç kabuğu ve fındık kabuğu) atık sulardaki siyanürün uzaklaştırılmasında kullanılabilir. Ayrıca aktif karbonlarla siyanürün geri kazanılması alternatif bir yöntem olarak düşünülebilir. Yaygın olarak kullanılan AVR gibi siyanür geri kazanma yöntemleri, siyanür içeren tüm çözeltinin asitleştirilmesi ve açığa çıkan HCN (g)'nin kostik çözeltide absorplanması işlemlerine dayanmaktadır. Tüm çözelti hacmi göz önüne alındığında bu süreç zor ve asit tüketimi yüksektir. Buna alternatif olarak; siyanürün aktif karbonlara adsorpsiyonunu takiben aktif karbonlar çözeltilerden ayrılıp asitleştirme işlemine tabi tutulabilir. Asitleştirme sonucu açığa çıkan HCN (g) kullanılagelen siyanür geri kazanım süreçlerindeki benzer olarak kostik çözeltilerden geçirilerek geri kazanılabilir.

4.4. Ses Ötesi Dalgalarla Siyanürün Bozundurulması

Öncelikle farklı koşullarda ses ötesi dalgalarla H₂O₂ oluşumu incelenmiştir. H₂O₂ oluşumu ses ötesi şiddetle önemli ölçüde değişmektedir. Şiddet 9 W/cm²'den 114 W/cm²'ye çıktığında H₂O₂ oluşumu yaklaşık 3 kat artmıştır. Çözeltideki çözünmüş gaz miktarı ön-havalandırma ile artırılarak H₂O₂ oluşumu artırılabilir. Sıcaklık ve pH'nın yükselmesiyle H₂O₂ oluşumu olumsuz etkilenmektedir.

Ses ötesi dalgalarla serbest siyanürün daha etkin ve hızlı bozundurulması için yüksek ses ötesi şiddet uygulanmalıdır. Ses ötesi şiddet 2 katına çıkarıldığında bozundurulan siyanür 12,5 kat artmıştır. Ayrıca CCl_4 ve/veya NaCl ilavesi ses ötesi dalgaların siyanür bozundurma etkinliğini önemli ölçüde arttırmaktadır. CCl_4 derişimi 24 gr/lt'ye çıkarıldığında siyanürün bozunma hızının 14,4 kat artmıştır. NaCl ilavesi 2 katına çıkarıldığında bozundurulan siyanür ~8 katına çıkmıştır. Ses ötesi dalgalar yüksek maliyeti ve siyanür bozundurma kapasitenin sınırlı olması göz önüne alındığında, siyanür içeriği düşük çözeltilere uygulanabilir veya diğer yöntemlerle birlikte, son bozundurma aşaması olarak kullanılabilir.



5. KAYNAKLAR

- Adhoum, N. ve Monser, L., 2002. Removal of Cyanide from Aqueous Solution Using Impregnated Activated Carbon, Chemical Engineering and Processing, 41, 17-21.
- Ahumada, E., Lizama, H., Orellana, F., Suárez, C., ve Huidobro, A., 2002. Catalytic Oxidation of Fe(III) by Activated Carbon in the Presence of Oxygen, Carbon, 40,15, 2827-2834.
- Akcil, A., 2002. First Application of Cyanidation Process in Turkish Gold Mining and Its Environmental Impacts, Minerals Engineering, 15, 695-699.
- Akcil, A., 2003. Destruction of Cyanide in Gold Mill Effluents: Biological Versus Chemical Treatments, Biotechnology Advances, 21, 501-511.
- Aksu, Z. ve Tezer, S., 2000. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus Arrhizus* In A Batch System - Effect Of Temperature, Process Chemistry, 36, 431-439.
- Aksu, Z., 2002. Determination of Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Parameters of the Batch Biosorption of Nickel (II) Ions Onto *Chlorella Vulgaris*. Process Biochemistry, 38, 89-99.
- Alp, İ., 1998. Yüksek Frekanslı Ses Dalgalarının Cevher Zenginleştirmede Kullanılabilirliğinin Araştırılması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Alp, İ., Vıçıl, M. ve Celep, O., 2002. Gümüşhane-Mescitli-Mastra Altın Cevherinin Türkiye ve Dünya Altın Madenciliğindeki Yerinin Değerlendirilmesi, Gümüşhane ve Yöresinin Kalkınması Sempozyumu, Bildiriler Kitabı, Cilt I, 365-376.
- Anonim, 2004. Ovacık Altın Madeni Ocak Ayı Çevre Raporu, Normandy Madencilik A.Ş., www.ovacik-altin.com 9 Haziran 2004
- Aydiner, C., 1999. Sıvı Membran Teknolojisi ile Sulu Ortamdan Siyanür İyonlarının Taşınım Kinetiği, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli.
- Bishnoi, N.R., Bajaj, M., Sharma, N. ve Gupta, A., 2004. Adsorption of Cr(VI) on Activated Rice Husk Carbon and Activated Alumina, Bioresource Technology, 91, 305-307.
- Botz, M. ve Mudder, T., 2001. An Overview of Cyanide Treatment and Recovery Methods, The Cyanide Monograph, Second Edition, Mining Journal Books, London, England, 605 s.

- Brewer, T. F., 1997. Photosensitized Oxidation of Cyanide and Sulfide Species in Aqueous Solution, Doktora Tezi, University of Nevada, Reno.
- Canbazoglu, M., 1995. Dünyada Altın ve Gümüş Madenciliğinde Kullanılan Sıvı Atık Arıtma Teknikleri, Türkiye’de Altın Madenciliği Semineri, ed. Önal, G., Yüce, A. E., Karahan, S., YMGV Vakfı, Ankara, 173 s.
- Çelik, H., Mordoğan, H. ve İpekdoğan, Ü., 1997. Siyanürlü Altın Üretim Tesisi Atıklarının Arıtma Yöntemleri, Madencilik Dergisi, 36, 1, 33-45.
- Eisler, R., 2000. Handbook of Chemical Risk Assessment – Health Hazards to Humans, Plants, and Animals, Lewis Publishers, Newyork.
- El-Rayes, H.H.M.H., 1984. Destruction, Dextotification, and Recovery of Cyanide From Cyanide Wastes, Yüksek Lisans Tezi, The University of Texas At El Paso, Texas.
- EPA, 1994. Technical Report – Treatment of Cyanide Heap Leaches and Tailings, U.S. Enviromental Protection Agency, Rap. No: EPA 530-R-94-037 NTIS PB94-201837, 48 s.
- EPA, 2000. Capsule Report-Managing Cyanide in Metal Finishing, U.S. Enviromental Protection Agency, Rap. No:625/R-99/009, 23 s.
- Flanagan, R.J. ve Jones A.L., 2002. Antidotes, Taylor&Francis, London, 326 s.
- Flynn, C.M. ve McGill, S.L., 1995. Cyanide Chemistry-Precious Metals Processing and Waste Treatment, U.S. Bureau of Mines, NTIS Publication PB96-117841.
- Gönen, N., Demir, E., Köse, H.M., ve Özdil, G., 1996, Natural Degradation, Chemical Destruction and Regeneration Process of Cyanide, Changing Scopes in Mineral Processing, Bildiriler Kitabı, 603-606.
- Greenberg, A.E., Trussell, R.R. ve Lenore, S.C., 1985. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, Sixteenth Edition, American Public Health Association, Washington,
- Habashi F., 1999, Textbook of Hydrometallurgy, Second Edition, Quebec City, Canada, 739 s.
- Hambright, P., 1986. Anti-cyanide Drugs: Annual Summary Report. Fort Detrick, MD: US Army Medical Research and Development Command.
- Hayden, R.A. ve Spotts, S.D., 1994. Fundamentals of Catalytic Activated Carbons, www.environmental-expert.com 22 Mayıs 2005

- Hong, Q., Hardcastle, J.L., McKeown, R.A. J., Marken, F. ve Compton, R.G., 1999. The 20 kHz Sonochemical Degradation of Trace Cyanide and Dye Stuffs in Aqueous Media, New Journal of Chemistry, 23, 845-849.
- Hung, H., 2000. Sonochemistry: The Mechanism and The Application, Doktora Tezi, California Institute of Technology, California.
- Ince, N.H., Tezcanli, G., Belen, R.K. ve Apikyan, I.G., 2001. Ultrasound as a Catalyzer of Aqueous Reaction Systems: The State of the Art and Environmental Applications, Applied Catalyseş B: Environmental, 29, 167-176.
- Jia Y.F., Steele, C.J., Hayward, I.P, ve Thomas, K.M., 1998. Mechanism of Adsorption of Gold and Silver Species on Activated Carbons, Carbon, 36,9, 1299–1308.
- Kitis, M., Akcil, A., Karakaya, E. ve Yigit, N.O., 2005a. Destruction of Cyanide by Hydrogen Peroxide in Tailings Slurries from Low Bearing Sulphidic Gold Ores, Minerals Engineering, 18,3, 353–362.
- Kitis, M., Karakaya, E., Yigit, N.O., Civelekoglu, G. ve Akcil, A., 2005b. Heterogeneous Catalytic Degradation of Cyanide using Copper-Impregnated Pumice and Hydrogen Peroxide, Water Research, 39, 8 1652–1662.
- Kjeldsen, P., 1999. Behaviour of Cyanides In Soil And Groundwater: A Review, Water, Air, and Soil Pollution, 115, 279-307.
- Kurama, H. ve Çatalarik, T., 2000. Removal of Zinc Cyanide from a Leach Solution by an Anionic Ion-exchange Resin, Desalination, 129, 1-6.
- Kuss, J. ve Schneider, B., 2004. Chemical Enhancement of the CO₂ Gas Exchange at a Smooth Seawater Surface, Marine Chemistry, 91, 165-174.
- Lee, T., Kwon, Y. ve Kim, D., 2004. Oxidative Treatment of Cyanide in Wasterwater Using Hydrogen Peroxide and Homogeneous Catalyst, Journal of Environmental Science and Health, Part A-Toxic/Hazardous Substances&Environmental Engineering, A39, 3, 787-801.
- Logsdon, M.J., Hagelstein, K. ve Mudder, T.I., 1999. The Management of Cyanide in Gold Extraction, International Council on Metals and the Enviroment (ICME), 40 s.
- Lühken, A. ve Bader, H.J., 2005. Energy Input From Microwaves and Ultrasound – Examples of New Approaches to Green Chemistry, <http://www.chemsoc.org/networks/learnnet/green/index2.htm> 24 Ocak 2005

- Mason, T.J., Davidson, R.S., Goodwin, T.J., Lindley, J. ve Lorimer, J.P., 1990. Chemistry with Ultrasound, Ed: Mason, T.J., Critical Reports on Applied Chemistry Vol: 28, Elsevier Science Publishers, Newyork, 195 s.
- Mason, T.J. ve Lorimer, J.P., 2002. Applied Sonochemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 303 s.
- Mason, T.J. ve Peters, D., 2002. Practical Sonochemistry: Second Edition, Horwood Publishing, England, 155 s.
- Mathre, O.B., 1971. Destruction of Cyanide in Aqueous Solutions, U.S. Patent 3617567.
- Menne, D.M., 2003. Managing Cyanide In Waste Discharges, www.members.iinet.net.au/~menne/index.htm 11 Aralık 2003
- Menne, D.M., 2004. Key Environmental Toxicologies of the Main Cyanidation Detoxification Options, www.members.iinet.net.au/~menne 6 Ocak 2004
- Miltzarek, G.L., Sampaio, C.H. ve Cortina, J.L., 2002. Cyanide Recovery in Hydrometallurgical Plants: Use of Synthetic Solutions Constituted by Metallic Cyanide Complexes, Minerals Engineering, 15, 75-82.
- Mudder, T.I., Botz, A.M. ve Smith, A., 2001. Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes, Second Edition, Mining Journal Books Ltd., London, 373 s.
- Oygür, V., 1997. Altın Madenciliği ve Siyanürleme Yöntemi, MTA Doğal Kaynaklar ve Ekonomi Bülteni, 1-2, 24-35.
- Palintest, 2005. Photometer Systems for Water Analysisi Instructions,
- Pétrier, C. ve Francony, A., 1997. Ultrasonic Waste-water Treatment- Incidence of Ultrasonic Frequency on the Rate of Phenol and Carbon Tetrachloride Degradation, Ultrasonics Sonochemistry, 4, 295-300.
- Priyadarshan, G., 2000. Removal and Stabilization of Cyanide From Process Waters, Yüksek lisans tezi, University of Nevada, Reno.
- Robbins, G.H., 1996. Historical Development of the INCO SO₂/Air Cyanide Destruction Process, CIM Bulletin, 89, 1003, 63-69.
- Robbins, G., Devuyst, E., Malevich, A., Agius, R., Iamariono, P. ve Lindvall, M., 2001. Cyanide Management at Bolden Using the Inco SO₂/Air Process. International Conference on Mining and the Enviroment, Sweden, Bildiriler Kitabı, 718-728.
- Seever, W. J., 2001. Handbook of Complex Environmental Remediation Problems, Blacklick, OH, USA: McGraw-Hill Professional, New York, 593 s.

- Shirgaonkar, I.Z. ve Pandit, A.B., 1997. Degradation of Aqueous Solution of Potassium Iodide and Sodium Cyanide in the Presence of Carbon Tetrachloride, Ultrasonics Sonochemistry, 4, 295-300.
- Stoev, S.M. ve Martin, P.D., 1992. The Application of Vibration and Sound in the Minerals and Metals Industries-A Technical Review, Ed: Bonney, C.F., Technical Review Series No.8, Mineral Industry Research Organisation (MIRO), England, 658 s.
- Tanrıverdi, M., Mordoğan, H., ve İpekoğlu, Ü., Bir Siyanürlü Liç Çözeltisinin Laboratuvar Şartlarında Doğal Bozundurma Davranışı, 1999. VII. Uluslararası Cevher Hazırlama Sempozyumu Bildirileri, Cevher ve Kömür Hazırlamada Yenilikler, Ed: Atak, S., Önal, G., Arslan, F., Petek, K.T., Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı Yayınları, 693-697.
- T.C. Çevre ve Orman Bakanlığı, 2004. Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği, 55 s.
- TMD, 2002. Dünyada ve Türkiye’de Altın Madenciliği, Türkiye Madenciler Derneği, 48 s.
- TSE, 1988. Suyun Analiz Metotları-Kolaylıkla Açığa Çıkarılabilen Siyanür Tayini, Türk Standartları Enstitüsü, TS 5975, 9-14.
- URL-1, <http://www.marthamine.co.nz/cyanide.html> 25 Ekim 2004
- URL-2, <http://www.incoltd.com> 23 Temmuz 2003
- URL-3, <http://www.lunor.ch/englisch/nbcfilters.html> 4 Mayıs 2005
- URL-4, <http://www.crmcbandassoc.com/products/coconutshell.html> 4 Mayıs 2005
- US Peroxide, 2004a, Introduction to Hydrogen Peroxide-Environmental Application Overview, www.h2o2.com 22 Mart 2004
- US Peroxide, 2004b, Inorganic Pollutant-Cyanide Treatment with Peroxide Compounds, www.h2o2.com 22 Mart 2004
- Vapur, H., Bayat, O., Mordogan, H., ve Poole, C., 2005. Effects of Stripping Parameters on Cyanide Recovery in Silver Leaching Operations, Hydrometallurgy, 77, 3-4, 279-286.
- Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K. ve Velan, M., 2005. Removal and Recovery of Copper from Aqueous Solution by Eggshell in a Packed Column, Minerals Engineering, 18, 555-547.
- Young, C.A. ve Jordan, T.S., 1995. Cyanide Remediation: Current and Past Technologies, Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research, Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center, Kansas State University, Kansas

6. EKLER



Ek Tablo 6.1. H_2O_2 derişiminin CN^- bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, V_0 : 500 ml, $[CuSO_4]_0$: 20 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: $13\pm 2^\circ C$)

Süre (dk.)	$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 1,307			$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 2			$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 4		
	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)
0	10,79	85	100,0	10,93	77	100,0	10,82	100,5	100,0
15	10,77	85,5	89,5	10,91	92	90,1	10,8	108	89,1
30	10,75	88,5	88,8	10,89	87,5	89,0	10,77	108,5	87,0
45	10,73	87	88,4	10,84	88,5	88,6	10,74	108,5	83,5
60	10,71	88	84,1	10,81	89,5	83,9	10,72	109	82,3
90	10,68	94,5	83,9	10,76	91,5	83,0	10,67	110	76,7
120	10,63	96	82,4	10,71	93,5	82,6	10,64	111	72,4
180	10,57	98,5	78,9	10,61	96,5	76,1	10,59	112,5	63,8

Süre (dk.)	$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 5			$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 6			$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8		
	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)
0	10,89	99,5	100,0	10,91	97,5	100,0	10,91	92	100,0
15	10,86	101,5	92,1	10,89	99,5	92,8	10,91	97,5	90,0
30	10,84	102,5	90,0	10,88	99,5	88,5	10,89	98,5	84,4
45	10,82	103	88,7	10,86	100	83,0	10,86	99	81,5
60	10,8	104	82,6	10,84	100,5	80,4	10,86	99,5	75,9
90	10,76	105,5	77,8	10,81	101,5	74,8	10,82	100	67,4
120	10,73	105,5	72,6	10,79	102,5	65,5	10,79	101	58,9
180	10,65	106,5	59,6	10,72	104,5	53,1	10,73	102	41,4

Süre (dk.)	$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 10			$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 12			$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 15		
	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)
0	10,96	91,5	100,0	10,75	100	100,0	10,68	114	100,0
15	10,96	96,5	87,2	10,77	107	81,8	10,65	115,5	79,5
30	10,95	98	84,5	10,76	109	72,4	10,64	115	70,4
45	10,94	99	77,8	10,76	110	65,8	10,66	114	62,2
60	10,92	100	68,6	10,75	110	58,4	10,66	113	52,2
90	10,88	102	58,2	10,72	109,5	41,1	10,66	111,5	36,2
120	10,86	103,5	44,6	10,7	109,5	29,0	10,65	108,5	17,5
180	10,78	105	25,9	10,65	36	1,9	10,55	40,5	0,6

Ek Tablo 6.2. H_2O_2 derişiminin CN^- bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, V_0 : 500 ml, $[CuSO_4]_0$: 40 mg/lt, pH 10,5–11, Sıcaklık: 20°C)

Süre (dk.)	$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 4				$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8			
	pH	O_2 (mg/lt)	E (mV)	CN^- (%)	pH	O_2 (mg/lt)	E (mV)	CN^- (%)
0	11	12,64	73,5	100,00	10,81	16,2	88	100,00
15	10,99	13,95	70	75,68	10,78	16,45	76,5	61,69
30	10,97	13,73	38	68,41	10,83	16,22	73	51,10
45	10,95	12	70	63,16	10,85	17,45	70	34,80
60	10,93	13,53	71	59,52	10,86	19,55	70	20,53
90	10,88	13,85	71,5	49,43	10,9	24,32	-16	0,56
120	10,84	13,31	98	33,27	10,96	-	-6	0,16
180	10,74	13,21	58	17,52	10,93	27,3	1,5	0,10

Süre(dk.)	$[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 10			
	pH	O_2 (mg/lt)	E(mV)	CN^- (%)
0	10,93	15,46	70	100,00
15	10,93	19,01	70	62,35
30	10,94	18,8	64,5	40,54
45	10,94	19,09	59	23,98
60	10,94	22,06	-13,5	5,41
90	11	29,6	-16,5	5,00
120	10,93	27,7	-11	2,58
180	10,99	26,2	-5,5	2,58

Ek Tablo 6.3. $CuSO_4$ derişiminin CN^- bozunmasına etkisi ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, $[H_2O_2]_0/[CN^-]_0$: 8, V_0 : 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	$[CuSO_4]_0$: 0 mg/lt			$[CuSO_4]_0$: 5 mg/lt			$[CuSO_4]_0$: 10 mg/lt		
	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)	pH	E (mV)	CN^- (%)
0	10,81	85,5	100,0	10,8	88,5	100,0	10,7	95	100,0
15	10,79	90	99,9	10,76	94,5	96,1	10,66	102	94,0
30	10,76	91,5	98,3	10,74	95,5	94,0	10,65	101,5	90,7
45	10,74	93	96,2	10,71	97	90,2	10,63	101,5	85,6
60	10,71	94	94,9	10,69	97,5	85,9	10,61	101,5	78,9
90	10,66	96,5	91,4	10,65	99	81,2	10,57	101	72,2
120	10,62	98,5	87,5	10,61	100,5	74,8	10,54	100	64,3
180	10,52	103	79,2	10,52	102,5	66,3	10,7	88	50,4

Süre (dk.)	[CuSO ₄] ₀ : 20 mg/lt			[CuSO ₄] ₀ : 32 mg/lt			[CuSO ₄] ₀ : 40 mg/lt		
	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	10,91	92	100,0	10,84	95	100,0	10,62	97	100,0
15	10,91	97,5	90,0	10,85	90	79,3	10,67	108,5	71,7
30	10,89	98,5	84,4	10,84	88,5	76,1	10,69	105,5	62,0
45	10,86	99	81,5	10,84	87,5	69,9	10,71	102,5	56,1
60	10,86	99,5	75,9	10,84	86	61,1	10,72	99,5	45,6
90	10,82	100	67,4	10,83	85	53,6	10,73	95	29,6
120	10,79	101	58,9	10,83	82	42,9	10,71	88	15,7
180	10,73	102	41,4	10,78	78	14,3	10,69	32,5	4,4

Süre (dk.)	[CuSO ₄] ₀ : 50 mg/lt			[CuSO ₄] ₀ : 80 mg/lt		
	pH	E(mV)	CN ⁻ (%)	pH	E(mV)	CN ⁻ (%)
0	10,94	87	100,0	10,93	84	100,0
15	10,95	88	66,8	10,95	75	40,9
30	10,96	86	57,8	10,95	68,5	24,3
45	10,96	84	46,7	10,97	50	8,9
60	10,97	81,5	40,3	10,89	32,5	6,4
90	10,98	73,5	17,7	11,16	9	4,0
120	11	41	4,0	10,89	52,5	3,1
180	11	61,5	3,2	10,84	108	3,1

Ek Tablo 6.4. CoSO₄ derişiminin CN⁻ bozunmasına etkisi ([CN⁻]₀: 100 mg/lt, [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8, V₀: 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	[CoSO ₄] ₀ : 5 mg/lt			[CoSO ₄] ₀ : 10 mg/lt			[CoSO ₄] ₀ : 20 mg/lt		
	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	10,89	106	100,0	10,88	83	100,0	10,81	80,5	100,0
15	10,86	87,5	95,9	10,86	82	87,4	10,78	91,5	78,9
30	10,82	89	90,9	10,82	84	90,8	10,74	91	78,9
45	10,79	90	90,9	10,79	86	88,2	10,71	91	76,5
60	10,75	91,5	89,4	10,75	87	87,2	10,68	91,5	74,8
90	10,71	93,5	83,8	10,69	90	84,0	10,72	85,5	71,9
120	10,66	96	80,1	10,63	92,5	80,6	10,66	87,5	69,8
180	10,56	101	75,6	10,52	97,5	75,2	10,54	91	62,8

Süre (dk.)	[CoSO ₄] ₀ : 32 mg/lt			[CoSO ₄] ₀ : 40 mg/lt			[CoSO ₄] ₀ : 50 mg/lt		
	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	10,83	90,5	100,0	10,79	88	100,0	10,82	83,50	100,0
15	10,8	93,5	72,8	10,75	85	65,7	10,8	84,00	55,5
30	10,76	95,5	71,9	10,72	82,5	63,1	10,76	80,50	54,3
45	10,73	97	69,8	10,69	83	60,5	10,73	80,00	53,4
60	10,69	98,5	69,4	10,65	85,5	60,1	10,7	80,50	51,8
90	10,62	101,5	66,4	10,59	90,5	57,5	10,63	82,50	50,5
120	10,68	96,5	63,9	10,67	89	55,6	10,55	85,00	47,2
180	10,54	102,5	58,4	10,57	96,5	52,8	10,57	82,50	43,8

Süre (dk.)	[CoSO ₄] ₀ : 80 mg/lt		
	pH	E(mV)	CN ⁻ (%)
0	10,94	63,50	100,0
15	10,9	72,50	27,6
30	10,87	74,50	25,4
45	10,83	77,50	24,6
60	10,79	79,50	26,1
90	10,73	83,00	23,5
120	10,66	86,50	23,1
180	10,54	92,00	21,4

Ek Tablo 6.5. Başlangıç siyanür derişiminin CN⁻ bozunmasına etkisi ([H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8, [H₂O₂]₀/[CuSO₄]₀: 20, V₀: 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	[CN ⁻] ₀ : 50 mg/lt			[CN ⁻] ₀ : 100 mg/lt			[CN ⁻] ₀ : 200 mg/lt		
	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	10,77	102,5	100,0	10,62	97	100,0	10,77	103,5	100,0
15	10,8	103,5	83,1	10,67	108,5	71,7	10,87	93	56,9
30	10,79	102,5	77,3	10,69	105,5	62,0	10,94	84	39,2
45	10,79	101,5	73,2	10,71	102,5	56,1	10,92	79	19,0
60	10,77	100,5	69,9	10,72	99,5	45,6	10,85	25,5	1,9
90	10,75	99,5	61,7	10,73	95	29,6	10,9	10	1,7
120	10,72	98,5	52,7	10,71	88	15,7	10,94	6	1,6
180	10,64	97,5	39,5	10,69	32,5	4,4	10,94	9	1,5

Süre (dk.)	[CN ⁻] ₀ : 300 mg/lt			[CN ⁻] ₀ : 500 mg/lt			[CN ⁻] ₀ : 700 mg/lt		
	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	10,65	105,5	100,0	10,67	103	100,0	10,79	66	100,0
15	10,8	86,5	48,0	10,9	79,5	36,8	10,97	49	31,4
30	10,94	72	20,9	10,98	24	0,1	10,92	0	1,0
45	10,9	18,5	1,1	10,87	14,5	0,1	10,86	-1	0,6
60	10,94	10,5	1,0	10,93	8	0,1	11	-11	0,4
90	10,9	13	0,7	10,91	8	0,1	10,88	-1	0,4
120	10,96	8,5	0,7	10,96	6	0,1	10,71	94	0,3
180	10,9	17,5	0,7	10,79	16,5	0,0	10,73	157,5	0,4

Ek Tablo 6.6. Sıcaklığın CN⁻ bozunmasına etkisi ([CN⁻]₀: 100 mg/lt, [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8 V₀: 500 ml, [CuSO₄]₀: 40 mg/lt, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	Sıcaklık: 20°C				Sıcaklık: 30°C			
	pH	O ₂ (mg/lt)	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	O ₂ (mg/lt)	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	10,81	16,2	88	100,00	10,7	15,66	63	100,00
15	10,78	16,45	76,5	61,69	10,9	16,69	40	46,60
30	10,83	16,22	73	51,10	10,93	15,38	25,5	19,94
45	10,85	17,45	70	34,80	11,14	27,9	-12	2,17
60	10,86	19,55	70	20,53	11,12	27,8	24	2,16
90	10,9	24,32	-16	0,56	10,68	21,09	114	2,16
120	10,96		-6	0,16	10,82	17,39	150	2,16
180	10,93	27,3	1,5	0,10	10,75	13,3	166,5	2,16

Süre (dk.)	Sıcaklık: 50°C			
	pH	O ₂ (mg/lt)	E(mV)	CN ⁻ (%)
0	10,94	21	13	100,00
15	11	18,99	36	4,89
30	10,89	15,4	148	4,50
45	10,92	15,4	142	3,00
60	10,96	13,24	129	3,00
90	10,91	14,86	126	3,00
120	10,9	11,07	122	3,00
180	10,95	11,92	124	3,00

Ek Tablo 6.7. pH'nın CN⁻ bozunmasına etkisi ([CN⁻]₀: 100 mg/lt, [H₂O₂]₀/[CN⁻]₀: 8 V₀: 500 ml, [CuSO₄]₀: 40 mg/lt)

Süre (dk.)	pH 9,5–10		pH 10,5–11			pH 11,5–12		
	pH	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)	pH	E (mV)	CN ⁻ (%)
0	9,99	100,00	10,62	97	100,0	11,66	24,5	100,00
15	9,98	76,29	10,67	108,5	71,7	11,66	22	77,47
30	10	69,41	10,69	105,5	62,0	11,67	21	70,75
45	9,92	61,31	10,71	102,5	56,1	11,67	20	66,97
60	9,97	51,46	10,72	99,5	45,6	11,67	19,5	62,77
90	10	34,53	10,73	95	29,6	11,65	19	54,78
120	9,76	17,48	10,71	88	15,7	11,69	15	48,90
180	9,53	2,42	10,69	32,5	4,4	11,65	14	33,77

Ek Tablo 6.8. Kirecin (Ca^{2+}) CN^- bozunmasına etkisi ($[\text{CN}^-]_0$: 100 mg/lt, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 8
 V_0 : 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	$[\text{CuSO}_4]_0$: 20 mg/lt, (Kireç)			$[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt, (Kireç)		
	pH	E(mV)	CN^- (%)	pH	E(mV)	CN^- (%)
0	10,74	98,5	100,0	10,74	98,5	100,0
15	10,74	104,5	85,5	10,74	104,5	85,5
30	10,74	103,5	79,3	10,74	103,5	79,3
45	10,74	102,5	75,1	10,74	102,5	75,1
60	10,78	100	71,8	10,78	100	71,8
90	10,72	99,5	62,7	10,72	99,5	62,7
120	10,68	100	56,5	10,68	100	56,5
180	10,6	100	39,9	10,6	100	39,9

Ek Tablo 6.9. H_2O_2 derişiminin CN^-_{ZAA} bozunmasına etkisi (V_0 : 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 2, $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt			
	pH	E(mV)	O_2 (mg/lt)	CN^-_{T} (mg/lt)
0	10,92	46,5	15,36	676,7
20	10,9	49	17,43	647,5
32	10,87	48	19,28	599,1
61	10,82	41	18,81	577,2
90	10,79	37,5	17,41	545,0
120	10,75	32	17,45	515,7
180	10,93	21	17,15	442,5

Süre (dk.)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 4, $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt			
	pH	E(mV)	O_2 (mg/lt)	CN^-_{T} (mg/lt)
0	10,93	60,5	28,4	669,4
15	10,92	53,7	28,2	654,8
30	10,88	28,9	28,9	619,6
60	10,85	62	24,5	523,0
90	10,84	43	22,88	420,5
150	10,77	22	27,2	253,7
180	10,75	27	22,96	119,0

Süre (dk.)	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{CN}^-]_0$: 6, $[\text{CuSO}_4]_0$: 40 mg/lt			
	pH	E (mV)	O_2 (mg/lt)	CN^-_{T} (mg/lt)
0	10,83	48,5	5,33	676,7
15	10,8	49,5	21,3	662,1
30	10,79	45	21,52	654,8
60	10,75	43	23,5	479,1
90	10,82	27,5	36,8	363,5
120	10,81	22	33,2	208,3
180	10,75	13,5	36	0,2

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] ₀ /[CN] ₀ : 2, [H ₂ O ₂] ₀ /[CuSO ₄] ₀ : 20			
	pH	E(mV)	O ₂ (mg/lt)	CN _T ⁻ (mg/lt)
0	10,82	66,5	15,22	678,2
15	10,8	57,5	17,91	625,5
30	10,75	47	18,73	553,8
60	10,82	29	20,83	482,8
90	10,75	22	16,99	424,2
120	10,73	25	19,29	356,1
180	10,93	2	14,31	230,2

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] ₀ /[CN] ₀ : 4, [H ₂ O ₂] ₀ /[CuSO ₄] ₀ : 20			
	pH	E(mV)	O ₂ (mg/lt)	CN _T ⁻ (mg/lt)
0	10,98	51	32,1	672,3
15	10,96	19	26	479,1
30	10,92	-4	23,87	348,8
60	10,87	0	26,5	47,2
70	10,9	15	27,9	0,2
180	11,02	-3,5	26,4	0,0

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] ₀ /[CN] ₀ : 6, [H ₂ O ₂] ₀ /[CuSO ₄] ₀ : 20			
	pH	E(mV)	O ₂ (mg/lt)	CN _T ⁻ (mg/lt)
0	10,68	71	27	676,7
5	10,75	58	28,9	486,4
15	10,75	54	28,9	222,9
30	10,71	23	32,5	0,2
55	10,77	19		0,2

Ek Tablo 6.10. H₂O₂ derişiminin H₂O₂ bozunmasına etkisi (V₀: 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] ₀ : 130,7 mg/lt			[H ₂ O ₂] ₀ : 800 mg/lt			
	pH	E (mV)	H ₂ O ₂ (mg/lt)	pH	E (mV)	O ₂ (mg/lt)	H ₂ O ₂ (mg/lt)
0	10,65	32	136,00	10,52	40,5	12,7	840,40
30	10,61	37	135,34	10,8	32,5	12,16	780,64
60	10,86	23	131,30	10,74	34	12,39	729,41
120	10,7	31	135,34	10,85	26,5	13,19	801,82
180	10,82	22,5	135,34	10,71	34	13,77	750,59

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] ₀ : 1500 mg/lt			
	pH	E(mV)	O ₂ (mg/lt)	H ₂ O ₂ (mg/lt)
0	10,78	29,5	12,37	1542,24
30	10,77	30,5	14,21	1542,24
60	10,72	32,5	15,57	1477,06
120	10,63	36,5	16,81	1483,56
180	10,63	34,5	18,73	1071,84

Ek Tablo 6.11. Cu^{2+} iyonlarının H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 800 mg/lt, V_0 : 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	[CuSO_4] ₀ : 10 mg/lt		[CuSO_4] ₀ : 20 mg/lt		[CuSO_4] ₀ : 40 mg/lt	
	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)
0	10,53	859,50	10,78	819,61	10,55	850,59
30	10,8	769,35	10,71	709,33	10,85	646,47
60	10,75	750,59	10,78	689,94	10,86	587,14
120	10,74	637,35	10,7	570,76	10,86	346,50
180	10,64	521,24	10,68	440,47	10,89	193,11

Ek Tablo 6.12. Katı miktarının H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 800 mg/lt, V_0 : 500 ml, pH 10,5–11)

Süre (dk.)	Katı kons.: 1 w/v		Katı kons.: 2 w/v		Katı kons.: 4 w/v	
	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)
0	10,75	840,00	10,84	829,84	10,84	746,90
30	10,64	838,73	10,72	732,59	10,72	703,96
60	10,88	720,49	10,8	741,54	10,8	657,92
120	10,89	720,63	10,76	659,17	10,76	625,49
180	10,86	684,50	10,56	611,91	10,56	544,47

Ek Tablo 6.13. Sıcaklığın H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 800 mg/lt, V_0 : 500 ml)

Süre (dk.)	20°C		30°C		50°C	
	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)
0	10,56	760,75	10,71	834,46	10,73	618,26
30	10,86	744,86	10,71	830,25	10,7	467,61
60	10,75	796,22	10,71	821,10	10,82	320,09
120	10,9	720,36	10,62	792,48	10,76	184,58
180	10,72	729,58	10,72	743,29	10,76	118,31

Ek Tablo 6.14. pH'nın H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 800 mg/lt, V_0 : 500 ml)

Süre (dk.)	pH 9,5–10		pH 10,5–11				pH 11,5–12	
	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	E (mV)	O_2 (mg/lt)	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)
0	9,8	842,40	10,52	40,5	12,7	840,40	11,69	868,12
30	9,73	818,75	10,8	32,5	12,16	780,64	11,7	794,24
60	9,63	827,65	10,74	34	12,39	729,41	11,65	818,75
120	9,71	822,20	10,85	26,5	13,19	801,82	11,61	765,33
180	9,66	817,88	10,71	34	13,77	750,59	11,66	763,73

Ek Tablo 6.15. Ca^{2+} iyonlarının H_2O_2 bozunmasına etkisi ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0$: 800 mg/lt, V_0 : 500 ml)

Süre (dk.)	pH 9,5–10		pH 11,5–12	
	pH	H_2O_2 (mg/lt)	pH	H_2O_2 (mg/lt)
0	9,99	836,93	11,68	844,20
30	9,88	810,09	11,66	814,01
60	9,78	826,05	11,66	807,99
120	9,61	795,75	11,72	768,77
180	9,48	811,84	11,61	754,90

Ek Tablo 6.16. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK üzerine adsorpsiyonu ($[\text{CN}^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11)

AK kons.: 0,2 gr/lt			AK kons.: 1 gr/lt			AK kons.: 2 gr/lt		
Süre (sa.)	CN^- (%)	mg/lt CN^-/AK	Süre (sa.)	CN^- (%)	mg/lt CN^-/AK	Süre (sa.)	CN^- (%)	mg/lt CN^-/AK
0	100	0	0	100	0,00	0	100	0
1	98,54	0,42	0,5	98,49	1,46	0,5	96,68	3,35
2	98,54	0,62	4,75	96,98	2,89	1	94,61	5,41
4	98,75	1,23	8	96,55	3,30	2	93,98	6,02
9,5	98,54	1,63	12	96,34	3,49	4	93,98	6,02
23,5	98,54	2,02	23,75	94,61	5,05	6	93,36	6,61
						8	91,70	8,15
						12	91,49	8,34
						24	87,35	12,04

AK kons.: 3 gr/lt			AK kons.: 4,5 gr/lt		
Süre (sa.)	CN^- (%)	mg/lt CN^-/AK	Süre (sa.)	CN^- (%)	mg/lt CN^-/AK
0	100	0,00	0	100	0,00
0,5	96,68	3,35	0,5	96,27	3,38
1	94,61	5,41	2	94,19	5,23
2	93,98	6,02	4	91,70	7,41
4	93,98	6,02	6	89,83	9,02
6	93,36	6,61	8	88,80	9,90
8	91,70	8,15	10	88,38	10,24
12	91,49	8,34	21,5	84,86	13,12
24	87,35	12,04	22,5	84,65	13,28

Ek Tablo 6.17. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11)

AK kons.: 0,2 gr/lt			AK kons.: 0,6 gr/lt			AK kons.: 1 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100	0,00	0	16,1	0,00	0	100,00	0,00
1	95,40	4,30	1	17	3,54	1	92,32	7,18
2	90,13	9,14	2	17	6,81	2	88,16	11,01
4,5	82,27	16,27	4,5	19,1	13,25	4,5	75,22	22,71
6	76,10	21,72	8	20,1	19,38	6	68,86	28,37
8	69,74	27,36	12	15	27,15	8	62,06	34,29
10,5	55,92	39,40				10,5	49,12	45,37

AK kons.: 2 gr/lt			AK kons.: 4,5 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
1	90,79	8,63	1	87,82	10,72
2	82,47	16,30	2	83,55	14,42
4,5	73,46	24,44	4	72,22	24,06
6	65,13	31,85	6	62,61	32,10
8	51,21	44,02	9	49,57	42,81
10,5	45,39	49,00	12	38,03	52,13

Ek Tablo 6.18. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Cu üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11)

AK kons.: 0,2 gr/lt			AK kons.: 1 gr/lt			AK kons.: 2 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
0,5	96,03	3,96	0,5	98,55	1,46	0,5	95,42	4,38
1	95,62	4,38	1	97,51	2,48	1	93,67	6,02
2	95,83	4,17	5	96,47	3,49	2	91,92	7,64
6,5	96,45	3,59	6	94,61	5,27	4	89,74	9,62
9,5	96,45	3,59	8	94,19	5,66	8	88,43	10,79
23,5	95,41	4,54	10	92,53	7,19	11,5	87,55	11,56
			22	94,19	5,69	24,6	87,55	11,56

AK kons.: 3 gr/lt			AK kons.: 4,5 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
0,5	90,23	9,78	0,5	84,08	14,11
1	92,52	7,53	2	73,46	23,35
2	87,32	12,56	4	68,15	27,90
3	86,07	13,75	6	67,52	28,43
4	83,37	16,27	8	67,09	28,78
6	81,91	17,61	10	64,97	30,51
8	80,46	18,92	21,5	63,91	31,35
10	79,62	19,66	22,5	63,91	31,35
12	79,62	19,66			
24	79,62	19,66			

Ek Tablo 6.19. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Cu üzerine adsorpsiyonu ([CN]₀: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11)

AK kons.: 0,2 gr/lt			AK kons.: 0,6 gr/lt			AK kons.: 1 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
1	98,23	1,67	1	93,70	6,06	1	92,14	7,51
2	94,47	5,15	2	90,00	9,56	2	86,46	12,85
4	80,31	18,05	4,5	82,39	16,63	4	74,02	24,34
6	73,67	23,99	8	68,91	28,95	6	66,81	30,88
8	62,39	33,91	12	62,39	34,80	8	53,27	42,96
12	48,01	46,33				12	39,74	54,89

AK kons.: 2 gr/lt			AK kons.: 4,5 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
1	86,78	11,89	1	79,61	17,46
1,8	79,81	18,04	2	74,56	21,71
4	69,84	26,71	4	61,18	32,78
7	53,36	40,78	6	54,39	38,31
10	33,87	57,13	9	46,71	44,45
12	28,54	61,52	12	35,74	53,06

Ek Tablo 6.20. Havasız ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Ag10 üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, pH 10,5–11)

AK kons.: 0,2 gr/lt			AK kons.: 1 gr/lt			AK kons.: 2 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
0,5	94,99	5,03	1	86,90	13,11	0,5	75,68	22,39
1	94,78	5,23	4	82,95	17,00	1	72,05	25,61
2	94,57	5,43	5	81,29	18,61	2	70,91	26,62
4	94,78	5,24	8	79,42	20,38	4	67,95	29,20
6,5	94,78	5,24	10	80,04	19,81	8	67,50	29,59
8,5	94,36	5,62	22	80,25	19,63	11,5	66,59	30,35
9,5	94,78	5,24				24	65,91	30,92
23,5	94,16	5,80						

AK kons.: 3 gr/lt			AK kons.: 4,5 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,37	0	0	100,00	0,00
0,5	61,77	38,75	0,5	35,00	58,73
1	53,21	47,20	2	21,05	71,13
2	50,08	50,23	4	16,25	75,31
3	49,25	51,03	6	15,42	76,03
4	48,20	52,01	8	11,46	79,37
6	46,12	53,93	10	9,59	80,92
8	44,45	55,44	21,5	6,25	83,63
12	41,94	57,66	22,5	6,25	83,63
24	42,83	56,75			

Ek Tablo 6.21. Havalı ortamda farklı adsorplayıcı konsantrasyonlarında siyanürün AK-Ag10 üzerine adsorpsiyonu ($[CN^-]_0$: 100 mg/lt, Hava: 0,27 lt/dk., pH 10,5–11)

AK kons.: 0,2 gr/lt			AK kons.: 0,6 gr/lt			AK kons.: 1 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
1	90,57	8,99	1	87,18	12,56	1	82,51	16,89
2	87,06	12,29	2	85,26	14,35	1,8	76,03	23,04
4	80,26	18,56	4,5	80,55	18,78	4	64,15	34,13
6	71,27	26,71	8	67,73	30,66	7	43,41	53,15
8	62,06	34,91	12	57,90	39,61	10	26,56	68,34
12	45,61	49,30				12	21,81	72,54

AK kons.: 2 gr/lt			AK kons.: 4,5 gr/lt		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
1	64,43	35,45	1	22,81	66,04
1,8	56,90	42,84	2	15,57	72,13
4	48,12	51,30	4	7,89	78,47
7	35,15	63,59	6	6,80	79,37
10	26,15	71,96	9	4,60	81,12
12	20,08	77,50	12	2,85	82,49

Ek Tablo 6.22. Havasız ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür adsorpsiyonu (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, [CN⁻]₀: 100 mg/lt, pH 10,5–11)

PK			FK			FK (I)		
Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	Süre (sa.)	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	0	100,00	0,00	0	100,00	0,00
0,5	97,45	2,50	1	98,92	1,04	0,5	98,49	1,46
1	97,87	2,09	2,25	98,26	1,65	1	97,62	2,27
2	97,87	2,09	4,75	99,13	0,85	12	98,49	1,56
4	97,66	2,29	23,75	98,92	1,05	23,75	98,06	1,93
8	97,66	2,29						
11,3	98,30	1,72						
20,75	97,23	2,65						

Ek Tablo 6.23. Havalı ortamda PK, FK ve FK(I) ile sabit adsorplayıcı konsantrasyonunda çözelti siyanür adsorpsiyonu (Adsorplayıcı kons.: 1 gr/lt, [CN⁻]₀: 100 mg/lt, Hava:0,27 lt/dk., pH 10,5–11)

Süre (sa.)	PK		FK		FK (I)	
	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK	CN ⁻ (%)	mg/lt CN/AK
0	100,00	0,00	100,00	0,00	100,00	0,00
1	98,67	1,25	97,13	2,71	97,15	2,70
2	98,67	1,25	96,25	3,52	94,74	4,95
4	97,57	2,26	88,96	10,16	82,02	16,61
8	77,21	20,48	77,26	20,64	67,32	29,85
11	68,36	28,27	67,77	28,99	57,45	38,59

Ek Tablo 6.24. Adsorpsiyon izotermi verileri

[CN] _i	AK		AK-Cu		AK-Zn		AK-Ag10	
	[CN] _{de}	mg CN/ gr ADS	[CN] _{de}	mg CN/ gr ADS	[CN] _{de}	mg CN/ gr ADS	[CN] _{de}	mg CN/ gr ADS
10	5,72	4,28	3,07	6,93	5,51	4,49	0,00	10,00
25	18,23	6,77	13,46	11,54	18,44	6,56	7,31	17,69
50	39,85	10,15	34,02	15,98	40,38	9,62	26,81	23,19
75	60,31	14,69	59,56	15,44	61,79	13,21	48,86	26,14
100	82,77	17,23	78,75	21,25	82,03	17,97	74,93	25,07
200	180,28	19,72	177,63	22,37	182,40	17,60	170,42	29,57

Ek Tablo 6.25. Ses ötesi gücün H₂O₂ oluşumuna etkisi (25°C)

Süre (dk.)	H ₂ O ₂ (mg/lt)				
	9 (w/cm ²)	28 (w/cm ²)	46 (w/cm ²)	73 (w/cm ²)	114 (w/cm ²)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03
15	0,03	0,08	0,08	0,09	0,11
30	0,07	0,12	0,16	0,19	0,20
45	0,10	0,16	0,20	0,24	0,28
60	0,11	0,22	0,28	0,29	0,34

Ek Tablo 6.26. Başlangıç H₂O₂ derişiminin H₂O₂ oluşumuna etkisi (Şiddet: 114 w/cm², 25°C)

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] _{net} (mg/lt)	
	[H ₂ O ₂] ₀ : 0,5 mg/lt	[H ₂ O ₂] ₀ : 1 mg/lt
0	0,00	0,00
5	0,01	0,04
10	0,01	-0,07
20	0,03	0,04
30	0,07	0,04

Ek Tablo 6.27. Havanın H₂O₂ oluşumuna etkisi (Şiddet: 114 w/cm², 25°C)

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] _{net} (mg/lt)	
	Ön Havalandırma	Sürekli Hava
0	0,00	0,00
5	0,05	0,02
10	0,09	0,06
20	0,16	0,13
30	0,23	0,19

Ek Tablo 6.28. Sıcaklığın H₂O₂ oluşumuna etkisi

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] (mg/lt)									
	46 w/cm ²					114 w/cm ²				
	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,04	0,04	0,04	0,04	0,02	0,05	0,05	0,06	0,04	0,04
10	0,07	0,07	0,06	0,05	0,03	0,09	0,09	0,10	0,07	0,06
20	0,12	0,12	0,10	0,10	0,06	0,15	0,15	0,15	0,12	0,10
30	0,17	0,15	0,13	0,12	0,07	0,20	0,20	0,21	0,14	0,13

Ek Tablo 6.29. pH'nın H₂O₂ oluşumuna etkisi (25°C)

Süre (dk.)	[H ₂ O ₂] (mg/lt)					
	46 w/cm ²			114 w/cm ²		
	pH 4,1	pH 8	pH 10,5	pH 4,1	pH 8,7	pH 10,5
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
5	0,03	0,04	0,03	0,04	0,05	0,04
10	0,06	0,07	0,06	0,09	0,09	0,07
20	0,12	0,11	0,09	0,17	0,15	0,12
30	0,17	0,16	0,12	0,23	0,18	0,17

Ek Tablo 6.30. Ses ötesi gücün CN⁻ bozunmasına etkisi (25°C)

Süre (dk.)	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀	
	46 w/cm ²	114 w/cm ²
0	1	1
15	0,952	0,932
30	0,976	0,920
60	0,976	0,863
90	0,915	0,829
120	0,976	0,749

Ek Tablo 6.31. CCl₄ ve NaCl ilavesinin CN⁻ bozunmasına etkisi (30°C)Güç: 114 w/cm²Güç: 73 w/cm²

Süre (dk.)	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀	
	[CCl ₄] ₀ : 8 mg/lt	[CCl ₄] ₀ : 24 mg/lt
0	1	1
15	0,765	0,864
30	0,315	0,697
45	0,212	0,457
80*-60**	0,315*	0,050**
90	0,294	0

Süre (dk.)	[CN ⁻]/[CN ⁻] ₀	
	[NaCl] ₀ : 0,5 M	[NaCl] ₀ : 1 M
0	1	1
5	0,978	0,990
10*-23,3**	0,989*	0,916**
30	0,978	0,885
45	0,978	0,854
60	0,989	0,843

ÖZGEÇMİŞ

Ersin Yener YAZICI, 5 Ağustos 1979 tarihinde Ankara'da doğdu. İlköğrenimini Artvin'de, orta ve lise öğrenimini Ankara Gazi Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimini 1998–2002 tarihlerinde K.T.Ü. Maden Mühendisliği Bölümünde bitiren Ersin Y.YAZICI 2000 yılı yaz döneminde kamuya ait Div-Han (Divriği, SİVAS) manyetit işletmesinde 20 gün açık işletme, 20 gün cevher zenginleştirme stajı; 2001 yılı yaz döneminde tam mekanize kazıyla kömür üretimi yapan Park Teknik A.Ş. (Çayırhan, ANKARA)'de 20 gün yer altı işletmesi stajı yaptı. Lisans eğitimi sırasında (1999–2000) Yurt Madenciliğini Geliştirme Vakfı (YMGV) tarafından başarılı Maden Mühendisliği bölümü öğrencilerine verilen 9 aylık bir burs almayal hak kazandı. Yüksek lisans eğitimine 2002 yılında K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim dalında başladı. Aynı yıl Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. Halen yüksek lisans eğitimine devam etmekte olan Ersin Y.YAZICI İngilizce bilmektedir.