

**ALTIN MADENCİLİĞİ ATIKSULARINDA
HİDROJEN PEROKSİT VE
BAKIR KAPLANMIŞ POMZA TAŞI İLE
SİYANÜR GİDERİMİ**

Emine KARAKAYA

**Yüksek Lisans Tezi
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
ISPARTA, 2004**

T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALTIN MADENCİLİĞİ ATIKSULARINDA HİDROJEN PEROKSİT VE
BAKIR KAPLANMIŞ POMZA TAŞI İLE SİYANÜR GİDERİMİ

Yrd. Doç. Dr. Mehmet KİTİŞ

Emine KARAKAYA

YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ISPARTA, 2004

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ülkü Yetiş
Üye : Yrd. Doç. Dr. Mehmet Kitiş
Üye : Yrd. Doç. Dr. Ata Utku Akçıl

ONAY

Bu tez 30/11/2004 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

06/12/2004

Prof. Dr. Remzi KARAGÜZEL
Enstitü Müdürü

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	i
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
TEŞEKKÜR.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2.MOTİVASYON VE AMAÇ.....	6
3.DENEYSEL YAKLAŞIM.....	8
4.KAYNAK BİLGİSİ.....	12
4.1.Siyanür Hakkında Genel Bilgi.....	12
4.1.1.Siyanür Bileşiklerinin Fiziksel-Kimyasal Özellikleri.....	12
4.1.1.1.Alkali Siyanür Tuzları.....	12
4.1.1.2. Hidrojen Siyanür.....	13
4.1.1.3. Alkali Metal Siyanürler (Kompleks Siyanürler)	13
4.2. Siyanür Bileşiklerinin Toksik Etkisi.....	14
4.3. Siyanürün Altın Madenciliğinde Kullanılması.....	17
4.4. Siyanür Arıtma Metotları.....	17
4.4.1. INCO (SO ₂ /hava) Prosesi.....	18
4.4.2. Caro's asit (peroksimonosülfürik asit, H ₂ SO ₅) Prosesi.....	20
4.4.3. Alkali Kırılma Klorlaması Prosesi.....	22
4.4.4. Biyolojik Arıtma Prosesi.....	24
4.4.5. Hidrojen Peroksit (H ₂ O ₂) Prosesi.....	25
4.5. Pomza Hakkında Genel Bilgi.....	29
5. MATERYAL VE METOT.....	32
5.1. Birinci Aşama Deneyler.....	32
5.1.1. Numuneler.....	32
5.1.2. Deneysel Prosedürler.....	34
5.1.3. Analitik Metotlar.....	35

5.2. İkinci Aşama Deneyler.....	37
5.2.1. Kullanılan Malzemeler.....	37
5.2.2. Deneysel Prosedürler.....	37
5.2.3. Analitik Metotlar.....	39
6. BULGULAR.....	41
6.1. Birinci Aşama Deneyler.....	41
6.1.1. Kinetik Deneyler.....	41
6.1.2. Sabit Reaksiyon Süresi Deneyleri.....	49
6.2. İkinci Aşama Deneyler.....	53
6.2.1. Materyal Karakterizasyonu.....	53
6.2.2. Siyanür Giderimi.....	60
7. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	70
7.1. Birinci Aşama Deneyler.....	70
7.2. İkinci Aşama Deneyler.....	71
8. KAYNAKLAR.....	74
ÖZGEÇMİŞ.....	81

ÖZET

Tezin birinci aşamasının ana amacı, düşük sülfür ve ağır metal içeriğine sahip olan bir altın madenciliği atık çamurundan hidrojen peroksit ile oksidatif siyanür giderim etkinliğinin tespit edilmesidir. Bu özellikteki cevherleri işleyen işletmelerin siyanürlü atıksu veya atık çamurlarında hidrojen peroksitin etkinliği hakkında laboratuvar veya gerçek tesis ölçeklerinde literatüre geçen çalışma mevcut değildir. Bu aşamada, CN_{WAD} (zayıf asitte çözünabilir siyanür) giderim kinetiği ve nihai giderim miktarına, katalizör (Cu) ve hidrojen peroksit dozları, sıcaklık ve pH etkileri araştırılmıştır. Deneyler, şişe-nokta metodu ile kesikli tam karışimli reaktörlerde farklı dozlar uygulanarak yapılmıştır. Cu katalizörü eklenmesi veya eklenmemesi gibi her iki durumda da genel olarak artan peroksit dozuyla CN_{WAD} giderim hızı ve nihai miktarının da arttığı görülmüştür. Test edilen sıcaklıklardan (10, 20 ve 30 °C) bağımsız olarak, katalizör eklenmesi sadece siyanür giderim hızını arttırmakla kalmamış, aynı zamanda CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/L'ye düşürmek için gereken peroksit dozunun önemli ölçüde azalması da etkili olmuştur. 30 mg/L Cu katalizörü eklenmesiyle, başlangıç siyanür giderim hızı 1.2 ile 3 kat arasında artmıştır. Kinetik deneyler, çoğu durumlarda 2-4 saat reaksiyon süresinden sonra CN_{WAD} gideriminin az olduğunu göstermiştir. Siyanür giderimine çamur pH değerinin etkisi Cu katalizörünün dozajlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Cevherin düşük sülfür ve metal içeriğine sahip olması dolayısıyla metal bağlı siyanürler için muhtemelen daha düşük peroksit dozu gerekmesi sonucu, CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/L'den daha az değerlere düşürmek için tipik cevherlere göre daha düşük peroksit dozu/ CN_{WAD} oranı gerekmektedir. Bu bulguya göre mühendislik uygulamaları bağlamında, düşük sülfür ve metal içeriğine sahip cevherlerin atık çamurlarında siyanür giderimi için hidrojen peroksitle oksidasyon prosesi avantajlı olabilir. Siyanür giderimi boyunca, kütle dengesi hesaplamalarıyla desteklendiği üzere, nitrat ilk olarak yan ürün olarak oluşmuş ve sonra muhtemelen diğer bazı uçucu azot içeren türlere dönüşmüştür.

Tezin ikinci aşamasının ana amacı, heterojen katalizör olarak bakır kaplanmış pomza ve hidrojen peroksit kullanarak serbest siyanürün oksidatif gideriminin araştırılmasıdır. Bu amaç için pomza taşının test edilip kullanılmasına literatürde rastlanmamıştır. Bu açıdan yapılan tez literatürde bir ilki teşkil etmektedir. Pomza türü ve partikül fraksiyon büyüklüğü, peroksit ve/veya pomza dozları, pH ve sıcaklığın siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarına olan etkileri de incelenmiştir. Ayrıca, deney matriksine, heterojen katalitik yüzey oksidasyonu yerine, doğal ya da bakır kaplanmış pomzalarla salt adsorpsiyonun ne derece siyanür giderdiğinin tespiti için de deneyler eklenmiştir. Sadece orjinal veya bakır kaplanmış pomzalar, uyumsuz yüzey etkileşimleri sebebiyle, negatif yüklü siyanür iyonları için etkili adsorbent olarak tespit edilmemişlerdir. Peroksit ve orjinal pomzanın birlikte eklenmesinin de siyanür giderimine olumlu bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, test edilen her üç doğal pomza ve tüm partikül fraksiyonları için, bakır kaplanmış pomzaların ve peroksitin birlikte dozlanmasıyla, siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarı önemli ölçüde artmıştır. Benzer yüzey kimyalarına sahip tek bir pomza türünün farklı partikül fraksiyonlarında, bakır kaplanmış spesifik yüzey alanı siyanür giderim hızı ve nihai miktarını etkileyen ana faktör olsa da, farklı pomza türleri için yüzey kimyasının da (spesifik fonksiyonel grup gibi) çok önemli bir faktör olduğu bulunmuştur. Alkali durumlarda daha fazla peroksit tüketimi ve daha negatif yüklü pomza yüzeylerinin oluşması sebebiyle pH 8 ile karşılaştırıldığında, pH 11'de daha düşük hızda ve miktarda siyanür giderimi gözlenmiştir. Genel olarak, başlangıç siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarının 20 °C sıcaklıkta, 10 °C'ye göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Hafif, ucuz, kolaylıkla bulunabilen, doğal ve gözenekli destek malzemelerin (örneğin pomzaların) bakırla kaplanarak tam karışimli/askıda veya sabit-yatak reaktör konfigürasyonlarında uygulanması, solüsyonlardan siyanür uzaklaştırma için etkili bir arıtma teknolojisi olabilir. Bu yeni yaklaşımla, uygulanmakta olan konvansiyonel siyanür oksidasyonu teknolojilerindeki metal uzaklaştırma ile ilgili problemler en aza indirilebilir.

Anahtar Kelimeler: Altın madenciliği, bakır, CN_{WAD} (zayıf asitte çözünabilir siyanür), hidrojen peroksit, katalizör, maden çamur atıkları, malzeme kaplanması, oksidasyon, pomza, siyanür.

ABSTRACT

The main objective of the first phase of this thesis was to determine the effectiveness of hydrogen peroxide in destroying cyanide in the tailings slurry from a gold mine with low sulphide and heavy metals content. No laboratory- or full-scale work was found in the literature that focused on cyanide removal with peroxide in solutions or tailings slurries generated from ores with such characteristics. The impacts of catalyst (Cu) and hydrogen peroxide concentrations, temperature and pH on the extent and rate of weak acid dissociable (WAD) cyanide destruction were investigated. Experiments were conducted using the variable-dose completely mixed batch reactor bottle-point method. Both the rate and extent of CN_{WAD} destruction generally increased with increasing peroxide doses for either absence or presence of Cu catalyst. Catalyst addition was very effective in terms of not only enhancing the cyanide destruction rate but also significantly reducing the required peroxide dosages to achieve CN_{WAD} concentrations of about 1 mg/L, independent of the temperatures tested (10, 20 and 30 °C). The initial cyanide destruction rates increased between 1.2 and 3 folds with the addition of 30 mg/L of Cu. Kinetic experiments showed that in most cases little CN_{WAD} destruction occurred after a reaction time of 2-4 hours. The impact of slurry pH on cyanide destruction varied depending upon the dosages of Cu catalyst. Relatively lower peroxide dose/ CN_{WAD} ratios required to achieve less than 1 mg/L of CN_{WAD} may be due to lower heavy metals and sulphide content of the ore, resulting in lower peroxide requirement for metal bound cyanides. Therefore, cyanide destruction with peroxide may be advantageous and feasible in treatment applications of tailing slurries generated from ores with low sulphide and heavy metals content. During cyanide destruction, nitrate was initially formed as a by-product and then possibly converted to other some volatile nitrogen-containing species, as supported by the mass balance calculations.

The main objective of the second phase was to investigate the oxidative destruction of free cyanide with hydrogen peroxide and copper-impregnated pumice as the heterogeneous catalyst. The use of pumice for such purpose has not been investigated in the available literature. The impacts of pumice type and particle size, peroxide and pumice doses, pH, and temperature on the extent and rate of cyanide destruction were studied. Furthermore, in addition to the tests for heterogeneous catalytic surface oxidation, cyanide removals only with adsorption by original or copper-impregnated pumices (i.e., no peroxide addition) were also investigated. Original or copper-impregnated pumices added alone were not effective adsorbents of negatively charged cyanide ions due to incompatible surface interactions. Peroxide and original pumices added together were also ineffective in removing cyanide. However, for all of the three natural pumices tested with various particle size fractions, the use of copper-impregnated pumices and peroxide together significantly enhanced both the initial rate and extent of cyanide removal. Although copper-impregnated specific surface area was the major factor affecting the rate and extent of cyanide destruction for a particular pumice source with similar surface chemistries, the type of surface chemistry (i.e., specific functional groups) within different pumice sources also appears to be a very important factor. Lower rates and extents of cyanide removals were observed at pH of 11 compared to pH of 8 probably because of the negative impacts of alkaline conditions in terms of scavenging peroxide and forming more negatively charged pumice surfaces. Both the initial rate and ultimate extent of cyanide removals were generally higher at a temperature of 20 °C compared with those found at 10 °C. The use of light, cheap, readily available, natural, and porous heterogeneous supports (i.e., pumice) impregnated with copper either in completely mixed/suspended or fixed-bed reactor configurations may be an effective treatment technology for cyanide removal in solutions. This new approach may minimize downstream metal removal problems experienced in conventional cyanide oxidation technologies.

Key Words: Catalyst, CN_{WAD} (weak acid dissociable cyanide), copper, cyanide, gold mining, hydrogen peroxide, impregnation, oxidation, pumice, tailing slurry.

TEŞEKKÜR

Tez konusunun belirlenmesinde, tezin her aşamasında her türlü bilgi ve deneyimini paylaşan, yol gösteren, yardım ve desteğini sürekli yanımda hissettiğim çok değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet Kitiş'e şükranlarımı sunarım.

Tezin ilk aşamasında kullanmak üzere Ovacık Altın Madeni'nden aldığımız atıksu numunelerini sağlayan Newmont Mining Şirketi'ne, tezin gelişmesinde özellikle katkıları bulunan ve önerileriyle çalışmama yön veren Dr. Terry Mudder (Times Ltd., USA) ve Yrd. Doç. Dr. Ata U. Akçıl'a, teknik yardımları için Arş. Gör. Hasan Çiftçi, Arş. Gör. Nevzat Ö. Yiğit ve Öğr. Gör. Gökhan Civelekoğlu'na, pomza numunelerini sağladığı için Süleyman Demirel Üniversitesi, Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden Prof. Dr. Lütfullah Gündüz'e, SEM ve SEM-EDX analizleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Yrd. Doç. Dr. Erol Şeker ve Yrd. Doç. Dr. Sait Sofuoğlu'na, BET yüzey alanı analizleri için ODTÜ Maden Mühendisliği Bölümü'nden Arş. Gör. Savaş Özün'e çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca her konudaki destek ve sınırsız güvenleri için aileme de ayrıca teşekkür ederim.

27.10.2004

Emine KARAKAYA

SİMGELER DİZİNİ

APHA: Amerikan Halk Sağlığı Birliği

CMBR: Tam karışımli kesikli reaktör

CN_{WAD}: Zayıf asitte çözünebilir/bozunabilir siyanür

DS: Distile su

HDPE: Yüksek yoğunluklu polietilen

pH_{PZC}: Nötral yüzeysel yük değerine sahip pH değeri

SEM: Tarayıcı elektron mikroskobu

SEM-EDX: Enerji dispersif X-ışınli spektrometre

XRD: X-ışınli difraktometre

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1. Ok Tedi madencilik işletmesinde uygulanan H_2O_2 prosesi akım şeması..	26
Şekil 6.1. Çeşitli peroksit dozları ile Cu katalizörü olmaksızın (A) ve 30 mg/L Cu katalizörü varlığında (B) CN_{WAD} giderimi. Peroksit dozları mg/L'dir. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=10.3$ (orjinal numune).....	42
Şekil 6.2. Başlangıç hidrojen peroksit dozunun başlangıç CN_{WAD} giderim hızına etkisi. Bakır dozları mg/L'dir. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=10.3$ (orjinal numune).....	43
Şekil 6.3. CN_{WAD} giderimine bakır katalizörü konsantrasyonunun etkisi. (A: $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; B: $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Bakır dozları mg/L'dir. Her iki şekil için: $H_2O_2=100\text{ mg/L}$, $pH=10.3$ (orjinal numune).....	45
Şekil 6.4. CN_{WAD} giderimine sıcaklığın etkisi. $H_2O_2=100\text{ mg/L}$, $Cu=30\text{ mg/L}$, $pH=10.3$ (orjinal numune).....	46
Şekil 6.5. CN_{WAD} giderimi boyunca nitrat oluşumu. H_2O_2 dozları mg/L'dir. Cu yok, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=10.3$ (orjinal numune).....	48
Şekil 6.6. CN_{WAD} giderimine Cu katalizörü ve peroksit dozlarının etkisi (A: $T=20$; B: $T=30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Reaksiyon süresi=4 saat, $pH=9.5$. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....	50
Şekil 6.7. $pH\ 8.5$ değerinde CN_{WAD} giderimine Cu katalizörü ve peroksit dozlarının etkisi. Reaksiyon süresi=4 saat, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....	51
Şekil 6.8. CN_{WAD} giderimine pH etkisi. Reaksiyon süresi=4 saat, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, Cu yok. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....	52
Şekil 6.9. Plsp 1 ($<63\text{ }\mu\text{m}$) pomzası SEM-EDX analiz sonuçları.....	57
Şekil 6.10. Plsp 4 (250-1000 μm) pomzası SEM-EDX analiz sonuçları.....	58
Şekil 6.11. Plsp 1 ($<63\text{ }\mu\text{m}$) bakır kaplı pomza SEM-EDX analiz sonuçları.....	58
Şekil 6.12. Plsp 4 (250-1000 μm) bakır kaplı pomza SEM-EDX analiz sonuçları....	59
Şekil 6.13. Orjinal (A) ve bakır kaplanmış (B) Isparta pomzasının SEM fotoğrafları (partikül boyutu: $<63\text{ }\mu\text{m}$).....	59

- Şekil 6.14. Orjinal ve bakır kaplanmış pomzalarda adsorpsiyon ile siyanür giderimi. Partikül boyutu: 250-1000 μm ; pomza dozu: 1000 mg/L; peroksit dozu yok; pH: 8; T: 20 °C. C-I: bakır kaplanmış. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....61
- Şekil 6.15. Adsorpsiyon ve/veya katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile orjinal (A) ve bakır kaplanmış pomzalar (B) ile siyanür giderimi. Partikül boyutu: <63 μm (Isparta); pH: 8; T: 20 °C. HP: hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/L'dir. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....63
- Şekil 6.16. Bakır kaplanmış pomza ve/veya peroksit ile solüsyon pH değerinin siyanür giderimine etkisi. Partikül boyutu: <63 μm (Isparta); T: 20 °C. P: pomza. HP: hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/L'dir. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....65
- Şekil 6.17. Bakır kaplanmış pomza ve/veya peroksit ile sıcaklığın siyanür giderimine etkisi. Partikül boyutu: 250-1000 μm (Isparta); pH: 8. P: pomza. HP: hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/L'dir. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....66
- Şekil 6.18. Peroksit ve bakır kaplanmış farklı pomza partikül boyutlarının siyanür giderimine etkisi. Kaynak: Isparta pomzası. pH: 8. T: 20 °C. Pomza dozu: 1000 mg/L. Peroksit dozu: 150 mg/L. Partikül boyutları μm 'dir. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.....67
- Şekil 6.19. Bakır kaplanmış pomza ve peroksit ile pomza çeşitlerinin siyanür giderimine etkisi. Partikül boyutu: 250-1000 μm . pH: 8. T: 20 °C. Pomza dozu: 1000 mg/L. Peroksit dozu: 150 mg/L.....68

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Ovacık Altın Madeni Atıksuyunda hidrojen peroksit ve/veya bakır katalizörü varlığında siyanür giderimi. Kesikli tam karışimli reaktör deneyleri.....	9
Çizelge 3.2. Sentetik suda peroksit ve/veya bakır kaplı pomza katalizörü varlığında siyanür giderimi. Kesikli tam karışimli reaktör deneyleri.....	10
Çizelge 4.1. Altın üretim tesisleri çözeltileri ve atıklarında bulunan siyanür türleri.....	13
Çizelge 4.2. Çeşitli siyanür bileşenlerinin toksisitesi.....	14
Çizelge 4.3. Serbest ve kompleks siyanür bileşiklerinin oral yolla alındığında herhangi bir toksik etki oluşturmayan düzeyleri.....	15
Çizelge 4.4. Kanda siyanür düzeyleri ve insanlardaki etkileri.....	16
Çizelge 4.5. Herhangi bir altın madenciliği faaliyetinde uyulması gereken Çevre Bakanlığı ve Uluslararası Uygulamalardaki sınır toksik etki değerleri.....	16
Çizelge 5.1. Ovacık Altın Madeninden alınan atık çamur numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri.....	33
Çizelge 6.1. Orjinal pomza numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri.....	54
Çizelge 6.2. Orjinal ve bakır kaplı pomza numunelerinin elemental kompozisyonları ve yüzey alanları.....	55

1. GİRİŞ

Siyanürleme ile cevherlerden altın ve gümüş kazanımı, madencilik işletmelerinde global olarak geniş çapta uygulanmaktadır. Siyanürün diğer endüstriyel uygulamaları, metal işleme, elektrokaplama, çelik güçlendirme, fotoğrafçılık ve sentetik lastik üretimidir (Habashi, 1987; Mudder, 2001; Mudder vd., 2001a; Botz ve Mudder, 2002; Akcil, 2003a). Altın madenciliği işletmelerinde sodyum siyanürün nispeten seyreltik solüsyonları (100-500 ppm) kullanılmaktadır. Ancak, dünyadaki altın madenlerinin neredeyse %90'ının işlenen cevher miktarlarına paralel olarak yüksek miktarlarda siyanür kullandığı dikkate alındığında, bu toksik kimyasalın genel çevresel etkileri göz ardı edilemez. Öte yandan, mevcut liçing (çözümleme) teknolojileri içerisinde siyanürleme hala en etkin, fizibil, işletimi kolay ve ekonomik olanıdır. Plastik (PVC, vs) üretim sektörü gibi diğer endüstrilerin değerli metal üretim madenlerinde kullanılan siyanür miktarlarından çok daha fazla siyanür kullanması durumu da maalesef uzun yıllardır bu konuda duyarlı olan çevrecilerin gözünden teknik bağlamda kaçmaması gereken ve dolayısıyla da politik tartışmalara zemin hazırlayan önemli bir gerçektir.

Siyanür, altın madenciliğinde tercih edilmesine, birçok arıtma teknolojisi ile kolaylıkla bozunabilmesine rağmen, hala toksikliği ve çevresel etkileri tartışılmaktadır (Akci, 2003). Fakat, cevher kayası içinde dağılmış olarak bulunan, gözle görülemeyecek kadar ince taneli altın taneciklerini kazanmak amacıyla madencilikte kullanılan siyanür ile çözümleme teknolojisi, yüzyılı aşkın bir süreden beri ve günümüzde halen tüm dünyadaki altın üretiminin %80-90'ından fazlası için kullanılmaktadır (Zanbak, 1997). Dünyadaki epitermal orijinli altın yataklarında altın üretimi için tek yöntem siyanür çözümlemesidir. Diğer bir deyişle, ülkemizde mevcut olan epitermal orijinli altın yataklarından altın elde edilecekse üretimde kaçınılmaz olarak siyanür kullanılacaktır (Karakaya, 1997). Dünyada üretilen 1.4 milyon ton hidrojen siyanürün, % 13'ü sodyum siyanür şeklinde altın ve gümüş madenciliğinde kullanılırken, % 87'si diğer endüstri kollarında (yapıştırıcı, bilgisayar, elektronik, kozmetik, boya, naylon, ilaç sektörleri vb.) kullanılmaktadır

(Mudder ve Botz, 2001). Dünyadaki tüm gelişmiş teknolojiler incelendiğinde, Türkiye’de işletilmesi planlanan epitermal altın cevherlerinden siyanür kullanılmaksızın altın üretimi, ekonomik olarak mümkün değildir (Zanbak, 1997).

Altın, gümüş madenciliğinde cevher çözümlemesi sırasında kullanılan ve proses atık ve atıksularına geçen siyanür ve bileşiklerinin nihai deşarj öncesi çeşitli yöntemlerle arıtılması mevzuatlara göre bir zorunluluktur. Siyanür ve bileşikleri ile bazı metal ve bileşiklerinin, çevre ve canlılar üzerindeki etkilerinin azaltılması amacıyla, çevre yasalarının geliştirdiği standartları da dikkate alarak, atıksuların arıtılmasına dönük yoğun araştırmalar yapılmış, prosesler geliştirilmiş ve uygulamaya konmuştur (Canbazoğlu, 1997). Bu proseslerle, siyanür ve bileşenleri, deşarj standartları konsantrasyonlarına düşürülebilmektedir (Botz vd., 1995; Botz, 2001; McNulty, 2001; Akcil, 2002; Botz ve Mudder, 2002).

Siyanür arıtma metotları, siyanür geri kazanımı ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi fiziksel prosesler ve oksidasyon tabanlı kimyasal veya biyolojik prosesler olarak sınıflandırılabilir. Çoğu siyanür oksidasyon prosesleri, siyanür ve metal komplekslerini amonyak, siyanat ve nitrat gibi daha az toksik ürünlere dönüştürme prensibine göre işletilirler. Siyanür oksidasyonu, kimyasal, katalitik, elektrolitik, biyolojik, ultrasonik ve fotolitik metotlar kullanılarak uygulanabilir (Young ve Jordan, 1995; Augugliaro vd., 1997, 1999; Saterlay vd., 2000; Botz, 2001; Mudder vd., 2001a,b). Oksidasyona dayalı bozundurma/giderim proseslerinden bazıları, INCO (SO_2 /hava), hidrojen peroksit (H_2O_2), Caro’s asit (peroksimonosülfürik asit, H_2SO_5), alkali kırılma noktası klorlaması ve biyolojik arıtma prosesleridir (Botz vd., 1995; Botz ve Mudder, 2000; Mudder vd., 1998, 2001a,b; Akcil, 2003a).

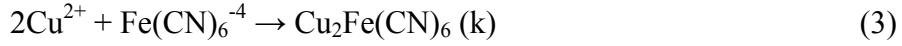
INCO prosesinde, siyanürü daha az toksik olan siyanata (OCN^-) oksitlemek için çözünür bakır katalizörü varlığında hava ile kükürt dioksit (SO_2) veya bir türevi kullanılır. INCO, düşük seviyelerdeki siyanür ve metallerin giderimi için uygun bir prosestir (Botz, 2001). Normal olarak bu proses, tek kademeli sürekli arıtma sistemi olarak dizayn edilir. Bu teknoloji, güvenli ve toplam siyanür detoksifikasyonu için seçici ve uygun bir yöntemdir (Robinson vd., 2001; Akcil, 2002). Alkali klorlamada,

siyanür, 2 kademede parçalanır; ilk kademe siyanojen klorit'e (CNCl) dönüşümü içerir, ikinci kademede siyanojen klorit hidroliz ile siyanat'a dönüştürülür (Botz, 2001; Mudder vd., 2001a). Eski bir yöntem olmasına rağmen, madencilik sektöründe arıtılacak olan atığın miktar olarak fazlalığı, değişken ve kompleks yapısı, alkali klorlama prosesinin kontrolünde güçlükler çıkarmıştır, günümüzde çok nadir olarak birkaç madencilik uygulamaları ve kaplamacılık sektöründe kullanılmaktadır (Mordoğan, 1997). Ayrıca, klor ve yan ürünlerinin potansiyel toksik etkileri de bu prosesi diğer proseslere göre rekabet edemez duruma getirmiştir. Alkali klorlamaya benzer olarak, Caro's asit yönteminde de, peroksimonosülfirik asit, siyanat ve sülfürik asit oluşturmak için siyanürle reaksiyona girer. Caro's asit, çok hızlı dekompoze olur, daha çok çamur arıtma uygulamalarında kullanılır (Botz, 2001; Mudder vd., 2001a). Siyanürün biyolojik arıtımında, mikroorganizmalar, serbest ve metal kompleksli siyanürleri bikarbonat ve amonyağa dönüştürürler. Serbest metaller, biyofilm veya askıda büyümeli sistemlerdeki floklar tarafından adsorbe edilirler ve bu sistemlerde müteakip çökeltme ile atıksulardan giderilirler (Mudder, 1987; Barclay vd., 1998; Whitlock ve Mudder, 1998; Adams vd., 2001; Akcil, 2003a; Akcil ve Mudder, 2003; Akcil vd., 2003; Gurbuz vd., 2004).

Belirtilen oksidasyon proseslerine ek olarak kullanılan diğer bir yöntem de hidrojen peroksit oksidasyonudur. Diğer oksidasyona dayalı prosesler gibi, hidrojen peroksit prosesi de madencilik işletmelerinde siyanür uzaklaştırma için dünya çapında kullanılmaktadır (DuPont, 1974; Mathre ve DeVries, 1981; Harrison, 1983; Knorre ve Griffiths, 1984; Castrantas vd., 1988; Castrantas ve Fagan, 1992; Mudder vd., 2001a,b). Hidrojen peroksit, serbest siyanürü ve zayıf siyanür metal komplekslerini (nikel, bakır, kadmiyum ve çinko siyanürler) oksitleyebilir (Mudder vd., 2001b):



Çözünmüş bakır katalizörü reaksiyon hızını arttırabilir. Bakır katalizörü cevher kaynaklı olarak atıksuda bulunabilir veya reaktif bakır olarak atıksuya eklenebilir. Peroksit, tiyosiyanat giderimi için etkili değildir. Siyanür ile metal kompleksler, solüsyonun pH'sına bağlı olarak, optimum pH 9.0-9.5'da, metal hidroksitler olarak çökeltilmektedirler. Bununla birlikte, oksidasyon prosesi, geniş pH aralıklarında iyi bir şekilde işletilebilir. Demir siyanürlerin çökeltimi için, pH <9 optimumdur. Genel olarak, diğer metallerin uzaklaştırılması, demir siyanür uzaklaştırılmasına tercih edildiği için daha yüksek pH değerleri uygulanmaktadır (Mudder vd., 2001b). Stabil demir siyanür kompleksleri, hidrojen peroksit ile siyanata dönüştürülemez, fakat çözünemeyen bakır-demir-siyanür kompleksleri olarak çökeltilerek solüsyondan uzaklaştırılır (Mudder vd., 2001a,b):



Reaksiyonda üretilen siyanat, hidrolizle amonyak ve bikarbonata dönüşür, düşük pH değerlerinde hidroliz hızı daha fazla olur. Normal olarak, arıtma boyunca siyanürün %10-20'si amonyağa dönüştürülür (Mudder vd., 2001b).



Siyanür oksidasyonu için suya eklenen fazla hidrojen peroksit ayrışıp oksijen ve suya dönüşür. Bu durum da arıtılan sulardaki çözünmüş katıların seviyeleri (örneğin alkali klorlamada klorür tuzu oluşması gibi) açısından bir avantaj sağlamaktadır (Mudder vd., 2001b).

Hidrojen peroksit prosesinin avantajları; diğer kimyasal arıtmalarla kıyaslandığında mukayese edilebilir (veya daha az) ilk yatırım maliyeti, dizayn ve işletmesinin daha basit olması, siyanürün tüm formlarının uzaklaştırılabilmesi, çökeltme ile ağır metallerin önemli ölçüde azaltılabilmesi, pH kontrolünün gerekmemesi, kesikli ve sürekli akış sistemlerinde uygulanabilir olması, yüksek miktarda atık çamur ve

Çözünmüş katılar üretmemesi ve prosesin laboratuvar, pilot ve tam ölçekli işletmelerde etkili bir şekilde kullanılması olarak sıralanabilir. Diğer yandan dezavantajlar; prosesin düşük katı madde içerikli solüsyonlarda siyanür giderimi için etkin olmasına rağmen yüksek katı madde içerikli atık çamurların arıtımı için genel olarak uygun olmayışı, kimyasalların maliyetlerinin yüksek olması, yüksek miktarda siyanat üretilmesi, solüsyondaki amonyak konsantrasyonunun potansiyel olarak artması, prosesin amonyak ve tiyosiyanatı uzaklaştıramaması ve siyanürün geri kazanılamaması olarak sayılabilir (Mudder vd., 2001a,b).

2. MOTİVASYON VE AMAÇ

Literatürde hidrojen peroksitin, yüksek katı oranına sahip atıksularda aşırı tüketiminden (yüksek ağır metal içerikleri ve katı yüzeylerdeki otokatalitik bozunmalar sebebiyle) ve dolayısıyla da fazla doz gereksiniminden ötürü etkili olmadığı belirtilmiştir. Ancak, düşük sülfür ve ağır metal içeriğine sahip cevherlerin yüksek katı madde içerikli atıksularında siyanür giderimi için hidrojen peroksit oksidasyonunun etkinliği konusunda literatürde bir çalışma mevcut değildir. Dolayısıyla, literatürdeki bu eksikliği tamamlama kapsamında, bu tezin birinci aşamasının ana amacı:

- Düşük sülfür ve ağır metalli cevher işleyen bir altın madeni (Ovacık Altın Madeni) atıksuyunda, hidrojen peroksitin siyanür giderim etkinliğinin, kinetiğinin ve giderim performansını değiştirebilecek bazı parametrelerin etkilerini belirlemektir. Etkileri test edilen bu parametreler, hidrojen peroksit ve/veya katalizör (çözünmüş bakır) varlığı ve konsantrasyonları, sıcaklık ve pH'dır.

Bakır katalizörü hidrojen peroksitle siyanür oksidasyon hızını önemli ölçüde arttırırken, bununla birlikte, katalizör olarak 30-50 mg/l gibi yüksek miktarlarda çözünür bakırın atıksuya eklenmesi, arıtma sisteminde metal uzaklaştırma ile ilgili problem oluşturabilir ve sıkı metal deşarj standartlarına uyum açısından sorunlar teşkil edebilir. Bu nedenle, tez çalışmasının ikinci aşamasının ana amacı olarak:

- Hidrojen peroksit oksidasyonu ile siyanür gideriminde, katalizör olarak çözünmüş bakır yerine, suda heterojen fazda bulunan partiküller yüzeyine kaplanmış bakır katalizörü kullanarak siyanür giderim etkinliğinin tayinidir. Bu kapsamda, bakır kaplanması için seçilen katı destek fazı, hafif ve yüksek oranda gözenekli pomza taşıdır. Bu amaç için pomza taşının test edilip kullanılmasına literatürde rastlanmamıştır. Bu açıdan yapılan tez, literatürde bir ilki teşkil edecektir. Tezin bu ikinci aşamasının diğer spesifik amaçları:
 - o Doğal pomza türünün/kaynağının,
 - o Pomza partikül büyüklüğünün,
 - o Peroksit ve pomza dozlarının,
 - o pH ve sıcaklığın,

o Pomza yüzey kimyasının

katalitik yüzey oksidasyonu ile siyanür giderimine olan etkilerinin tayinidir. Ayrıca, deney matrisine, heterojen katalitik yüzey oksidasyonu yerine, doğal ya da bakır kaplanmış pomzalarla salt adsorbsiyonun ne derece siyanür giderdiğinin tespiti için de deneyler eklenmiştir.

Bu aşamada test edilecek hipotez ana hatlarıyla şöyledir:

Hipotez: Çözünmüş bakırın, peroksitle siyanür oksidasyon kinetiğini önemli derecede arttırıp arıtma fizibilitesini iyileştirdiği literatür ve pratik mühendislik uygulamaları bağlamında bilinmektedir. Ancak, suya bu amaç için eklenen bakır, ekstra bir ağır metal kirlilik ve bu kirliliği giderme zorunluluğu oluşturmaktadır. Eğer bakır, çözünmüş olarak suda katalizör fonksiyonunu görebiliyorsa, bakırı suya eklemeyen, heterojen fazda suda çözünmeyen doğal ve zararsız partiküller üzerine kaplayarak aynı fonksiyonu görmesi sağlanabilir. Atıksudaki siyanür ve eklenen peroksit, heterojen fazda partikül üzerindeki bakıra kütle transferi yoluyla ulaşır, reaksiyona girer, yüzey üzerinde katalitik siyanür oksidasyonu gerçekleştirebilir. Yüzeye kaplanan bakırın tekrar suya desorbsiyonla salınımı ihmal edilecek düzeyde olduğu varsayılırsa (test edilecek), bu prosesle, özellikle düşük katı içerikli siyanür içeren atıksularda, sürekli akışlı/kesikli tam karışım veya sabit yatak filtrasyon konfigürasyonlu sistemler uygulayarak ve suya ekstra metal kirliliği vermeden, siyanür etkili ve fizibil bir şekilde giderilebilir. Pomzanın ve hidrojen peroksitin nispeten ucuzluğu, kolay bulunabilmesi, ülkemizin dünyada önemli pomza üreticilerinden biri olması, doğal pomzanın tehlikeli ve zararlı herhangi bir bileşim içermemesi hususları hipotezlenen prosesi daha da etkili hale getirmektedir.

3. DENEYSEL YAKLAŞIM

Bu ‘Deneysel Yaklaşım’ kısmının gayesi metodolojik yönden ayrıntıya girmeden (bu tür detaylar Materyal ve Metot kısmında verilmiştir) yapılan çalışmanın ve deneysel matriksin şematik olarak öz bir şekilde ortaya konup, okuyucunun daha iyi yönlendirilmesini sağlamaktır. ‘Motivasyon ve Amaç’ kısmında detayları verildiği gibi, yapılan tez çalışması iki kademedен oluşmuştur. Çizelge 3.1. ve Çizelge 3.2. bu kademelerdeki deneysel yaklaşımı özetlemektedir.

Çizelge 3.1. (1. Kademe) Ovacık Altın Madeni Atıksuyunda hidrojen peroksit ve/veya bakır katalizörü varlığında siyanür giderimi. Kesikli tam karışimli reaktör deneyleri. Her değişken için (doz dahil) farklı reaktörlerde deneyler yapılmıştır.

Deney Amacı	H ₂ O ₂ dozları (mg/l) (her biri farklı reaktör ve karıştırma sürelerinde)	pH	Cu ⁺² katalizör varlığı	Her Doz için Reaksiyon/ Karıştırma süresi ^a (saat)	Sıcaklık (°C)
- Kinetik tayini - Müteakip testlerde seçilecek optimum reaksiyon zamanı tayini	30, 50, 75, 100, 150, 200, 300	Orjinal	Yok	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Önceki deneyle benzer, kinetiğe katalizör etkisi	20, 50, 75, 100, 150, 300	Orjinal	Var (10 ve 30 mg/l)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Sabit H ₂ O ₂ dozunda kinetiğe sıcaklık ve katalizör etkisi	100	Orjinal	Yok	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	10 ve 30
Sabit H ₂ O ₂ dozunda kinetiğe sıcaklık ve katalizör etkisi	100	Orjinal	Var (30 mg/l)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	10 ve 30
Sabit H ₂ O ₂ dozunda doz ve sıcaklık etkisi	10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500, 1000	Orjinal	Yok	Kinetik testten tayin edilecek	10, 20 ve 30
Sabit H ₂ O ₂ dozunda doz, katalizör ve sıcaklık etkisi	10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500, 1000	Orjinal	Var (10 ve 30 mg/l)	Kinetik testten tayin edilecek	10, 20 ve 30
Sabit H ₂ O ₂ dozunda doz ve pH etkisi	10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500, 1000	7.5 ve 8.5	Yok	Kinetik testten tayin edilecek	20
Sabit H ₂ O ₂ dozunda doz, katalizör ve pH etkisi	10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500, 1000	7.5 ve 8.5	Var (10 ve 30 mg/l)	Kinetik testten tayin edilecek	20

^a Karıştırma şiddeti ön test sonuçlarına göre 100 devir/dakika seçilmiştir.

Ayrıca, bazı deneylerde deney sonucu nitrat ve ağır metal (bakır ve demir) ölçümleri yapılmıştır.

Bu kademedede toplam yaklaşık 350 adet kesikli tam karışimli reaktörde deneyler ve siyanür analizleri yapılmıştır.

Çizelge 3.2. (2. Kademe) Sentetik suda peroksit ve/veya bakır kaplı pomza katalizörü varlığında siyanür giderimi. Kesikli tam karışımli reaktör deneyleri. Her değişken için (doz dahil) farklı reaktörlerde deneyler yapılmıştır.

Deney Amacı	H ₂ O ₂ dozları (mg/l) (her biri farklı reaktör ve karıştırma sürelerinde)	pH	Katalizörler ^a (mg/l)	Her Doz için Reaksiyon/ Karıştırma süresi ^b (saat)	Sıcaklık (°C)
- Kinetik tayini - H₂O₂ doz ve sıcaklık etkisi	150, 300	8	Yok	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	10 ve 20
Kinetiğe H ₂ O ₂ doz ve katalizör etkisi	150	8	- Çözünmüş bakır (30) - PI1 (30 ve 1000) - PI4 (30 ve 1000) - PK4 (30 ve 1000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Salt adsorbsiyon kinetiği ve pH etkisi	yok	8	- Çözünmüş bakır (30) - PI1 (30 ve 1000) - PI4 (30 ve 1000) - PK4 (30 ve 1000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Salt adsorbsiyon kinetiği ve pH etkisi	yok	11	- Çözünmüş bakır (30) - PI1 (30 ve 1000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Kinetiğe H ₂ O ₂ dozu ile katalizör ve pH etkisi	150	11	- Çözünmüş bakır (30) - PI1 (30 ve 1000) - PI4 (30 ve 1000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Kinetiğe bakır ile kaplanmış pomza ve H ₂ O ₂ dozları ile pH etkisi	150	8	PI1, PI2, PI3, PI4, PK4, PN4 (tümü: 30, 200, 500, 1000, 3000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Kinetiğe bakır ile kaplanmış pomza ve H ₂ O ₂ dozları ile pH etkisi	150	11	PI1, PI2, PI3, PI4, PK4, PN4 (tümü: 30, 200, 500, 1000, 3000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Salt adsorbsiyon kinetiği (bakır ile kaplanmış pomzalar) ve pH etkisi	yok	8-11	PI1, PI2, PI3, PI4, PK4, PN4 (tümü: 30, 1000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	20
Kinetiğe bakır kaplanmış pomza, H ₂ O ₂ dozları ve sıcaklık etkisi	0, 150	8	PI4 (30, 200, 500, 1000, 3000)	t=0, 0.5, 1, 2, 4, 8, 24	10

^a PI1 (Isparta Pomza <63 mikron), PI2 (Isparta Pomza 63-125 mikron), PI3 (Isparta Pomza 125-250 mikron), PI4 (Isparta Pomza 250-1000 mikron), PK4 (Kayseri Pomza 250-1000 mikron), PN4 (Nevşehir Pomza 250-1000 mikron).

^b Karıştırma şiddeti ön test sonuçlarına göre 100 devir/dakika seçilmiştir.

Ayrıca, bazı deneylerde deney sonucu solüsyonda ağır metal (bakır ve demir) ölçümleri yapılmıştır.

Bu kademede toplam yaklaşık 950 adet kesikli tam karışimli reaktörde deneyler ve siyanür analizleri yapılmıştır.

4. KAYNAK BİLGİSİ

4.1. Siyanür Hakkında Genel Bilgi

Siyanür, yüksek dozlarda maruz kalındığında ani toksik etkisi olan bir kimyasaldır. Sanayide kullanılan pek çok kimyasal gibi yanlış kullanılması halinde ciddi sağlık ve çevre sorunları yaratabilir. Ancak madencilikte kullanılan siyanürün kansere ve kusurlu doğumlara neden olduğu veya üremeyi olumsuz etkilediği bilinmemektedir (Türkiye Madenciler Derneği, 2002). Siyanür, bio-akümülyasyon yolu ile yiyecek zincirinde artmaz. Mutojenik ve kanserojenik değildir. Siyanür, çevrede kalıcı değildir, sadece bir ara ürün olarak bulunur (Yılmaz, 1997). Siyanür, organizmalarda birikmeyen ve güneş ışığı, bitkiler ve bakteriler tarafından doğal olarak hızla bozunabilen bir özelliğe sahiptir. İnsanlar, yedikleri ve içtikleri veya kullandıkları çeşitli maddeler nedeniyle her gün siyanürle temas halindedirler.

Siyanür, sanayide kullanılan pek çok kimyasalın aksine toksisitesi yıllar önce tamamıyla aydınlatılmış bir maddedir. Siyanür, toksisitesi henüz tam olarak aydınlatılmamış olan ve önemli kronik toksisiteye sahip, çeşitli endüstriyel kimyasallara kıyasla, risk yönetimi çok daha kolay ve çok iyi bilinen bir kimyasaldır (Türkiye Madenciler Derneği, 2002).

4.1.1. Siyanür Bileşiklerinin Fiziksel-Kimyasal Özellikleri

4.1.1.1. Alkali Siyanür Tuzları

Beyaz toz halinde, hafif acı badem kokulu ve suda çözünürlükleri fazladır. Suda siyanür iyonu (CN^-) ve metal katyonlarına disosiyasyon olurlar. Kuvvetli asidik ortamda siyanür tuzları hidrosiyanik aside (HCN) dönüşür. Bazı basit siyanürler, NaCN , KCN ve $\text{Ca}(\text{CN})_2$ dir (Micromedex Inc., 1997; Burgaz, 1997).

4.1.1.2. Hidrojen Siyanür

Renksiz, hafif acı badem kokulu, alev alabilen bir gazdır. Kaynama noktası 26 °C'dir. Sudaki çözünürlüğü fazladır ve sıvı formu hidrosiyanik asit (HCN) adını alır. Zayıf asidik özellik gösterir ($pK_a = 9.2$) (Micromedex Inc., 1997; Burgaz, 1997).

4.1.1.3. Alkali Metal Siyanürler (Kompleks Siyanürler)

Oldukça kararlı yapıdadırlar, ancak uzun süre beklemeleri halinde kısmen serbest siyanürlere dönüşebilirler. Bazı alkali metal siyanürler, Fe-II,III, Cd, Ni, Ag, Zn 'dir (Micromedex Inc., 1997; Burgaz, 1997).

Altın üretim tesislerindeki çözeltiler ve atıklarında bulunan siyanür türleri Çizelge 4.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Altın üretim tesisleri çözeltileri ve atıklarında bulunan siyanür türleri

Serbest Siyanür	HCN, CN^-
Basit Bileşikler a- Kolay çözünür b- Nispeten çözünmez	NaCN, KCN, $Ca(CN)_2$, $Hg(CN)_2$, NH_4CN $Zn(CN)_2$, CuCN, $Ni(CN)_2$, AgCN, AuCN, $Fe_2Fe(CN)_6$ $Cu_2Fe(CN)_6$
Zayıf Kompleksler	$Zn(CN)_4^{2-}$, $Cd(CN)_3^-$, $Cd(CN)_4^{2-}$, $Zn(CN)_2(OH)_2^{2-}$
Orta Kuvvetli Kompleksler	$Cu(CN)_2^-$, $Cu(CN)_3^{2-}$, $Cu(CN)_4^{3-}$, $Ni(CN)_4^{2-}$, $Ag(CN)_2^-$
Kuvvetli Kompleksler	$Fe(CN)_6^{4-}$, $Co(CN)_6^{4-}$, $Au(CN)_2^-$, $Hg(CN)_4^{2-}$
Diğer Reaksiyon Ürünleri	SCN^- , CNO^-

4.2. Siyanür Bileşiklerinin Toksik Etkileri

Siyanürün çoğu formu insanlar için toksiktir (Sax ve Lewis, 1989). Siyanüre maruz kalma, doğrudan deri yoluyla veya toz, gaz ile solunumla meydana gelebilir. Deride az miktarda maruz kalınma sonucu, dermatiteye (deri iltihabı) sebep olabilir. Bazı balık türleri oldukça hassastırlar ve düşük seviyelerde ölüme maruz kalabilirler (US EPA, 1979). İnsanlarda toksisiteye maruz kalma, tipik olarak kronikten daha çok akutur. Maruz kalma seviyesinin artmasıyla, baş dönmesi, bulantı, göz kararması olabilir. Siyanür zehirlenmesi, kana oksijen transferinin bloke olması sonucu soluk kesilmesiyle (asfiksi), ölüme sonuçlanır (EPA, 2000). İnsanlarda kronik siyanür toksisitesine ilişkin çok az veri vardır. Başlıca etkiler, baş ağrısı, sersemlik, uykusuzluk, işitme bozuklukları, tiroid fonksiyonlarında baskılanma, tiroid bezinde büyüme, abnormal fizyolojik etkiler, B₁₂ vitamin düzeyi abnormalitesidir (Blanc vd., 1985; Krieg vd., 1987; Burgaz, 1997). Çizelge 4.2’de çeşitli siyanür bileşenlerinin toksisitesi gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Çeşitli siyanür bileşenlerinin toksisitesi (Sax ve Merck, 1989)

Bileşen	Formül	Fiziksel Form	TLV ^a	LD ₅₀ ^b
Hidrojen siyanür	HCN	Gaz	5 mg/m ³	1 mg/kg (insan)
Potasyum siyanür	KCN	Katı	5 mg/m ³	10 mg/kg (fare) 2.85 mg/kg (insan)
Sodyum siyanür	NaCN	Katı	5 mg/m ³	6.44 mg/kg (fare) 2.85 mg/kg (insan)
Siyanojen klorit	CNCl	Gaz	0.3 ppm	---
Sodyum siyanat	NaCNO	Katı	--- ^c	260 mg/kg (fare)
Potasyum siyanat	KCNO	Katı	---	320 mg/kg (fare)
Potasyum ferrisiyanat	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Katı	---	1600 mg/kg (fare)

^aTLV: Günde 8 saat çalışan bir işçi için eşik sınır değeri

^b LD₅₀: Belirtilen kirletici için %50 oranda öldürücü etki yapan doz

^c veri yok

Serbest siyanürlerin akut toksik etkileri, kompleks siyanürlerden daha fazladır. Çünkü serbest siyanürler, memeli hücrelerindeki sitokrom oksidaz enzimi içindeki Fe⁺³ ile dayanıklı bir kompleks oluşturarak hücre solunumunun durmasına neden

olur. NaCN ya da KCN gibi basit siyanür tuzları ağız yolu ile alındığında hemen serbest siyanür iyonu (CN^-) açığa çıkar. Serbest CN^- iyonu asidik ortamda hidrojen iyonu ile bağlanarak HCN oluşur. Ağız yolu ile alınan tüm siyanürler, midenin yüksek asit ortamında ($\text{pH} \approx 2$), HCN şeklinde bulunacaktır (Burgaz, 1997).

Öldürücü olmayan bir dozda siyanür, karaciğerdeki enzimler yardımıyla 20 dakika ile 1 saatlik bir zaman aralığında tiyosiyanat (SCN^-)'a dönüşerek idrar ile vücuttan atılır. HCN'ün (solüsyonda ya da gazda), siyanür tuzlarına göre deriden geçişi daha kolaydır ve bu nedenle oral, dermal ve solunum yolu ile toksisitesini gösterir. HCN'e solunum yolu ile maruziyette, ağız yolu ile alınan siyanür bileşiklerine göre vücuda daha hızlı bir absorpsiyon vardır ve toksik etkiler daha hızlı ortaya çıkar (Hall vd.,1986; Burgaz, 1997; Micromedex,1997).

İnsanlardaki vak'a raporlarından derlenen sonuçlara göre siyanür bileşiklerinin ağız yolu ile alındığında herhangi bir toksik etki oluşturmeyen dozları ve kandaki siyanür düzeyleri ile buna bağlı olarak insanlarda meydana gelen etkiler sırasıyla Çizelge 4.3. ve Çizelge 4.4'de gösterilmiştir. Çizelge 4.5'de ise herhangi bir altın madenciliği faaliyetinde uyulması gereken sınır toksik etki değerleri gösterilmiştir.

Çizelge 4.3. Serbest ve kompleks siyanür bileşiklerinin oral yolla alındığında herhangi bir toksik etki oluşturmeyen düzeyleri (EPA, 1992; Nielsen, 1990)

CN^-	0.06 mg/kg vücut ağırlığı ~4.2 mg
$\text{Fe}_x(\text{CN})_y$	6 mg/kg vücut ağırlığı ~420 mg

Çizelge 4.4. Kanda siyanür düzeyleri ve insanlardaki etkileri (Hall ve Rumack, 1986)

Kan siyanür düzeyi (µg/ml)	Semptomlar
0.2-0.5 0.41 (sigara içen bireyler)	Semptom yok
0.5-1.0	Taşikardi
1.0-2.5	Şuur kaybı
2.5-3.0	Koma ve solunum depresyonu
>3.0	Ölüm

Çizelge 4.5. Herhangi bir altın madenciliği faaliyetinde uyulması gereken Çevre Bakanlığı ve Uluslararası Uygulamalardaki sınır toksik etki değerleri

Tür / Ölçüm Yeri	Birim	Çevre Bakanlığı Sınır Değeri	Uluslararası Uygulama
Siyanür Arıtma Çıkışı Atık Havuza Geri Dönüş Suyu	mg/l mg/l	1 1	Sınırlama olmamakla beraber atık havuzuna boşaltımda siyanür değerleri 50-250 mg/l dir.
Arsenik -Atık Havuzu	mg/l	5	Metaller için atık havuzuna yapılan boşaltımda sınırlama yoktur. Sınır değerler sadece çevreye yapılan deşarjlarda uygulanmaktadır.
Antimon -Atık Havuzu	mg/l	5	
Demir -Atık Havuzu	mg/l	10	
Cıva -Atık Havuzu	mg/l	0.1	
Kadmiyum -Atık Havuzu	mg/l	1	
Bakır -Atık Havuzu	mg/l	5	
Kurşun -Atık Havuzu	mg/l	2	
Çinko -Atık Havuzu	mg/l	5	
Krom -Atık Havuzu	mg/l	2	
Hidrojen siyanür Gazı Tesis Atık Havuzu Seddesi Sağlık Bandı	mg/m ³ mg/m ³ mg/m ³	10 5 1	8 saatlik işgünü boyunca işyerlerinde maruziyet sınırı 10. Havaya siyanür emisyonu için sınır değeri yoktur. Hayati tehlike sınırı 300 mg/m ³ olarak verilmektedir.
Toz Havada Asılı Partikül Madde Çöken Toz	µg/m ³ mg/m ² -gün	KVS* = 300 UVS** = 150 KVS* = 650 UVS** = 350	---
Gürültü	dB(A)	65	---

KVS*: kısa vadeli sınır, UVS**: uzun vadeli sınır

4.3. Siyanürün Altın Madenciliğinde Kullanılması

Altın madenciliği işletmelerinde sodyum siyanür seyreltik solüsyonları (100-500 ppm) kullanılmasına rağmen, altın madenlerinin neredeyse %90'ında yüksek kütlelerde siyanür kullanılmaktadır ve potansiyel olarak siyanür toksiktir (Mudder vd., 2001a; Akcil, 2003a).

Altın madenciliğinde teknoloji seçimi, cevher içindeki altın taneciklerinin büyüklüğüne ve cevher kayasında bulunan diğer minerallerin kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlıdır. Cevherdeki altın taneciklerinin mikroskopik boyutta dağılmış olması durumunda kullanılan yegane etkin yöntem, siyanür yardımı ile çözeltiye alma (siyanür liçi) teknolojisi günümüzdeki dünya altın üretiminin % 83'ü için kullanılmaktadır (Dünyada ve Türkiye'de Altın Madenciliği, 2002). Siyanürleme, sadece yeni maden cevherlerinde uygulanmayıp, aynı zamanda diğer liç sistemlerinin de yerini alan, ekonomik ve etkili bir yöntemdir (McNulty, 2001).

4.4. Siyanür Arıtma Metotları

Altını cevherden çözümleyerek almak için aracı kimyasal olarak kullanılan ve atıksu içine serbest veya demir, çinko ve bakır gibi metallerle kompleks olarak geçen siyanür daha sonra bazı arıtma prosesleri kullanılarak bozundurulmakta ya da suda çözünmeyen duraylı bileşikler oluşturmak suretiyle atıksudan giderilmektedir (Zanbak, 1997). Çoğu siyanür bozundurma prosesleri, oksidasyon reaksiyonu sonucu siyanürü, daha az toksik bileşenlere çeviren işlemlerdir (Botz, 2001).

Siyanür arıtma proseslerinin amacı, metallere bağlanmış siyanür bileşiklerindeki karbon ve azot arasındaki kimyasal bağı bozmak ya da siyanür anyonunu çok duraylı bir bileşik yapacak şekilde metallere bağlamaktır (Zanbak, 1997). Ülkemizde Maden Sanayi Atık Sularının Alıcı Ortama Deşarj Standartları'nda toplam siyanürün iki saatlik kompozit numunede 0,1 mg/l değerinin altında olması koşulu vardır. Bu

yüzden tesis atıklarının zehirli özelliklerinin giderilmesi için arıtmaları gerekmektedir (Mordoğan, 1997).

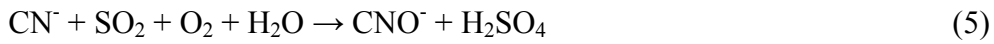
Çeşitli bozunma ve geri kazanma prosesleri uygulanmaktadır ve arıtma sonucu çamur ve solüsyonlarda düşük seviyelerde siyanür ve ilgili bileşenleri elde edilebilmektedir (Botz vd., 1995; Botz, 2001; McNulty, 2001; Akcil, 2002; Botz ve Mudder, 2002). Siyanür arıtma metotları, siyanür geri kazanma ve aktif karbon sorpsiyonu gibi fiziksel proseslere karşı bozundurmaya dayalı oksidasyon prosesleri olarak sınıflandırılabilir. Çoğu siyanür bozundurma prosesleri, siyanürü amonyak, siyanat ve nitrat gibi daha az toksik ürünlere dönüştürme prensibine göre işletilirler. Siyanür oksidasyonu, kimyasal, katalitik, elektrolitik, biyolojik, ultrasonik ve fotolitik metotlar kullanılarak uygulanabilir (Young ve Jordan, 1995; Augugliaro vd., 1997, 1999; Saterlay vd., 2000; Botz, 2001; Mudder vd., 2001a,b). Oksidasyona dayalı bozundurma proseslerinden bazıları, INCO (SO_2 /hava), hidrojen peroksit (H_2O_2), Caro's asit (peroksimonosülfürik asit, H_2SO_5), alkali klorlama ve biyolojik arıtmalardır (Botz vd., 1995; Botz ve Mudder, 2000; Mudder vd., 1998,2001a,b; Akcil, 2003a).

4.4.1. INCO (SO_2 /hava) Prosesi

INCO proses metodunda, siyanürü daha az toksik olan siyanata (OCN^-) dönüştürmek için, çözünür bakır katalizörü varlığında hava ile SO_2 veya bir türevi kullanılır. INCO proses, düşük seviyelerdeki siyanür ve metaller için uygun bir procestir (Botz, 2001). Normal olarak, SO_2 /hava prosesi, tek basamaklı sürekli arıtma sistemi olarak dizayn edilir. Bu teknoloji, güvenli ve toplam siyanür detoksifikasyonu için seçici ve makul bir yöntemdir. Tipik olarak, bu proses, giriş suyunda 50-2000 mg/l toplam siyanür içeren suların, toplam siyanür miktarını 2 mg/l'nin altına düşürebilecek bir kapasiteye sahiptir (Robinson vd., 2001; Akcil, 2002). Siyanür giderme veriminin yüksekliği, işletme kolaylığı, güvenilirliği ve düşük reaktif ihtiyacı ve maliyeti, bu prosesin dünya çapında kabul görmesine sebep olmuştur (Mordoğan, 1997).

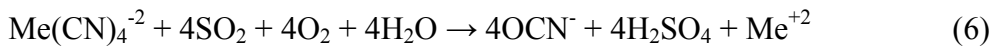
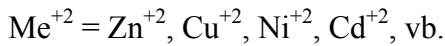
Karıştırma tankının içinde pH 8-10 aralığında olmalıdır. SO₂ sıvı formda veya SO₂ verebilen sodyum sülfıt (Na₂SO₃), sodyum bisülfıt (NaHSO₃), sodyum metabisülfıt (Na₂S₂O₅) gibi katı formlar halinde veya tesiste mevcut ise SO₂ içerikli kavurma gazı olarak reaktöre verilebilir. 1 kg CN⁻ için SO₂ ihtiyacı 2.47 kg'dır. Optimum oksidasyon verimi havadaki konsantrasyonu %1-2 SO₂ ile elde edilmektedir (Mordoğan,1997; Mudder vd., 2001a,b).

Siyanürün siyanata oksidasyon tepkimesi aşağıda gösterilmiştir.



Cu⁺² katyonu bu proseste hem katalizör etkisi göstermekte, hem de ferro siyanür bileşiklerinin çökmesinde önemli rol oynamaktadır. Eğer giriş atıksuyunda yetersiz derişimde Cu⁺² iyonu mevcut ise, reaktöre çözünmüş Cu⁺² iyonu CuSO₄ ilavesi şeklinde gerekecektir (Mordoğan, 1997). Tepkime için oksijen gereksinimi, tanklara bol hava verilmesi ile sağlanır. Oksijenin suda çözünmesi çok yavaş olduğundan tankların tabanından verilen havadaki oksijenin çok az miktarı suya geçebilmektedir. Oksijenin yeterli olmaması bozundurma işlemini sınırlar (Mordoğan, 1997; Mudder vd., 2001a,b).

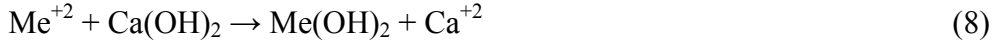
Zayıf asitte ayrışabilen metal-siyanür kompleksleri (CN_{WAD}) ise aşağıdaki tepkimeler neticesinde siyanata oksitlenirken H₂SO₄ ve metal iyonları oluşmaktadır.



Yukarıdaki tepkimeye göre oksitlenmeyen, kuvvetli demir-siyanür kompleksleri, açığa çıkan metal iyonları tarafından (özellikle bakır iyonları) çözünmez ferrosiyanür tuzları halinde çöktürülürler.



Çözeltide kalan diğer metal iyonları ise kireç ilavesi sonucu hidroksit bileşikleri halinde çökelirler.



Oksidasyon tepkimesi neticesinde oluşan asiti (H_2SO_4) nötrleştirmek için, reaktöre aynı zamanda kireç verilmelidir. Bunun neticesinde jips oluşacaktır (Mordoğan,1997; Mudder vd., 2001a,b).



Proses sırasında ortam pH'sı 8.0-10.0 aralığında tutulur. Sıcaklığın etkisi 5-60 °C aralığında çok az olmaktadır (Canbazoglu, 1997; Mudder vd., 2001a,b).

INCO prosesinin, laboratuvar, pilot ve tesis ölçeğinde kullanılması, kesikli ve sürekli arıtmaya uygun olması, demir kompleksleri dahil tüm siyanür bileşiklerini arıtmaması, yatırım ve işletme giderlerinin diğer kimyasal proseslerle kıyaslanabilmesi, ağır metallerin çöktürülerek uzaklaştırılması gibi avantajlarının yanında, proses kimyasal tüketiminin (SO_2 , kireç ve bakır sülfat) yüksek olması, siyanürün geri kazanılamaması, istenmeyen miktarlarda CaSO_4 üretilmesi, gerekli görüldüğü koşullarda amonyak, metaller, siyanat, tiyosiyanat ve toplam siyanürün uzaklaştırılması için ilave arıtma gerekmesi gibi dezavantajları da bulunmaktadır. Günümüzde INCO prosesinin, metal ve siyanür içeren yetmişin üzerinde değişik orijinli atık suya başarıyla uygulanmış olduğu bilinmektedir (Canbazoglu, 1997; Mudder vd., 2001a,b).

4.4.2. Caro's asit (peroksimonosülfürik asit, H_2SO_5) Prosesi

1990'ların başlarında Caro's asit, siyanürlenme solüsyonlarında potansiyel oksitleyici reaktif olarak araştırılmıştır. Peroksimonosülfürik asit olarak da bilinen Caro's asit (H_2SO_5), güçlü bir oksitleyici ajandır ve beyazlatıcı olarak kimyasal

formülasyonlarda endüstri sektöründe uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Ayrıca, bazı madencilik işletmelerinde de, özellikle çıkış atıksu çamurlarında atık detoksifikasyonu için uygulanmaktadır (Mudder vd., 2001b).

Caro's asit, konsantre hidrojen peroksit ve sülfürik asitin ekzotermik reaksiyonu sonucu üretilir (Norcross, 1996):



Kararsızlığından dolayı, Caro's asit, tesis içinde üretilir ve az miktarda depolanarak siyanür detoksifikasyonu için hemen kullanılır. Oda sıcaklığında Caro's asit birkaç saat kararlı bir halde bulunmasına rağmen yüksek sıcaklıklarda sadece birkaç dakika kararlı halde bulunur, serbest oksijen, sülfür trioksit (SO_3) ve suya ayrışır olur (Mudder vd., 2001b).

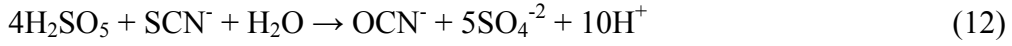
Caro's asit ile siyanürün reaksiyonu, tipik olarak sadece birkaç dakikada tamamlanan hızlı bir reaksiyondur. Caro's asit, serbest ve metallerle bağlı siyanürle (CN_{WAD}) reaksiyona girerek, aşağıda gösterilen basitleştirilmiş reaksiyona göre siyanat ve sülfürik asit oluşturur.



Bu reaksiyonda, hidrojen peroksit ve SO_2 /hava proseslerindeki gibi, çözünür katalizörler gerekmemektedir. Bu yöntemin önemli bir faydası, siyanür oksidasyonu ve çamur arıtma için hızlı reaksiyon kinetiğine sahip olmasıdır (Mudder vd., 2001b).

Teorik olarak, her mol CN^- 'ün siyanata oksitlenmesi için 1 mol H_2SO_5 gerekmektedir. Pratikte ise, düşük CN_{WAD} değerlerindeki atıksu çamurları için 1.5-3 mol H_2SO_5 kullanılmaktadır (Norcross, 1996; Castrantas vd., 1995a). Caro's asit üretmek için kullanılan sülfürik asit, solüsyon pH'sının düşmesine sebep olmaktadır. Caro's asit dozajına bağlı olarak, solüsyon pH'sı reaksiyon başlangıcında 10-11.5 civarında iken, 6.5-9.5 seviyelerine düşebilir (Castrantas vd., 1995b). Bazı durumlarda, pH kontrolü için kireç veya kostik eklenebilir (Mudder vd., 2001b).

Caro's asit bazı durumlarda, siyanat ve sülfat oluşturmak için tiyosiyanat ile reaksiyona girer (Castrantas vd., 1995a).



Metallere bağlı siyanür Caro's asit ile okside olur. Fakat atıksuda tiyosiyanat varsa, Caro's asit tüketimi artabilir (Mudder vd., 2001b).

4.4.3. Alkali Klorlama Prosesi

Alkali kırılma noktası klorlaması, alkali şartlar altında serbest ve bağlı siyanür formlarının oksidasyonunu içeren kimyasal bir prosestir. Bu proses, metal kaplama atıksularının arıtımında ve siyanür bozundurma proseslerinde geniş çapta kullanılmış olan, en eski prosestir. Alkali kırılma noktası klorlamasının madencilik atıksuları arıtımında kullanılması, metal kaplama atıksuları ile olan kimyasal benzerliğinden dolayıdır. Arıtma proseslerinde eğilim diğer oksidasyon yöntemlerine kaymakla beraber, halen birkaç madencilik işletmelerinde alkali kırılma noktası klorlama prosesi uygulanmaktadır (Mudder vd., 2001b).

Alkali kırılma noktası klorlamasında, siyanür 2 adımda parçalanır (Betz, 2001; Mudder vd., 2001a). İlk basamakta, serbest ve CN_{WAD} siyanür formları, klor (Cl_2) veya hipoklorit (OCl^-) kullanılarak, siyanojen klorit (CNCl)'e dönüştürülür.



Bu reaksiyonlar geniş pH aralıklarında ve hızlı bir şekilde olur (White, 1972). Yukarıdaki reaksiyonlarda klor kaynağı tipik olarak sıvı klor veya sodyum/kalsiyum hipokloritin konsantre solüsyonlarından elde edilir. Kalsiyum hipoklorit, katı formda bulunur ve yüksek miktarda klor ihtiyacı olursa elektrolitik olarak klor veya hipoklorit üretilebilir. Siyanojen klorit bir ara üründür ve $\text{pH} < 8$ olduğu durumlarda solüsyondan uçabilir, bu reaksiyonlar tipik olarak 10.5-11.5 pH değerlerinde

yürütülmektedir. Bu pH aralıklarında siyanojen klorit siyanata bozunur (Mudder vd., 2001b).



Bu reaksiyonlar genel olarak pH 10.5 civarında 15 dakikalık bir sürede tamamlanır. Siyanürün siyanata oksidasyonunda her gram siyanür için, 2.75 gram klor gerekmektedir, pratikte klor sarfıyatı daha fazla olmaktadır. Oksidasyonun ikinci basamağı, klor veya hipoklorit varlığında amonyak ve karbonat oluşturmak için siyanat hidrolizi içerir.

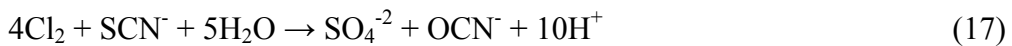


Hidrolizin tamamlanması için 1-1.5 saat gerekmektedir. Eğer aşırı miktarda klor veya hipoklorit eklenirse, proses kırılma noktası klorlamasına doğru ilerler ve ürün olarak azot gazı oluşur.



Proses genel olarak artan klor ihtiyacından ve pH değerlerinin yükseltilmesi için reaksiyon periyodunun uzamasından dolayı kırılma noktası basamağında işletilmez (Mudder vd., 2001b).

Tiyosiyanat (SCN^-), çok klor ihtiyacına sebep olur ve birçok madencilik atıksularında çeşitli miktarda bulunur. Tiyosiyanat, siyanüre göre daha fazla okside olma eğilimindedir olup reaksiyon aşağıda gösterilmiştir.



Alkali kırılma noktası klorlama prosesi ile normal çevresel koşullarda stabil demir ve kobalt siyanür kompleksleri dışında tüm siyanür formları uzaklaştırılır. Alkali kırılma noktası klorlama prosesi ile demir kompleksli siyanürlerin konsantrasyonları

yüksek sıcaklık uygulamaları veya ultraviyole ışığı dozlanmasıyla düşürülebilir, fakat her iki yöntem de büyük ölçekli tesislerde pratik olmayabilir ve proses maliyetini önemli ölçüde arttırır. Alkali kırılma noktası klorlama uygulamaları, düşük seviyede demir kompleksli siyanür içeren atıksulara kısıtlı kalmaktadır (Mudder vd., 2001b).

4.4.4. Biyolojik Arıtma Prosesi

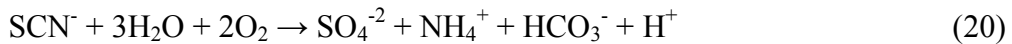
Maden atıksularında biyolojik siyanür giderimi çeşitli reaksiyonlarla olmaktadır. Bu tip reaksiyonlarda, solüsyonlarda bulunan iz metaller biyolojik kütle tarafından sorbsiyon veya çözünemeyen hidroksitler, karbonatlar ve sülfidler formunda çökelti olarak uzaklaştırılırlar (Mudder ve Whitlock, 1984; Mudder, 1998, Mudder vd., 2001b). Mikroorganizmalar aerobik veya anaerobik şartlarda siyanürü giderebilirler. Siyanür, aerobik biyolojik arıtma proseslerinde *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Achromobacter* gibi mikroorganizmalar tarafından siyanata dönüştürülür.



CN_{WAD} siyanür, biyomasa adsorpsiyonla uzaklaştırılabilir. Demir siyanür gibi güçlü kompleks siyanürler biyolojik olarak arıtmaya uygun değildirler, fakat presipitasyon ve adsorpsiyon ile bir kısmı uzaklaştırılabilir (Mudder vd., 2001b). Siyanat, biyolojik olarak amonyak ve bikarbonata dönüştürülür.



Tiyosiyanat ise aerobik olarak amonyak, sülfat ve bikarbonata dönüşür.



Amonyak, nitrifikasyon bakterileri tarafından ilkinde nitrite, daha sonra nitrata olmak üzere iki adımda oksitlenir.



Nitrifikasyon prosesinin tüm reaksiyon stokiyometrisi ise;



şeklindedir.

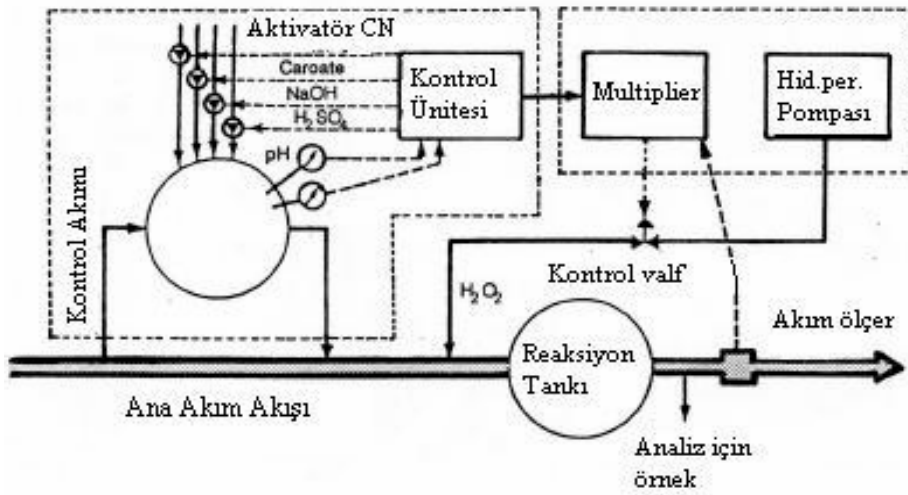
Biyolojik arıtma prosesi, tasarımı basit, proses kontrolü düşük, diğer arıtma proseslerine göre reaktif maliyetleri düşük, bir miktar stabil demir kompleks siyanürler de dahil olmak üzere tüm siyanür formlarını gidermesi, ağır metalleri adsorpsiyon ve çökeltim ile uzaklaştırması, çıkış değerlerinin alıcı ortama deşarj için kabul edilebilir olması gibi avantajları olan bir procestir. Bunun yanı sıra, çıkış suyu kalıntı metal konsantrasyonlarının alıcı ortam için kabul edilebilir değerlerin üzerinde olması durumunda ek arıtma gerektirebileceği, siyanürün geri kazanılamaması gibi dezavantajları da bulunmaktadır (Mudder vd., 2001b).

4.4.5. Hidrojen Peroksit (H_2O_2) Prosesi

Hidrojen peroksit 1980'lerde, maden atık sularında siyanürü oksitlemek için bir kimyasal olarak araştırılmıştır. Daha önceleri hidrojen peroksit, çelik sertleştirme ve kaplama işlemlerinde kullanılan siyanürün zararlı etkilerinin giderilmesinde geniş çapta kullanılmıştır. Bu konudaki çeşitli prosesler Dupont (Dupont, 1974 ve Mathre ve DeVries, 1981) ve Degussa (Knorre ve Griffiths, 1984) tarafından araştırılmış, prosesin birkaç versiyonu da patent almıştır (Mathre, 1969; Zumbunn, 1970; Harrison, 1983; Griffiths vd., 1989; Castrantas ve Fagan, 1992). Proses, pilot çapta ilk kez Homestake Madencilik Şirketi tarafından, South Dakota / ABD'de 1980'lerin başında test edilmiştir (Trautman ve Ommen, 1981). Madencilik endüstrisinde uygulanan tam ölçekli ilk hidrojen peroksit arıtma sistemleri ise Degusa tarafından Ok Tedi Madenciliği, Papua Yeni Gine'de inşa edilmiş ve işletilmiştir (Knorre ve Griffiths, 1984). Debisi 1,100 m³/sa, 110-300 mg/l toplam siyanür içeren atıksu, 1-10 mg/l'ye kadar arıtılmış, CN_{WAD} değeri de 0.50 mg/l'nin altına düşürülmüştür (Knorre ve Griffiths, 1984; Mudder vd., 2001a,b). Dünya çapında işletilen birçok hidrojen

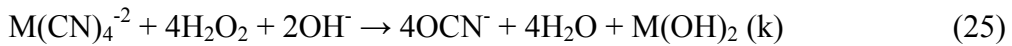
peroksit arıtma prosesleri mevcuttur ve bu prosesler, düşük seviyelerdeki serbest ve WAD siyanür solüsyonlarının arıtmaları için uygulama alanları bulmuştur. Bu proseslerin solüsyonlar yerine yüksek katılı çamurlarda kullanımı, çamurdaki katılar ile reaksiyonlar sonucu, yüksek miktarda hidrojen peroksit tüketimine sebep olmaktadır (Mudder vd., 2001b).

Şekil 4.1’de Ok Tedi madencilik işletmesinde uygulanan H_2O_2 prosesinin akım şeması gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Ok Tedi madencilik işletmesinde uygulanan H_2O_2 prosesi akım şeması (Knorre ve Griffiths, 1984).

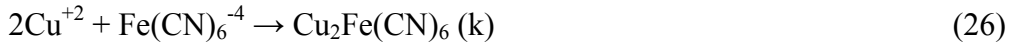
Serbest ve zayıf metal bağlı siyanürlerin (kadmiyum, bakır, nikel ve çinko) hidrojen peroksitle oksidasyonu aşağıda gösterilmiştir.



Bu reaksiyonlarda, çözünebilen bakır katalizörü reaksiyon hızını arttırmak için kullanılır. Bu bakır katalizörü, cevher kaynaklı ve siyanürleme aktivitesinin bir sonucu olarak solüsyonda zaten mevcut olabilir veya arıtma aşamasında bakır reaktif solüsyonu olarak eklenebilir. Genellikle, eklenen bakır sülfat pentahidrat

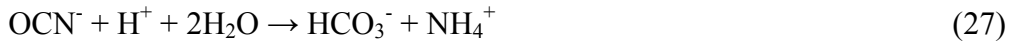
(CuSO₄.5H₂O) miktarı, atıksudaki CN_{WAD} değerin %10-20'si kadardır. Bakır katalizörü yokluğunda, oksidasyon reaksiyonları yine gerçekleşir, fakat oksidasyon kinetiği daha yavaştır (Mudder vd., 2001b).

Yukarıdaki reaksiyonda da belirtildiği gibi, ilk olarak siyanüre bağlı olan metaller (kadmiyum, bakır, nikel, çinko), son konsantrasyonları solüsyonun pH'sına bağlı olarak, metal hidroksitler olarak çöktürülür. Teorik olarak, serbest siyanürlerin oksidasyonu için gerekli hidrojen peroksit miktarı, oksitlenen her gram siyanür için 1.31 gramdır (Mudder vd., 2001b). Kalıcı demir siyanür kompleksleri, hidrojen peroksit tarafından siyanata dönüştürülemezler, fakat çözünmez bakır-demir siyanür kompleksi olarak, çöktürme ile solüsyondan uzaklaştırılırlar.



Peroksit tiyosiyanatı tercihen etkili olarak okside edemese de arıtma boyunca %10-15 kadar tiyosiyanat okside olabilir. Siyanür oksidasyonundan sonra, metal uzaklaştırma için gerekli optimum pH aralığı, 9.0-9.5'tur. Fakat bu proses, geniş pH aralıklarında çalıştırılabilir. Demir siyanürlerin çökmesi için optimum pH değerleri 9'un altındadır. Metallerin uzaklaştırılması demir siyanür uzaklaştırmasından daha önemli olduğu durumlarda, pH>9 tercih edilebilir (Mudder vd., 2001b).

Reaksiyonlarda oluşan siyanat, hidroliz ile amonyak ve bikarbonat'a dönüşür. Hidroliz hızı düşük pH değerlerinde daha fazla olmaktadır. Normal olarak, arıtma boyunca siyanürün %10-%20'si amonyaka dönüşür.



Siyanür oksidasyonu için fazla hidrojen peroksit eklendiğinde, peroksit oksijen ve suya bozunur. Bu durum diğer proseslerin çıkış sularındaki yüksek çözünmüş katı konsantrasyonu sorunu açısından bir avantajdır.



Siyanür oksidasyonu için gerekli hidrojen peroksit miktarı, artırılmamış sudaki CN_{WAD} ve mevcut diğer okside olabilen bileşenlerin seviyelerine bağlıdır. Tipik olarak, gerçek tesis uygulamalarında teorikte gereken hidrojen peroksit miktarının %200-450'sinden fazlası kullanılır. Hidrojen peroksit genel olarak, %35, %50 ve %70'lik solüsyonlarda ticari olarak satın alınıp, tesiste dozlanabilir, ancak güvenlik sebebiyle normalde % 70'lik hidrojen peroksit tesislerde kullanılmamaktadır.

Gerekli reaksiyon periyodu, atıksudaki CN_{WAD} ve bakır konsantrasyonları ve dozlanan hidrojen peroksit miktarlarına dayanarak değişmektedir. Reaksiyon periyotları tipik olarak, siyanür/bakır oranı, giderilmeyen ve giderilen siyanür seviyeleri ve kullanılan hidrojen peroksit miktarlarına bağlı olarak 30 dakikadan 3 saate kadar değişmektedir. Bakır konsantrasyonu arttığında, reaksiyon hızı açık bir biçimde artmaktadır. Bununla birlikte, bakır konsantrasyonunun artmasıyla fazla bakır solüsyondan uzaklaştırılan metaller ile birleşerek daha farklı problemlerin ortaya çıkmasına sebep olabilir. Tesislerde uygulanacak reaksiyon periyodu laboratuvar ve/veya pilot tesis testleriyle belirlenmelidir (Mudder vd., 2001b).

Diğer bir işletme parametresi olan pH da testler sonucu değerlendirilmelidir. Bakır uzaklaştırılması için gerekli optimum pH değerleri 9.0-9.5 arası, demir siyanür uzaklaştırılması için ise gerekli olan pH değerleri 9.0'dan daha küçük değerlerdir. Bu noktada, ilk olarak hangisinin giderilmesinin daha öncelikli olacağına karar verilmelidir. Demir siyanür toksisitesi çok düşük olduğundan, seçim genellikle bakır uzaklaştırılması yönünde olmaktadır (Mudder vd., 2001b).

Halen işletilmekte olan birçok madencilik işletmelerinde hidrojen peroksit, serbest ve CN_{WAD} siyanür konsantrasyonlarını deşarj için gerekli düşük seviyelere indirerek başarı ile uygulanmaktadır (Botz, 2001). Diğer kimyasal proseslerde olduğu gibi, toplam çözünmüş katıların arttırmaksızın, siyanür konsantrasyonlarını çevresel olarak kabul edilebilir seviyelere indirirken, geniş pH aralıklarında çalıştırılabilen basit bir prosestir. South Dakota'da hidrojen peroksit yöntemi ile arıtılan bir madencilik tesisinin çıkış suyunda yapılan analizlerde ve Homestake Toksikolojik Test

Merkezi'nde yapılan testlerde, hidrojen peroksit prosesinin, siyanür konsantrasyonunu deşarj için kabul edilebilir değerlere düşürdüğü görülmüştür (Mudder vd., 2001b). Bununla beraber, yüksek katı madde içerikli atıksular için hidrojen peroksit kullanımının, çamurdaki katılar ile reaksiyondan dolayı daha çok tüketim gerektirdiği belirtilmektedir (Botz, 2001; Mudder vd., 2001a,b; Akcil, 2003a). Bunun yanı sıra, atıksudaki yüksek ağır metal konsantrasyonları, hidrojen peroksit dekompozisyonunun artmasına sebep olabilir (FMC Corp., 2004).

4.5. Pomza Hakkında Genel Bilgi

Pomza, patlamalar sonucu oluşan, hafif, oldukça gözenekli (gözenek miktarları > %85) volkanik bir taştır. Mağmanın tüm çeşitleri (bazalt, andezit, dasit ve riyolit), pomza oluşturabilir. Süngere benzeyen pomza partikülleri, düzensiz veya oval şekilli içi boşluklu/gözenekli yapılar içerir, gözeneklerin bazıları birbirleriyle içten bağlı ve dış yüzeye açılırken, diğerleri partikül içerisinde izole durumundadırlar (Gunduz vd., 1998; Wesley, 2001). Mikro-gözenekli yapısından dolayı, nispeten yüksek spesifik yüzey alanına sahiptir ve asidik ve bazik karakter sergileyebilir. Pomza, düşük geçirgenliğe sahip olması sebebiyle ısı ve ses için oldukça yüksek izolasyon sağlar (Gündüz vd., 1998).

Kaynağına ve yoğunluğuna (0.5-1 kg/l) bağlı olarak suda uzun bir süre yüzebilir. Sertliği Mohs ölçeğine göre 5-6 civarındadır. Pomza taşı çeliği bile aşındırabilecek karakterlerde yüksek silika içeriğine (genel olarak %60-75 SiO₂) sahiptir. Tekstil ve kimya endüstrisinde aşındırıcı, destek malzemesi ve cilalama materyali olarak kullanılmaktadır. Yapı sektöründe hafif ağırlıklı agrega olarak duvar dökümünde, izolasyonda ve akustik kiremit ve sıva yapımında kullanılmaktadır. Pomza ayrıca kurak tarımsal alanlarda toprak altında kullanılarak, suyun daha uzun periyotlarda tutularak su kaybının azaltılması ve bitki kökleri için gerekli nemin sağlanmasında yardımcı olmaktadır (Güngör ve Tombul, 1997; Gündüz vd., 1998; Farizoğlu vd., 2003).

Volkanik pomza kayacının yüksek porozitesi ve silika, alumina ve doğal zeolitlerce zengin olması, pomzanın katalizörlere destek malzemesi olarak kullanılmasını umut verici kılmaktadır. Pomza, ideal destek yapısı olarak düşük mikro-gözenek sunar, destek ve destek üzerindeki katalizör fonksiyonu gören metal partikülleri arasındaki girişimi minimize eder (Venezia vd., 1992; Brito vd., 2004). Pomza destekli (pomza üzerine kaplanmış) paladyum ve paladyum-bakır katalizörleri, nitrat ve nitrit solüsyonlarının hidrojenasyon ve katalitik indirgenmesi için test edilip, uygulanmıştır. Paladyum katalizörüne bakır eklenmesi, nitrit giderimini azaltıp, amonyum iyonları üretimini arttırmasına rağmen, nitrat giderimi için etkilidir (Deganello vd., 2000).

Pomza taşı, çeşitli çevresel uygulamalarda adsorbent, filtrasyon medyası ve biyofilm desteği olarak test edilmektedir. Bahçecilikteki sulama sularından yavaş filtrasyonla patojenlerin uzaklaştırılmasında düşük maliyetli bir opsiyon olarak başarı ile uygulanmıştır (Wohanka vd., 1999). Ayrıca hızlı filtrasyon şartlarında bulanıklık gidermek için filtre yatağı malzemesi olarak kullanılmasında yüksek potansiyel arz etmektedir (Farizoğlu vd., 2003). Pomza ve kil karışımı, madencilik prosesi çamurlarının yavaş kesikli filtrasyonunda Cu, Fe, Mo ve As giderimi için iyi bir adsorbent malzemesi özelliği göstermiştir. Saf pomza, yağ ve gres için de çok iyi adsorblayıcı olmuştur (Kelm vd., 2003). Pomza taşı ve sepiolitin, biyolojik akışkan yataklı proseslerde, diğer kum destekli malzemelere göre, çok daha iyi destek malzemesi olduğu ve daha az enerji sarfiyatı yapabileceği önerilmiştir (Balaguer vd., 1997). Benzer olarak, heterotrofik mikroorganizmalarca (*Paracoccus denitrifikantlar*) işletilen bir sabit yatak kolon reaktörde de dolgu malzemesi olarak pomza kullanılmaktadır (Karagözoğlu vd., 2002).

Pomza ayrıca yağ ve asitler (Geitgey, 1994), Sr, Cs, U ve Th iyonları (Bassari vd., 1996), fosfor (Njau vd., 2003) ve Cu, Zn ve Ni (pomza üzerine tutuklanmış formaldehitte çapraz bağlı *Saccharomyces cerevisiae* üstüne adsorbsiyon) için adsorbent olarak kullanılmaktadır (Lale vd., 2001). Katyonik yüzey aktif bir bileşen ile yüzeye modifiye edilerek hazırlanan organopomza, organokiller gibi sulardaki hidrofobik pestisit moleküllerini tutma kabiliyetindedir (Akbal vd., 2000). Pomza

taşı, sulardaki 3-nitrobenzensülfonik asit, Asit Oranj-7 (bir boya) gibi organik kirleticilerin ve biyolojik arıtma çıkışı atıksularındaki organik mikro-kirleticilerin fotokatalitik degradasyonunda, TiO_2 'in tutuklanması için umut verici gözenekli bir destek maddesi olarak tespit edilmiştir (Rachel vd., 2002; Rao vd., 2003).

5. MATERYAL VE METOT

5.1. Birinci Aşama Deneyler

5.1.1. Numuneler

Atık çamur numuneleri, Ovacık Altın Madeni siyanürleme prosesi çıkışından alınmıştır. Numuneler laboratuvara, yüksek yoğunluklu polietilen (HDPE) kaplarda, tam dolu olacak şekilde, bir gün içinde taşınmıştır. Siyanürün HCN gazı şeklindeki kaybını azaltmak için, numunelerin pH değerleri 10.5 civarında tutulmuştur. Numunelerin alındığı Ovacık Altın Madeni, Türkiye'nin batısında Bergama ilçesinde yer almaktadır. Cevherler pirit şeklinde %0.02'den daha az sülfür içerir ve yüksek alkalinite değerine sahiptir. Sülfür minerallerinin oldukça az (<%0.15) olmasından dolayı, cevher veya atık materyali için asit maden drenajı riski yoktur (Akcil, 2002, 2003b). Ovacık Altın Madeni cevheri, diğer cevherlerle karşılaştırılınca önemli miktarda düşük ağır metal içeriğine sahiptir. Çizelge 5.1'de çamur numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri gösterilmiştir. Bir yıl boyunca ölçülen toplam siyanür ve ağır metal konsantrasyonları ortalaması (Haziran 2001-Mayıs 2002), Akcil 2002'den alınmıştır. Altın-gümüş yatağı epitermal, andezit-kuvars damarlarından oluşmaktadır. Altın, serbest taneler halinde olduğu gibi, altın-gümüş bileşimi olarak ortalama 0.005 mm boyutunda kuvars taneler halinde de bulunabilir (Akcil, 2003b).

Çizelge 5.1. Ovacık Altın Madeninden alınan atık çamur numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri.

Parametreler ^{a,b}		Toplam Siyanür ve Ağır Metal İçerikleri ^{c,d}	
CN _{WAD} (mg/l)	57-64	CN _{Total} (mg/l)	144
Cu (mg/l)	1.6	Cd (mg/l)	<0.01
Fe (mg/l)	1.3	Zn (mg/l)	1
Toplam Çözünmüş Katılar (mg/l)	2463	Cu (mg/l)	6
İletkenlik (milliS/cm)	3.99	Pb (mg/l)	<0.05
Bulanıklık (FTU)	5	As (mg/l)	2
Alkalinite (mg/l CaCO ₃)	620	Sb (mg/l)	10
Toplam Sertlik (mg/l CaCO ₃)	360	Fe (mg/l)	3
PH	9.5-10.3	Cr (mg/l)	<0.01
Katılar (% w/w) ^e	40-43	Hg (mg/l)	<0.01
Nitrit (mg/l)	0.99		
Nitrat (mg/l)	16.5		
Amonyak (NH ₃ -N) (mg/l)	25.3		
Toplam Kjeldahl Azotu (mg/l)	18.5		
Toplam Azot (mg/l)	35.9		

^a Siyanürleme prosesinden sonra alınan atık çamur numuneleri, yukarıdaki tüm su fazı analizleri yapılmadan önce 0.45 µm selüloz asetat filtre ile süzölmüştür.

^b Değerler, üçlü ölçümlerin ortalamasını göstermektedir. Tüm analizler için varyasyon katsayıları %8'den düşüktür.

^c Veriler Akcil, 2002'den alınmıştır.

^d Atık çamur numuneleri, siyanürleme prosesinden sonra alınmıştır. Ortalama değerler, bir yıllık periyodu içermektedir (Haziran 2001-Mayıs 2002).

^e Filtrelenmemiş orjinal atık çamur numuneleri.

5.1.2. Deneysel Prosedürler

Deneyleyler boyunca, atık çamur numuneleri, siyanür kaybını azaltmak için HDPE kaplarda, karanlıkta, tam dolu şekilde, 8 ± 1 °C’de saklanmıştır. Numunelerin CN_{WAD} konsantrasyonları, her bir örneği doğrulamak için, her deneyden önce periyodik olarak kontrol edilmiştir ve deneyler boyunca siyanür kayıplarının önemsiz (<2 mg/l) derecelerde olduğu tespit edilmiştir. Farklı orijinal numunelerin CN_{WAD} konsantrasyonları 57-64 mg/l civarında ölçülmüştür (Çizelge 5.1). Ayrıca, her deney matriksi çok hızlı bir şekilde yürütölmüş, böylece numuneler laboratuvarda kontrollü şartlarda 10 günden daha az bekletilmiştir. Tam dolu olan numune kapları, her bir deneyden önce katıların çökmesini önlemek ve homojen duruma getirmek için karıştırılmıştır. Tüm hidrojen peroksit oksidasyonu deneyleri, kinetik ve değişik H_2O_2 /katalizör dozları, pH ve sıcaklıklarda sabit reaksiyon zamanındaki deneylerden oluşmak üzere iki aşamada yürütölmüştür.

Deneyleyler, şişe-nokta metodu ile tam karışımli reaktörlerde (CMBR) değişik dozlar uygulanarak yapılmıştır. Her bir deney matriksi için, CMBR’lere (iç tarafı teflon kaplı kapaklı 100-ml cam şişeler) tam dolu olacak şekilde atık çamur numuneleri eklenmesinden sonra, H_2O_2 ve/veya Cu katalizörü dozlanıp, CMBR’ler 100 devir/dakika’da, istenilen sıcaklık değerlerinde kontrol edilerek orbital inkübatörde (A080192, Gallenkamp) karıştırılmıştır. Şişeler, karıştırma boyunca fotodegradasyonu önlemek için alimünyum folyo ile kaplanmıştır. İlk olarak, önceden seçilen reaksiyon süresi sonunda, şişeler açılıp, kalıntı peroksiti gidermek ve oksidasyon reaksiyonunu durdurmak için hızlı bir şekilde sodyum sülfite (Na_2SO_3) (7757-83-7, Carlo Erba) dozlanmıştır. Peroksit giderimini tam olarak sağlamak için, sodyum sülfite stokiyometrik ihtiyaçtan biraz daha fazla (1.2 kat) eklenmiştir. Daha sonra şişeler kapatılıp, 3 dakika kadar sülfite-peroksit reaksiyonu için karıştırılmıştır. Müteakiben, şişeler açılıp, CN_{WAD} analizleri için hızlı bir şekilde 5-10 ml numune $0.45\text{ }\mu m$ seluloz asetat steril şırınga filtreler ile filtre edilmiştir. CN_{WAD} , nitrat ve ağır metal içeriklerinin analizi için toplam olarak 25-30 ml numune filtre edilmiştir. Ön hazırlık deneylerinde, CN_{WAD} analizlerinden önce katıları uzaklaştırmak için filtrasyon yerine santrifüjleme test edilmiştir. Ancak, santrifüjleme sırasında CN_{WAD}

konsantrasyonunun %3-5 oranında azaldığı bulunmuştur. Bu yüzden, tüm deneyler için, su fazı analizlerinden önce katıları uzaklaştırmak için 0.45 mikronluk filtrasyon temel yöntem olarak seçilmiştir.

Tüm kinetik deneyler için, reaksiyon süreleri 0.5, 1, 2, 4, 8 ve 24 saat olarak seçilmiştir. Kinetik deneyler 4 saat reaksiyon süresinden daha sonraki sürelerde siyanür konsantrasyonundaki azalmanın düşük olduğunu göstermiştir. Bu yüzden sabit reaksiyon süresi deneyleri için, reaksiyon süresi olarak 4 saat seçilmiştir. Test edilen hidrojen peroksit dozları 10, 20, 50, 75, 100, 150, 200, 300, 500 ve 1000 mg/l'dir. Test edilen Cu katalizör konsantrasyonları 0, 10 ve 30 mg/l'dir. Deneysel matrislerde, sıcaklık ve pH değerleri sırasıyla 10, 20 ve 30°C ve 7.5, 8.5, 9.5 ve 10.3±0.2 (orijinal numune) olarak çalışılmıştır. Numunelerin pH değerleri, değişik molar konsantrasyonlardaki NaOH (480507, Carlo Erba) ve/veya HCl (017-002-01-X, Birpa) solüsyonları kullanılarak ayarlanmıştır.

Daha düşük pH deneylerinde (<10.3) siyanür kaybını azaltmak için, 20-L'lik büyük bidonlarda getirilen atık çamur numuneleri, deneylerde kullanılacak miktarda daha küçük kaplara alınıp, önceden test edilip tayin edilen miktarlarda asit eklenmesiyle pH ayarlanması hızlı bir şekilde yapılmıştır. Küçük kaplar (1-L) tam olarak numune ile doldurulup, pH ayarlaması sırasında da hava-su ara fazını en aza indirmek için pH probu, parafilmle kaplı kabın ağzının dar bir kısmından solüsyona daldırılmıştır. Kontrol deneyleri (peroksit dozlaması uygulamaksızın) potansiyel siyanür kayıplarını (fotodegradasyon, hidroliz, buharlaşma, doğal bozunma gibi) tespit etmek için diğer deneylerle birlikte paralel olarak aynı CMBR'lerde yapılmıştır. 24 saat karıştırma sonucu (farklı katalizör dozları ve pH değerleri için) siyanür kaybının 57-64 mg/l'lik ilk siyanür konsantrasyonlarına göre nispeten önemsiz (± 3 mg/l) olduğu tayin edilmiştir.

5.1.3. Analitik Metotlar

Deneylerde, siyanür konsantrasyonunu tespit etmek için zayıf asitte çözünabilir siyanür (CN_{WAD}) parametresi seçilmiştir. CN_{WAD} , serbest siyanür (CN^- ve HCN) ve

zayıf ve orta derecede güçlü metal-siyanür komplekslerinin (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Zn) toplam konsantrasyonlarını belirtir. CN_{WAD} , çoğu durumlarda siyanürün toksikolojik olarak önemli formlarını içerdiğinden dolayı uygun bir seçimdir (Boltz, 2001). Serbest ve kompleks siyanürler pikrik asit reaktifi ile turuncu renk oluşturarak, kolorimetrik olarak ölçülebilir. Süzülen atıksu numuneleri, pikrik asitle reaksiyona girmesi için gereken miktarda seyreltilerek deney tüplerine alınmıştır. Üzeri alüminyum folyo ile kapatılan deney tüpleri su banyosunda (SBD-320, Şimşek) 90-95°C'de 35 dakika bekletilerek renk oluşumu sağlanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakılıp, 520 nm'de kolorimetrik olarak UV-spektrofotometresinde (UV-1601, Shimadzu) absorbanslar ölçülmüştür. Kalibrasyon standartları, aynı CN_{WAD} analizleri metodolojisine dayanarak, yüksek ve analitik saflıkta sodyum siyanür (NaCN) (1.06437.1000, Merck) kullanılarak hazırlanmıştır. Kantifikasyon için doğrusal kalibrasyon eğrileri hazırlanmıştır (R^2 değerleri >0.99 tüm testler için). Tüm deneylerde yapılan üçlü ölçümlerde konsantrasyonlar arasındaki varyasyon katsayılarının %3-6'dan daha küçük olduğu görülmüştür.

Toplam çözünmüş katılar, iletkenlik, bulanıklık, alkalinite, toplam sertlik, pH, katı madde muhtevası, nitrit, nitrat, amonyak, toplam Kjeldahl azotu ve toplam azot değerleri Standart Metot'a (APHA, 1995) göre ölçülmüştür. Nitrat, kadmiyum indirgeme metoduna göre (NitraVer 5 Nitrat Reaktifi, Hach), spektrofotometre (DR/2000, HACH) ile ölçülmüştür. Ağır metal konsantrasyonları da (demir ve bakır) Standart Metoda dayanarak, atomik absorpsiyon spektrometrisi kullanılarak ölçülmüştür.

Tüm deneyler için, stok solüsyonu olarak %30'luk hidrojen peroksit solüsyonu (1.08597.1000, Merck) kullanılmıştır. Bakır katalizörü olarak, bakır sülfat ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) (2788, Merck) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıktadır. Stok solüsyonlar ve seyrelmeler için distile su (DS) kullanılmıştır.

5.2. İkinci Aşama Deneyler

5.2.1. Kullanılan Malzemeler

Pomza numuneleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden sağlanmıştır. Çeşitli fizikokimyasal karakteristiklerde, üç değişik kaynaktan (Isparta, Kayseri ve Nevşehir) getirilen pomzalar kullanılmıştır. Belirtilen pomzalar tezin müteakip kısımlarında şu şekilde kodlanmıştır: Isp: Isparta; Kay: Kayseri; Nev: Nevşehir. Ham pomza numuneleri deneylerde kullanılmak üzere dört farklı tane fraksiyonuna (-63, +63-125, +125-250 ve +250-1000 μm) elek analizleriyle sınıflandırılmıştır.

Pomza numuneleri analitik saflıkta $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (12839, Riedel-de Haen) kullanılarak 'yüksek yoğunlukta solüsyonda doyurma ve ısıtma işlemi' metodu ile bakırla kaplanmıştır. Pomzalar ilk olarak asit solüsyonunda (1 M ve 3 M HCl kullanarak) pH değeri 1'e ayarlanarak oda sıcaklığında 24 saat bekletilmiştir. Daha sonra pomzalar, HCl kalıntısından kurtulmak için yoğun bir şekilde DS ile yıkanarak, etüvde 103 °C'de 36 saat kurutulmuştur. Kurutulan pomza numuneleri (yaklaşık 200 g) 1 L'lik ısıya dayanıklı pyrex cam beherlere alınarak, tüm pomza numuneleri tamamiyle solüsyon içinde olacak şekilde 0.5 M Cu(II) stok çözeltisi eklenmiştir. pH değeri 9.5 olana kadar damla damla 3 N NaOH (480507, Carlo Erba) eklenirken, çözelti sürekli karıştırılmıştır. pH ayarlamasından sonra karıştırmaya 30 dakika kadar daha devam edilmiştir. Karışım 50±1 °C'de, ilk 50 saati karıştırarak olmak üzere, 100 saat etüvde kurutulmuştur. Kurutulan karışım, sudaki renk oluşumu ve bulanıklık giderilene kadar yoğun bir şekilde DS ile yıkanmıştır. Son olarak, pomza numuneleri içerdikleri nem uzaklaştırılana ve sabit tartıma gelene kadar 80 °C'de 24 saat ve 50 °C'de 72 saat kurutulmuştur.

5.2.2. Deneysel Prosedürler

Tüm deneyler CMBR şişe-nokta metodu uygulanarak ve DS içinde sentetik siyanür solüsyonu hazırlanarak yapılmıştır. Başlangıç CN_{WAD} konsantrasyonu 100 mg/l

olacak şekilde sentetik siyanür solüsyonu hazırlamak için analitik saflıkta sodyum siyanür (NaCN) (1.06437.1000, Merck) kullanılmıştır. CN_{WAD} , serbest siyanür (CN^- ve HCN) ve zayıf ve orta derecede güçlü metal-siyanür komplekslerinin (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Zn) toplam konsantrasyonlarını gösterir.

CMBR’de kinetik deneyler, sabit başlangıç CN_{WAD} konsantrasyonları ile değişken hidrojen peroksit ve/veya pomza dozları, pomza tipleri (değişik kaynaklı orijinal pomzalar veya bakır kaplanmış pomzalar), pomza partikül fraksiyonları, pH ve sıcaklık deneyleri şeklinde yapılmıştır. Kinetik deneylerde, siyanür uzaklaştırmak için seçilen reaksiyon süreleri 0.5, 1, 2, 4, 8 ve 24 saat olarak belirlenmiştir. Peroksit ve pomza dozları sırasıyla 0-300 mg/l ve 0-3000 mg/l aralıklarında test edilmiştir. Deneysel matrislerde sıcaklık ve pH değerleri sırasıyla 10-20 °C ve 8-11 olarak uygulanmıştır. Solüsyonun pH değerleri analitik saflıkta NaOH ve/veya HCl’in farklı molar konsantrasyonları ile ayarlanmıştır. Solüsyon hazırlarken pH<11 deneylerinde siyanür kaybını en aza indirmek için, siyanür hazırlama (2-L’lik pyrex cam balon) ve pH ayarlaması daha önceki tecrübelerle dayanarak gerekli miktardaki siyanür ve asit/baz hızlı bir şekilde eklenerek, hemen karıştırılarak uygulanmıştır.

pH ölçümü/ayarlanması ve solüsyon hazırlanması boyunca, hızlı bir çalışmayla, volümetrik balonlar tam olarak doldurulup, su-hava ara fazını en aza indirmek için pH probu parafilmle kaplı balon ağzının dar bir kısmından solüsyona daldırılmıştır. Bu yaklaşımla başlangıç hedef siyanür konsantrasyonuna göre siyanür kaybının olmadığı tespit edilmiştir. Tüm deneylerde kullanılan CMBR’ler (100-mL pyrex cam şişeler, PTFE kapaklı) içinde boşluk kalmayacak şekilde tam dolu olarak kullanılmıştır. CMBR’de karıştırma boyunca potansiyel siyanür kayıplarını test etmek için (fotodegradasyon, hidroliz, buharlaşma, doğal bozunma gibi) periyodik olarak kontrol deneyleri (peroksit ve pomza dozlaması olmaksızın) yapılmıştır. Başlangıç CN_{WAD} konsantrasyonları 100 mg/l’ye göre hazırlanan tüm kontrol solüsyonlarda 24 saat karışımdan sonra siyanür kaybının kabul edilebilir seviyelerde (± 2 mg/l) olduğu görülmüştür.

Her deneysel matriks için, CMBR'lerde tam dolu şekilde siyanür içeren solüsyonlar hidrojen peroksit ve/veya pomza dozlamasından sonra, sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcı ve inkübatörde (A080192, Gallenkamp) uygun karışım hızında (ön testler sonucu tayin edilen 100 devir/dk ile) karıştırılmıştır. Karıştırma boyunca şişelerin dış yüzeyleri, siyanür veya peroksit fotodegradasyonunu önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Seçilen reaksiyon süreleri sonunda şişeler açılıp, kalıntı peroksiti (eğer dozlandıysa) gidermek ve oksidasyon reaksiyonunu durdurmak için hızlı bir şekilde sodyum sülfite (Na_2SO_3) (7757-83-7, Carlo Erba) dozlanmıştır. Sülfite, tam reaksiyon için stokiometrik ihtiyaçtan biraz daha fazla (1.2 katı kadar) eklenmiştir. Şişeler daha sonra kapatılarak, sodyum sülfitin tam karışmasını sağlamak için orbital inkübatörde 100 devir/dakikada 3 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, şişeler açılıp, CN_{WAD} analizinden önce pomza partiküllerini uzaklaştırmak için 5-10 ml numune hızlı bir şekilde 0.45 μm selüloz asetat steril şırınga filtrelerle süzölmüştür. CN_{WAD} analizlerine ek olarak bakır analizleri için de toplam olarak 25-30 ml numune filtre edilmiştir.

5.2.3. Analitik Metotlar

Hazırlanan sentetik siyanür solüsyonlarının CN_{WAD} ölçüm metodolojisi 5.1.3. kısmında detaylı olarak açıklanmıştır. Her test için kalibrasyon eğrileri (R^2 değerleri tüm testler için 0.98-0.99 aralığında) hazırlanmıştır. Tüm deneylerde üçlü paralel olarak ölçülen konsantrasyonlarda varyasyon katsayıları %2-8 aralığındadır. Tüm deneylerde stok solüsyon için, %30'luk hidrojen peroksit solüsyonu (1.08597.1000, Merck) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, stok solüsyon hazırlanmasında ve seyrelmeler için DS kullanılmıştır.

Bakır konsantrasyonları Standart Metot'a dayanarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçölmüştür. Pomza morfolojisini gözlemlemek ve pomza yapısındaki atomik elementleri tanımlayıp kantifiye etmek amacıyla Scanning Elektron Mikroskobu (SEM) (Philips XL 30S FEG) ve SEM-EDX (enerji dispersif x-ışınli spektrometre) (Philips CM 10) kullanılmıştır. SEM-EDX analizinde işletim durumları: 15.0 kV ve büyütme 350-5000'dir. X-ışını difraksiyon analizleri (XRD),

Philips 1710 difraktometre (40 kV, 45 mA, açi çözümülemesi: 0.03 2 θ , analiz süresi: ~45 dak) kullanılarak yapılmıştır. SEM, SEM-EDX ve XRD analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezi laboratuvarlarında yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri çok noktali BET tekniğine (N₂ gazı adsorpsiyonu) göre, Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı kullanılarak elde edilmiştir. BET yüzey alanı ölçümleri ODTÜ, Maden Mühendisliği Bölümü laboratuvarında yapılmıştır.

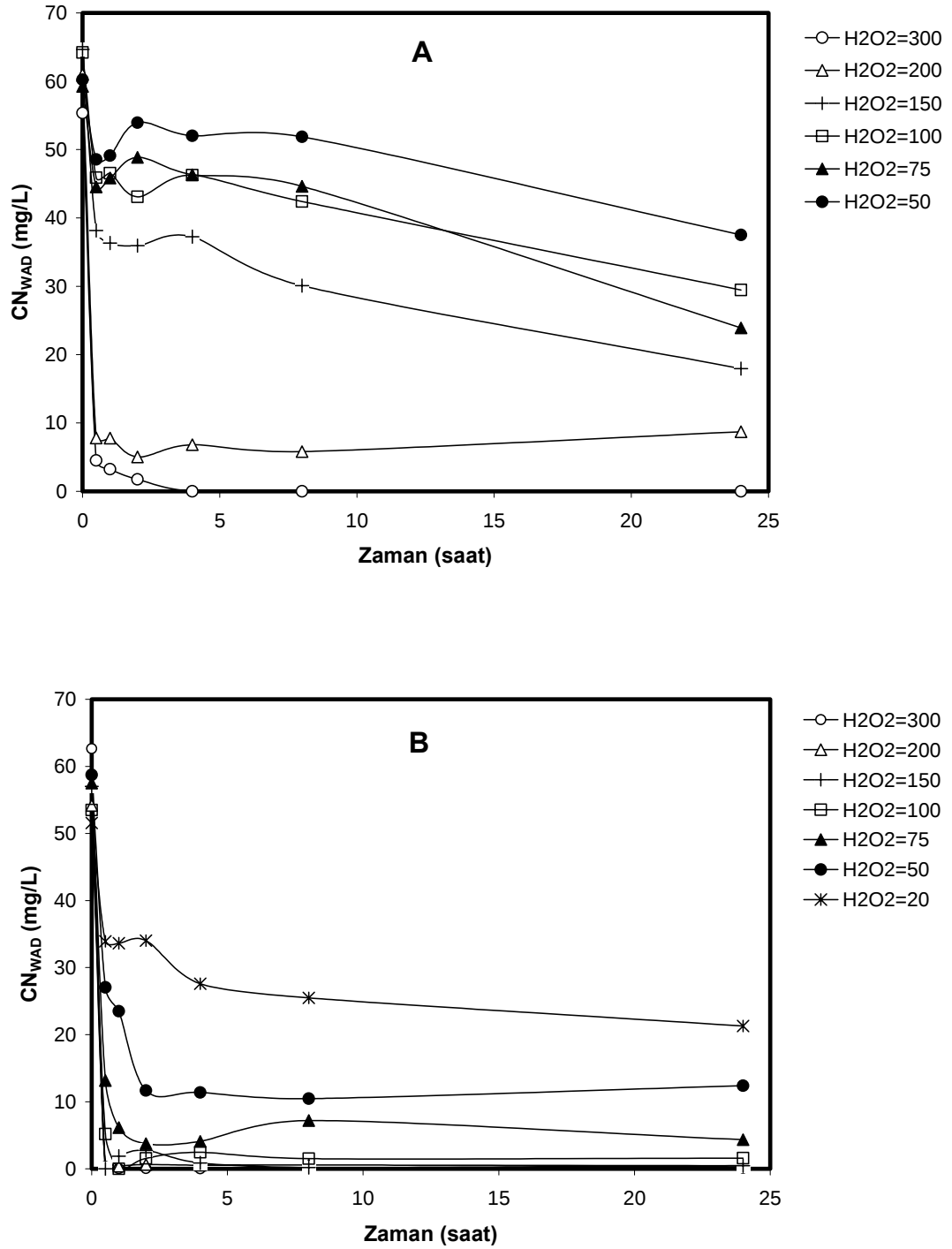
Pomza yüzeyi kimyası, nötral yük noktası (pH_{PZC}, toplam net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri) ve asit ve baz nötralizasyon kapasiteleri ile karakterize edilmiştir. Pomza numunelerinin pH_{PZC} değeri, ‘pH denge durumuna ulaştırma metodu’ ile belirlenmiştir (Karanfil, 1995). Toplam yüzey asidik grupları (NaOH adsorbsiyonu) ve toplam yüzey bazik grupları (HCl adsorbsiyonu), küçük modifikasyonlarla Boehm metodu (alkalimetrik titrasyon) uygulanarak ölçülmüştür (Summers, 1986; Karanfil, 1995).

6. BULGULAR

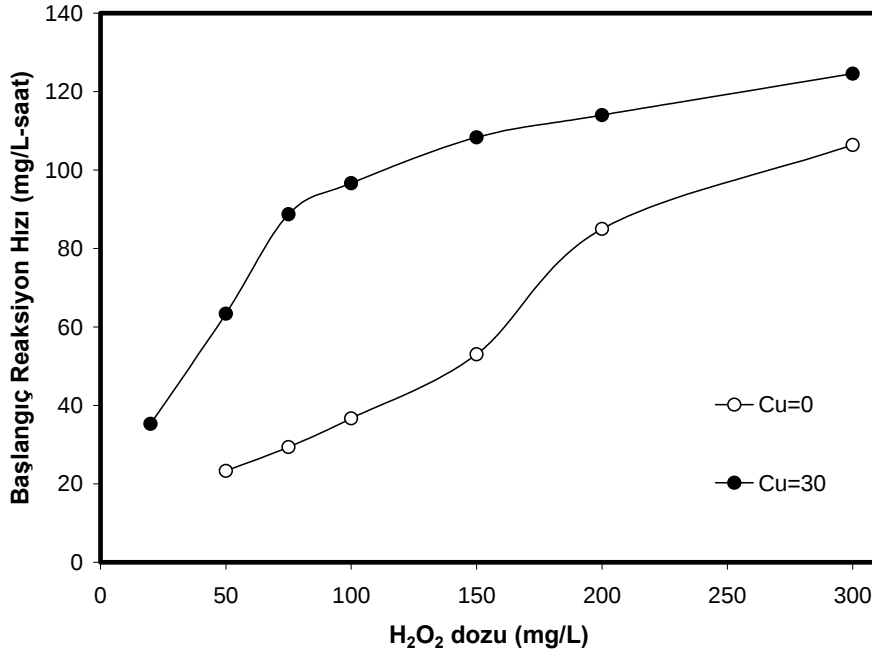
6.1. Birinci Aşama Deneyler

6.1.1. Kinetik Deneyler

CN_{WAD} giderimi ile ilgili kinetik deneyler, değişken hidrojen peroksit ve katalizör dozları (0, 10 ve 30 mg/l) ile çeşitli sıcaklık değerlerinde yapılmıştır. CMBR reaktörler için reaksiyon süresi olarak 0.5, 1, 2, 4, 8 ve 24 saat seçilmiştir. Şekil 6.1. (A ve B) çeşitli peroksit dozları ile bakır katalizörü olmaksızın ve 30 mg/l Cu katalizörü varlığında CN_{WAD} giderimini göstermektedir. Cu katalizörü varlığı veya yokluğu gibi her iki durumda da, genel olarak peroksit dozunun artmasıyla siyanür giderim kinetiği ve nihai giderim miktarı artmaktadır. Benzer olarak, siyanürün başlangıçtaki giderim hızı da (ilk 30 dakika içerisindeki giderim hızı) peroksit dozunun artmasıyla önemli ölçüde artmaktadır (Şekil 6.2). Literatürde de peroksit ve Ru/MgO katalizörü varlığında katalitik siyanür oksidasyon hızının H₂O₂/CN oranı ile ilişkisi belirlenmiştir (Pak ve Chang, 1997). Katalizör olmaksızın ancak 300 mg/l peroksit dozu, CN_{WAD} değerini 4 saat reaksiyon süresi sonunda 1 mg/l'nin altına düşürmek için yeterli olmuştur. Başlangıç CN_{WAD} konsantrasyonları 57-64 mg/l civarında ölçülen numuneler, 150 mg/l veya daha az peroksit dozları ile sadece 18-37 mg/l civarına düşürülmüşlerdir. 150 mg/l'den daha düşük peroksit dozları için, katalizör olmaksızın siyanürün daha fazla giderimi için 4 saatten daha fazla reaksiyon süresi gerekmektedir (Şekil 6.1.A). Bununla birlikte, 30 mg/l Cu katalizörü varlığında eğilimin bu şekilde olmadığı, istenilen kalıntı siyanür konsantrasyonlarını elde etmek için maksimum 2-4 saat reaksiyon süresinin yeterli olduğu görülmüştür (Şekil 6.1.B). 150 mg/l'den daha düşük peroksit dozları için, 30 mg/l katalizör eklenmesi, siyanür giderimini katalizör olmaksızın yapılan deneylere kıyasla %60-74 arasında arttırmıştır. 150 mg/l'den daha yüksek peroksit dozları için, katalizör eklenmesinin siyanür giderimine etkisi ekstra olarak %3-12 civarında olmuştur. Bu sonuçlar, 150 mg/l'den daha düşük peroksit dozlarında, katalizör eklenmesinin giderime daha fazla olumlu etki yaptığını göstermektedir.



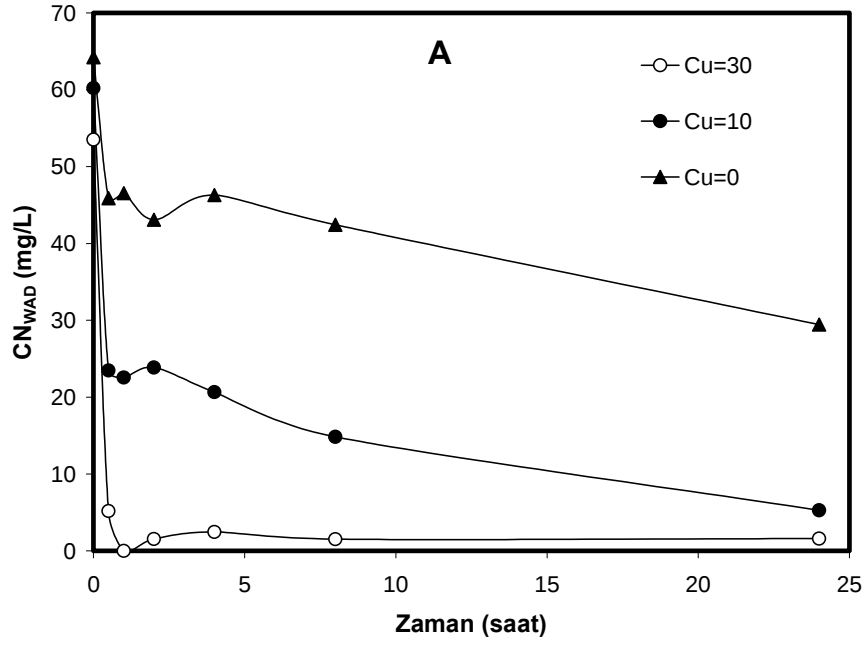
Şekil 6.1. Çeşitli peroksit dozları ile Cu katalizörü olmaksızın (A) ve 30 mg/l Cu katalizörü varlığında (B) CN_{WAD} giderimi. Peroksit dozları mg/l'dir. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=10.3$ (orjinal numune)



Şekil 6.2. Başlangıç hidrojen peroksit dozunun başlangıç CN_{WAD} giderim hızına etkisi. Bakır dozları mg/l'dir. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $pH=10.3$ (orjinal numune).

CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/l veya daha düşük değerlere düşürmek için, 30 mg/l katalizör ile 2 saat reaksiyon süresi sonunda 100 mg/l peroksit dozunun yeterli olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, Cu katalizörü konsantrasyonunun da siyanür giderimine önemli etkisi bulunmaktadır (Şekil 6.3.A). 10 mg/l katalizör dozu ile katalizör eklenmemesi durumuna göre giderim arttırılmasına rağmen, 24 saat reaksiyon süresinden sonra CN_{WAD} konsantrasyonu 5 mg/l civarına düşürülebilmektedir. CN_{WAD} konsantrasyonunu 2 saat reaksiyon süresi sonunda 1 mg/l'nin altına düşürebilen 30 mg/l Cu katalizörü ile 100 mg/l peroksit dozuna dayanarak, optimum bakır/başlangıç siyanür konsantrasyonu oranı (Cu/CN_{WAD}) %50 civarında bulunmuştur. Bu oran Mudder vd. (2001a,b) tarafından belirtilen oranlardan (%10-20 gibi) daha yüksektir. Bununla birlikte, Şekil 6.3.A'da görüldüğü gibi, 10 ile 30 mg/l arasındaki bakır dozları test edilmemesine rağmen, Cu/CN_{WAD} oranının azalmasının sonucu olarak, siyanür konsantrasyonlarını düşük seviyelere indirebilmektedir. Ayrıca, bu oranın %40 civarında katı içeriğine sahip çamur için olduğu da göz önünde bulundurulmalıdır. Buna ek olarak, orjinal çamur numuneleri de kendi bünyelerinde 1.5 mg/l civarında bakır içermektedirler. Dozlanan bakır

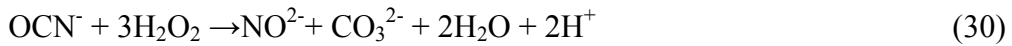
konsantrasyonları (10 ve 30 mg/l), orjinal numunede bulunan bakır değerini kapsamamaktadır. Hidrojen peroksit ile siyanürlü atıksuyun arıtımı ile ilgili bir dizi laboratuvar çalışmalarında, başlangıç bakır dozlamaları 6-40 mg/l arasında tutulmuştur (Mudder vd., 2001b).



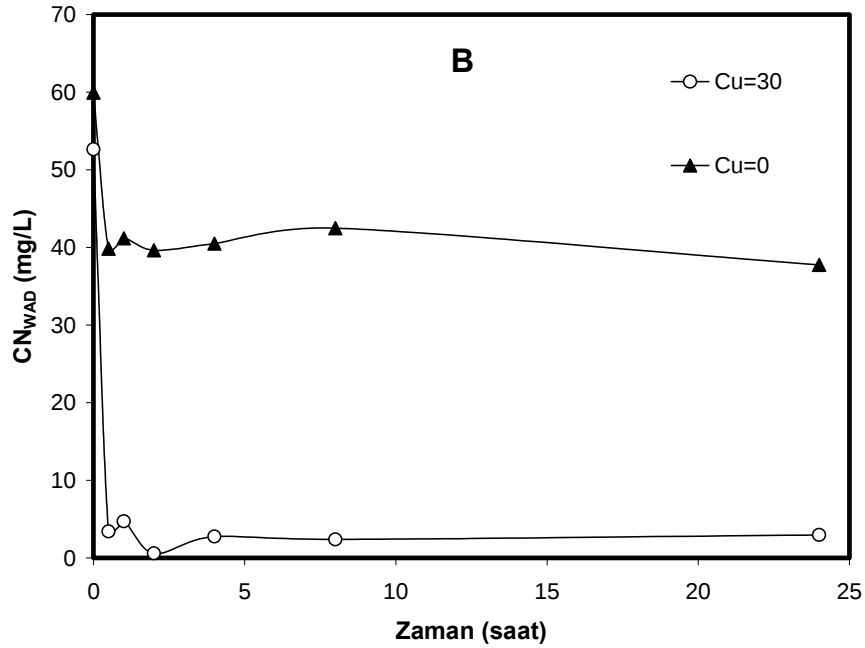
çalışmada elde edilen değerler literatür ile uyumludur. Yapılan bu tez çalışmasında CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/l'nin altına düşürmek için gerekli peroksit/ CN_{WAD} oranının daha düşük seviyelerde olması (1.7 g H_2O_2 /g CN_{WAD} , 30 mg/l Cu eklendiğinde), Ovacık madeni cevherlerinin düşük metal içeriğine sahip olmasının sonucu metal bağlı siyanürler için daha düşük peroksit dozu gerektiği ile açıklanabilir.

Tespit edilen optimum peroksit ve bakır konsantrasyonlarında (sırası ile 30 mg/l bakır katalizörü eklenmesi ve eklenmemesi durumunda, 100 ve 300 mg/l peroksit, $T=20\text{ }^{\circ}C$), CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/l civarına düşürmek için gerekli reaksiyon süresi 1-2 saat olarak bulunmuştur. Benzer olarak literatürde de bakır/siyanür oranına, arıtılmamış/arıtılmış siyanür seviyelerine ve hidrojen peroksit dozlarına bağlı olarak gereken reaksiyon süresinin 30 dakika ile 3 saat arasında değiştiği belirtilmiştir (Mudder vd., 2001a,b).

Hidrojen peroksit siyanüre etki ederek siyanatı, aşırı eklendiğinde ise nitrit ve karbonatı, müteakiben de nitratı oluşturur (Monteagudo vd., 2004):



Kinetik deneyler boyunca nitrat konsantrasyonları ölçülmüştür. Literatürle tutarlı olarak, tüm peroksit dozları için nitrat konsantrasyonları başlangıçta artmış (1-2 saat reaksiyon süresinde), 24 saat reaksiyon süresinden sonra ise önemli derecede azalmıştır. Nitrat ilk olarak siyanür gideriminde yan ürün olarak oluşmuş, daha sonra muhtemelen solüsyondan uzaklaşabilen uçucu azot içeren bazı türlere dönüşmüştür (Şekil 6.5). Bunun yanında, daha fazla peroksit dozlarında, nitrat konsantrasyonunun başlangıçtaki artışının daha fazla olduğu gözlenmiştir. Uygulanan en yüksek peroksit dozunda (300 mg/l) 24 saat reaksiyon süresi sonunda en düşük nitrat

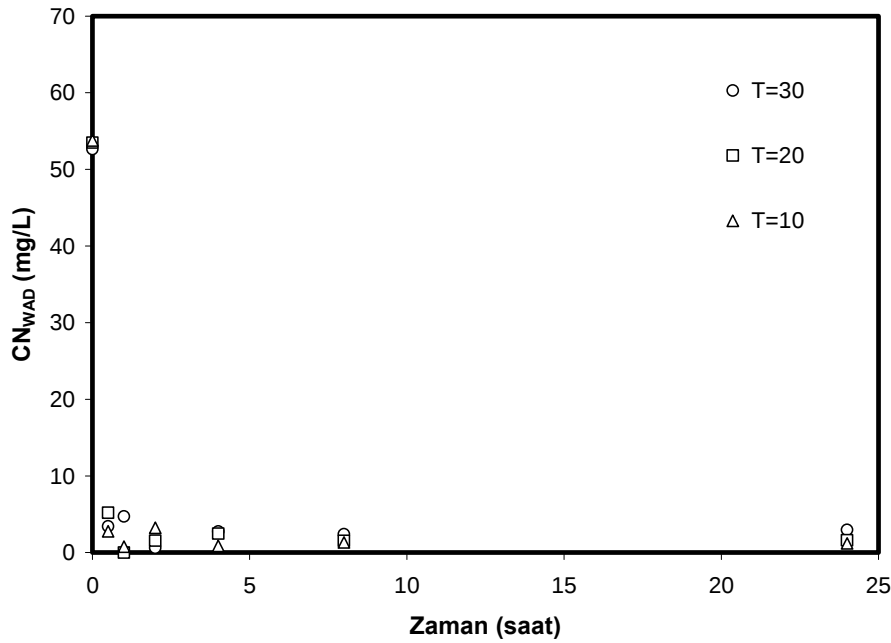


Şekil 6.3. CN_{WAD} giderimine bakır katalizörü konsantrasyonunun etkisi. (A: T=20 °C; B: T=30 °C). Bakır dozları mg/l'dir. Her iki şekil için: H₂O₂= 100 mg/l, pH=10.3 (orjinal numune).

Tipik maden cevherlerinden kaynaklanan atık çamurlarla ilgili literatüre paralel olarak (Knorre ve Griffiths, 1984; Botz, 2001; Mudder vd., 2001a,b), elde edilen tüm sonuçlar düşük sülfür ve ağır metal içeriğine sahip çamurlarda siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarının, Cu katalizörü ile önemli ölçüde arttığı yönündedir. Başlangıç siyanür giderim hızı, 30 mg/l Cu eklenmesiyle, Cu katalizörü eklenmediği durumlara kıyasla (test edilen peroksit dozu aralığı için) 1.2 ile 3 kat arasında artmıştır (Şekil 6.2). Benzer olarak, 10 mg/l Cu eklenmesinin siyanür giderim hızını 2-3 kat arttırdığı belirtilmiştir (FMC Corp., 2003). Bununla birlikte, artan bakır konsantrasyonu metal uzaklaştırma ile ilgili problemleri de beraberinde getirebilmektedir.

Cu katalizörü eklenmesi siyanür giderimini sıcaklıktan bağımsız olarak önemli ölçüde arttırmaktadır (Şekil 6.3. A,B). Test edilen sıcaklık değerleri 10, 20 ve 30 °C'dir. Tüm sıcaklık değerleri için (T=10 °C değerleri gösterilmemiştir), Cu katalizörünün siyanür giderimine etkisi ile ilgili benzer ilişkiler gözlenmiştir. Şekil

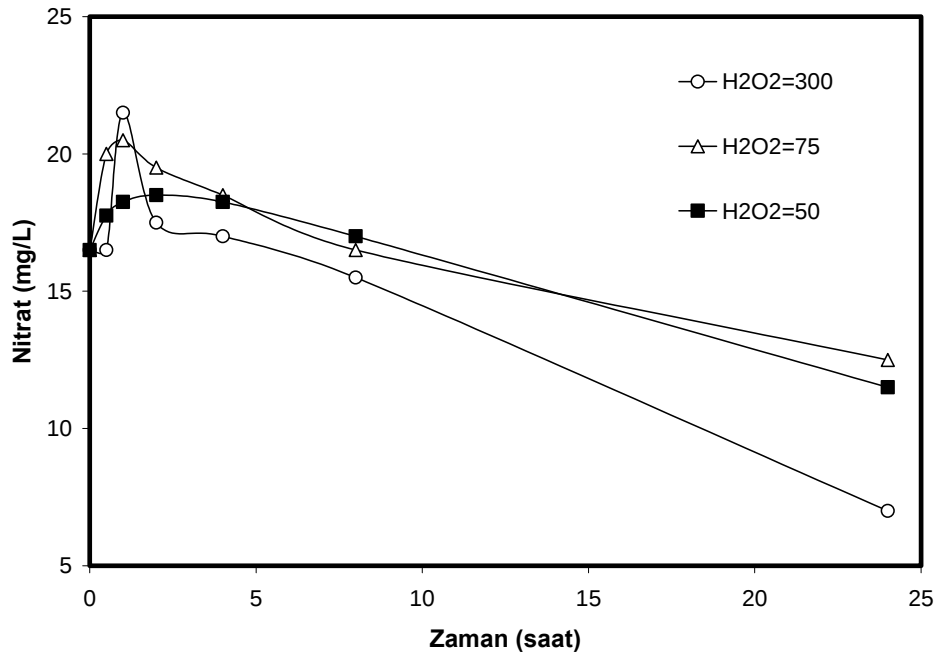
6.4, sabit 30 mg/l Cu dozunda, siyanür giderimine sıcaklığın etkisini göstermektedir. 10, 20 ve 30 °C sıcaklık değerlerinde giderim ile ilgili istatistiksel bir fark (önem seviyesi $p<0.001$) bulunmamaktadır. Benzer sonuçlar bakır katalizörü eklenmeksizin yapılan deneylerde de gözlenmiştir. Tüm bu sonuçlar, Cu katalizörü olması veya olmaması durumunda 10 ve 30 °C arasındaki çamur sıcaklıklarının hidrojen peroksit ile CN_{WAD} giderimine bir etkisi olmadığını belirtmektedir. Bu gözlem, mevsimsel etkilerden dolayı atık çamur sıcaklıklarında varyasyonlara sahip madencilik işletmeleri için önemli olabilir.



Şekil 6.4. CN_{WAD} giderimine sıcaklığın etkisi. $H_2O_2 = 100$ mg/l, $Cu = 30$ mg/l, $pH = 10.3$ (orjinal numune).

20 °C’de, CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/l’nin altına düşürmek için, 30 mg/l Cu katalizörü olması veya olmaması durumunda birim CN_{WAD} oksitlenmesi için gerekli birim hidrojen peroksit dozu, sırası ile 1.7 ve 5’dir (g H_2O_2 /g CN_{WAD}). Hidrojen peroksitin teorik olarak kullanımı, her gram serbest siyanür oksitlenmesi için 1.31 gram H_2O_2 ’dir. Bununla birlikte, pratik uygulamalarda her gram siyanür oksitlenmesi için 2.0-8.0 gram H_2O_2 kullanılmaktadır. Kanada’da Teck-Corona işletmesinde 2,400-3,600 m³/gün dekant solüsyonunun arıtımı için hidrojen peroksit/siyanür oranı 4.6:1 (ağırlıkça) olarak uygulanmaktadır (Botz, 2001; Mudder vd., 2001a,b). Bu

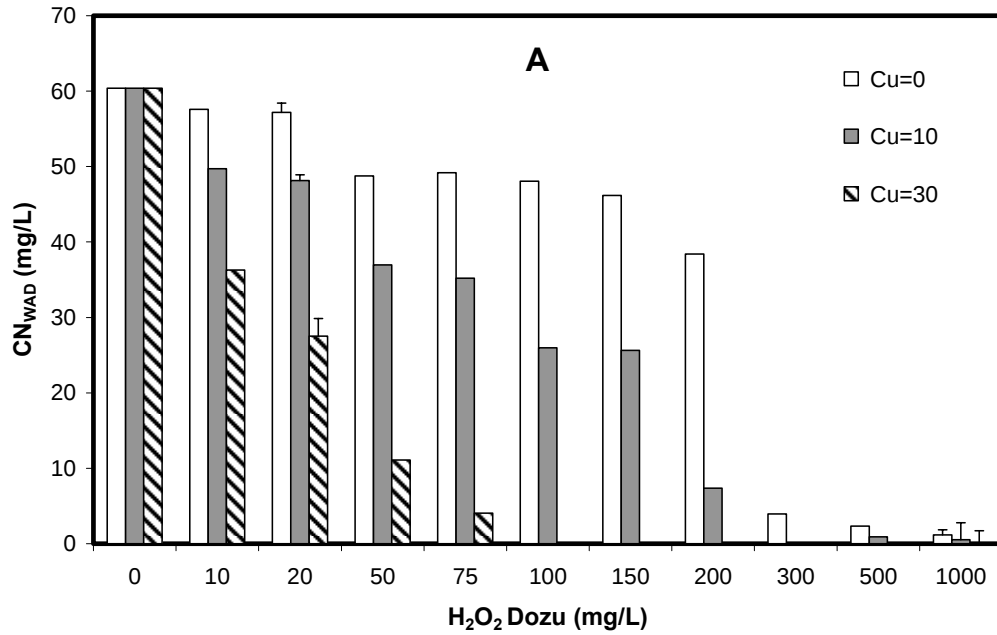
konsantrasyonuna ulaşılmıştır. Bu bulgularla desteklenen azot için kütle dengesi hesaplamaları, 24 saat reaksiyon süresi sonunda toplam azotun, artan peroksit dozuyla önemli ölçüde azaldığını göstermektedir. Çeşitli katalizörler içeren (poli-kristal TiO_2 gibi) süspansiyonlardaki fotokatalitik oksitlenmeler sonucu, serbest siyanür iyonlarının ana oksidasyon ürünleri olan siyanat, nitrit, nitrat ve karbonatı oluşturduğu belirtilmiştir (Mihaylov ve Hendrix, 1993; Augugliaro vd., 1997, 1999). Bu tez çalışmasına benzer olarak, belirtilen çalışmalarda da oksidasyon sonucu bazı uçucu azot içeren türlerin olduğu toplam azot için yapılan kütle dengesi hesaplamalarıyla ispatlanmıştır (Augugliaro vd., 1997, 1999). Bununla birlikte, siyanür içeren bir endüstriyel atıksu, heterojen TiO_2 katalizörü ile, fotokatalitik olarak oksitlenip, nihai olarak CO_2 ve N_2 gazlarına mineralizasyon sonucu dönüşmüştür (Hidaka vd., 1992).

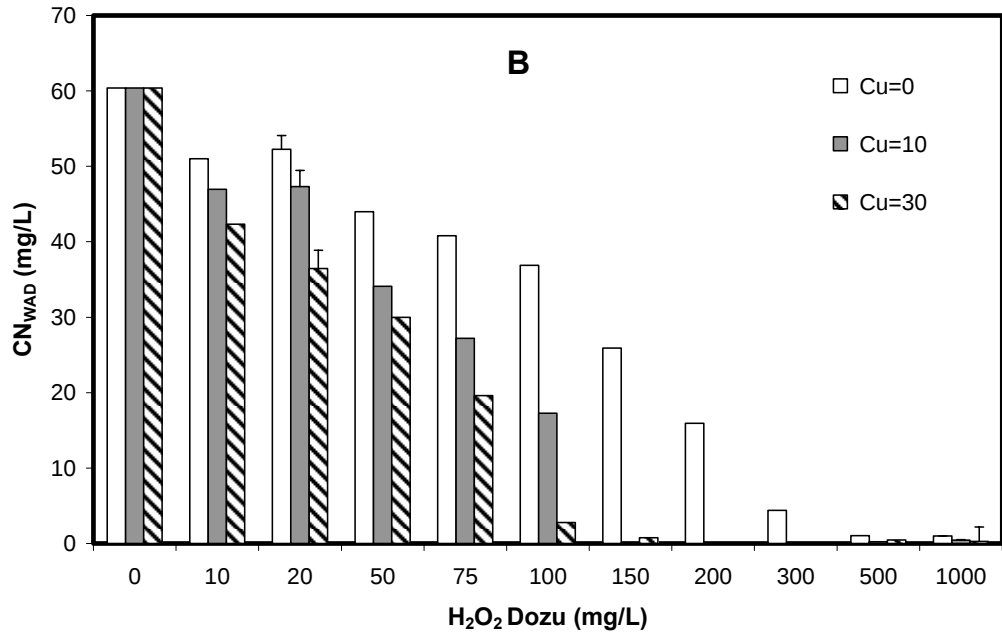


Şekil 6.5. CN_{WAD} giderimi boyunca nitrat oluşumu. H_2O_2 dozları mg/l'dir. Cu yok, $T=20^\circ\text{C}$, $\text{pH}=10.3$ (orjinal numune).

6.1.2. Sabit Reaksiyon Süresi Deneyleri

Kinetik deneyler, 4 saat reaksiyon süresi sonrasında siyanür konsantrasyonundaki azalmanın çoğu durumda çok az olduğunu göstermiştir. Bu sebeple, siyanür giderimine peroksit ve Cu dozları, sıcaklık ve pH etkilerinin tayini amacıyla sabit reaksiyon süresi deneyleri için reaksiyon süresi olarak 4 saat seçilmiştir. Şekil 6.6 (A ve B) Cu katalizörü ve peroksit dozlarının sırası ile 20 ve 30 °C sıcaklık değerlerinde CN_{WAD} giderimine etkilerini göstermektedir. Kinetik çalışmalarda elde edilen sonuçlara benzer olarak, test edilen üç sıcaklık değerlerinden bağımsız olarak, artan peroksit ve Cu katalizörü dozları ile CN_{WAD} giderimi önemli ölçüde artmıştır.

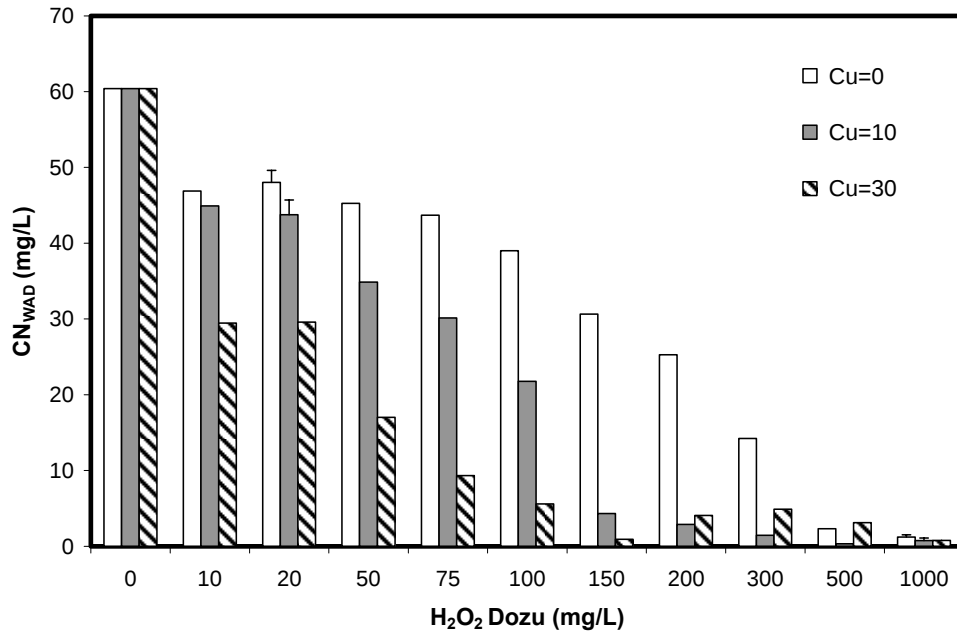




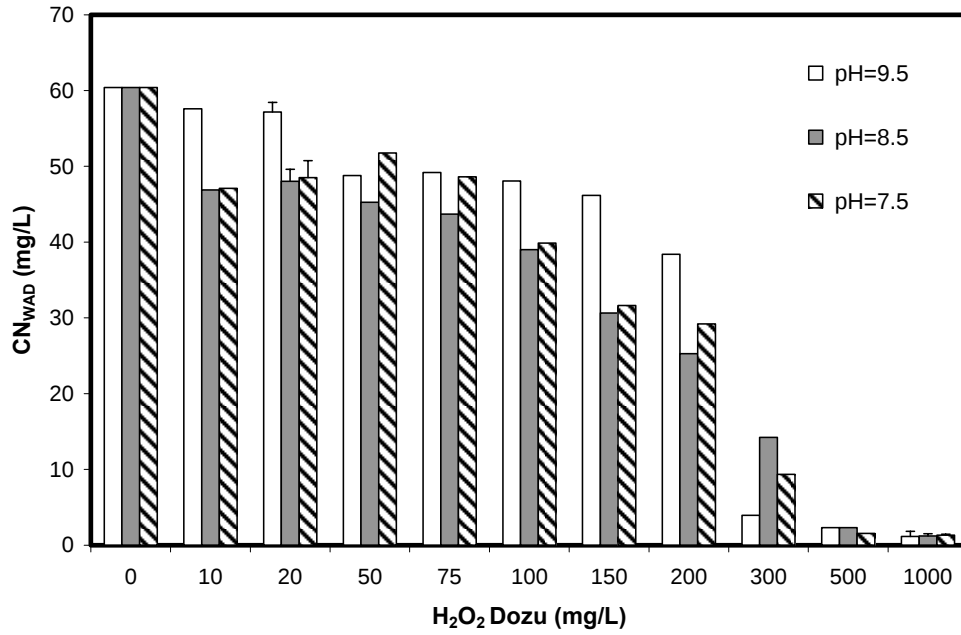
Şekil 6.6. CN_{WAD} giderimine Cu katalizörü ve peroksit dozlarının etkisi (A: $T=20$; B: $T=30$ °C). Reaksiyon süresi=4 saat, $pH=9.5$. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.

100 mg/l peroksit ile 30 mg/l bakır dozlanması sonucu CN_{WAD} konsantrasyonu 1 mg/l civarına düşmüştür. Diğer yandan, CN_{WAD} konsantrasyonları katalizör eklenmediği durumlarda, aynı koşullarda 40-45 mg/l civarındadır. Bakır katalizörü eklenmediği durumlarda, tüm sıcaklık değerleri için CN_{WAD} konsantrasyonunu 1-3 mg/l seviyelerine düşürebilmek için 300-500 mg/l peroksit dozu gerekmektedir. 10 mg/l Cu katalizörü konsantrasyonu ile, düşük seviyelerde CN_{WAD} konsantrasyonuna ulaşmak için 200 mg/l peroksit dozu yeterli olmaktadır. Bu sonuçlar, katalizör eklenmesinin öneminin sadece siyanür bozunma hızını arttırmada değil, aynı zamanda madencilik işletmelerinde gereken tipik deşarj standardı olan 1 mg/l siyanür konsantrasyonunu sağlamak için gerekli peroksit dozunu da büyük ölçüde azaltması bakımından önemlidir. Siyanür uzaklaştırma ile ilgili avantajlarıyla beraber, 30 mg/l gibi yüksek konsantrasyonlarda bakır eklenmesi, arıtma sistemlerinden metal uzaklaştırma ile ilgili problemler oluşturabilir.

pH 9.5 deneylerinin sonucuna benzer olarak (Şekil 6.6), peroksit ve Cu katalizörü konsantrasyonlarının artmasıyla, pH 8.5 ve 7.5 değerlerinde de (Şekil 6.7) CN_{WAD} giderimi artmıştır. Şekil 6.8 CN_{WAD} giderimine pH etkisini göstermektedir. Tüm peroksit dozları için tutarlı olmamasına rağmen, Cu katalizörü eklenmediği durumlarda pH 7.5 ve 8.5 değerlerinde, pH 9.5 değerine kıyasla daha yüksek siyanür giderimi gözlenmiştir. pH 7.5 ve 8.5'daki giderimler, genel olarak karşılaştırılabilir durumdadır. Diğer yandan, 30 mg/l Cu katalizörü eklenmesi durumunda, pH 9.5 değerinde siyanür giderimlerinin en yüksek değerde olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar, siyanür gideriminde çamur pH etkisinin, Cu katalizörü dozlarına göre değişebildiğini göstermektedir. 30 mg/l gibi daha yüksek Cu dozlarında, yüksek bakır katalizörü miktarının siyanür giderimine olan pozitif etkisi yüksek pH değerlerinin negatif etkisini sönmölemektedir. Benzer olarak, hidrojen peroksit ve Ru/MgO katalizörü ile katalitik siyanür oksidasyonu için optimum pH aralığı 6-8 arasında bulunmuştur (Pak ve Chang, 1997).



Şekil 6.7. pH 8.5 değerinde CN_{WAD} giderimine Cu katalizörü ve peroksit dozlarının etkisi. Reaksiyon süresi=4 saat, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.



Şekil 6.8. CN_{WAD} giderimine pH etkisi. Reaksiyon süresi=4 saat, T=20 °C, Cu yok. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.

Çamur pH'sı, siyanür giderimine etkisi ve bozunma sonrası salınan metallerin çökeltilmesi gibi iki ana açıdan önemlidir. Hidrojen peroksit oksidasyonunda, siyanür-metal kompleksleri solüsyon pH değerine bağlı olarak (optimum pH 9.0-9.5 civarı) metal hidroksitler olarak çöktürülürler. Fakat demir siyanürlerin çökmesi için gereken optimum pH değerleri 9.0 ve daha düşük değerlerdir. Buna ek olarak, oksidasyon sonucu oluşan siyanat, amonyak ve bikarbonat oluşturmak üzere hidrolize olur ve hidroliz hızı düşük pH değerlerinde daha hızlı olmaktadır. Ayrıca, amonyanın toksik etkilerini azaltmak üzere deşarj edilebilmesi için gerekli çıkış suyu pH değerlerinin 7.5-8.5 civarında olması gerektiği göz önünde bulundurulmalıdır (Mudder vd., 2001a,b). Bu yüzden, hidrojen peroksit kullanılarak yapılan atık çamur arıtımı uygulamalarında optimum pH seçiminde, siyanür giderimi, ağır metal uzaklaştırılması, çıkış suyu toksisitesi, yan ürünlerin oluşumu ve katalizör dozlarının etkisi gibi tüm faktörler bir arada dikkate alınmalıdır.

6.2. İkinci Aşama Deneyler

6.2.1. Materyal Karakterizasyonu

Orjinal pomza numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri Çizelge 6.1’de gösterilmiştir. SiO₂ içeriği %59-74 arasında değişmekte olup, doğal pomzalar için tipik bir değerdir. Isparta pomzasında SiO₂ içeriği en düşük değerde olmasıyla birlikte, diğer tüm bileşenler (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S ve Titanyum oksitler) en yüksek değerdedir. Buna ek olarak, Isparta pomzası tüm partikül boyut fraksiyonlarında en düşük iç porozite göstermiştir (Çizelge 6.1). Doğal pomzalarda silika içeriği ile iç porozite arasında bir korelasyon olabileceği görülmektedir. Her üç pomza türü için de, partikül elek boyutu fraksiyonları arttıkça (250-500 den 1000-2000 µm), iç porozite yüzdesinin de %11-32 arasında arttığı görülmüştür. Diğer bir yandan, artan partikül boyutu ile spesifik yüzey alanı azalmaktadır (Çizelge 6.2.) ve geniş gözenekler içeren daha büyük pomza boyutu fraksiyonları ile daha düşük yüzey alanları, literatür ile tutarlılık göstermektedir (Gunduz vd., 1998). Partikül boyutları <63 ve 250-1000 µm olan Isparta pomzası için yüzey alanları sırasıyla 14.2 ve 2.1 m²/g olarak bulunmuştur. Benzer bir şekilde, spesifik yüzey alanlarına ek olarak, çoğu doğal pomzalarda artan partikül boyutuyla yoğunluğun da azaldığı görülmüştür (Gunduz vd., 1998). Bununla birlikte, aynı partikül boyutundaki farklı pomza kaynakları karşılaştırıldığında, iç porozite ile yüzey alanı arasında pozitif ilişki olduğu görülmüştür. Örneğin, Kayseri pomzası en yüksek porozite ve yüzey alanına sahiptir. Bu sonuç, gözenek yapıları ve gözenek boyutu dağılımlarının pomza kaynağına göre önemli derecede değişiklik gösterdiğini, bunun da adsorbsiyon reaksiyonları için mevcut yüzey alanı miktarını etkileyebileceğini belirtmektedir.

Çizelge 6.1. Orjinal pomza numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri

Parametre	K imyasal karakteristikler (% kütle) ^a		
	Nevsehir	Kayseri	Isparta
SiO ₂	74.1	68.5	59.0
Al ₂ O ₃	13.5	14.9	16.6
Fe ₂ O ₃	1.4	3.1	4.8
CaO	1.2	2.9	4.6
MgO	0.4	0.95	1.8
Na ₂ O	3.7	4.1	5.2
K ₂ O	4.1	2.8	5.4
SO ₃	ND ^b	ND	0.4
TiO ₂	0.07	0.2	0.6
Kül içeriği	1.7	2.6	1.6
Partikül boyutu (µm)	İç porozite (%) ^c		
250-500	58.5	69.2	46.3
500-1000	62.5	73.3	55.3
1000-2000	66.5	76.9	61.5
Spesifik yoğunluk (gözenekler olmadan) (g/cm ³) ^d	2.33	2.21	2.47

^a XRD analizinden elde edilmiştir.^b Deteksiyon limitinin altında.^c Tüm birbiriyle içeride bağlı açık ve kapalı gözenekleri içerir.^d Yukarıdaki parçalanmış tüm pomzalar için yoğunluklar (gözenekler dahil) genel olarak 0.5-1.0 g/cm³'dür.

Çizelge 6.2. Orjinal ve bakır kaplı pomza numunelerinin elemental kompozisyonları ve yüzey alanları

Pomza	Spesifik Yüzey Alanı (m ² /g)	pH _{PZC}	Toplam Yüzey Asidik Grupları ^a		Toplam Yüzey Bazik Grupları ^b		Elementler (%) ^c						
			(meq/g)	(meq/m ²)	(meq/g)	(meq/m ²)	Cu	Si	O	Al	Na	K	Ca
Isp (<63 µm)	14.19	9.0	1.33	0.09	0.80	0.06	1.6	34.2	48.4	8.6	1.4	4.7	1.1
Isp (63-125 µm)	9.55	9.2	0.40	0.04	0.60	0.06	- ^d	-	-	-	-	-	-
Isp (125-250 µm)	8.34	8.8	0.35	0.04	0.73	0.09	-	-	-	-	-	-	-
Isp (250-1000 µm)	2.09	9.2	0.80	0.38	0.95	0.45	1.2	29.1	49.0	8.4	3.4	6.1	4.5
Isp (<63 µm) CI ^e	4.51	7.0	1.08	0.24	0.68	0.15	14.1	29.7	39.9	9.5	2.2	4.6	ND ^f
Isp (250-1000 µm) CI	3.04	7.7	1.03	0.34	0.80	0.26	26.7	18.4	39.2	7.7	4.6	3.4	ND
Kay (250-1000 µm)	7.25	6.9	0.35	0.05	0.83	0.11	-	-	-	-	-	-	-
Kay (250-1000 µm) CI	3.30	7.0	0.28	0.08	1.38	0.42	-	-	-	-	-	-	-
Nev (250-1000 µm)	4.61	7.1	0.28	0.06	0.78	0.17	-	-	-	-	-	-	-
Nev (250-1000 µm) CI	9.74	7.3	0.15	0.02	0.35	0.04	-	-	-	-	-	-	-

^a NaOH tutulması/alımı.^b HCl tutulması/alımı.^c Ağırlık olarak. SEM-EDX analizlerinden elde edilmiştir. Üçlü analizlerin ortalamasıdır.^d Ölçülmemiştir.^e CI: Bakır kaplanmış.^f Deteksiyon limitinin altında.

Pomza kaynakları için kodlamalar: Isp: Isparta; Kay: Kayseri; Nev: Nevşehir.

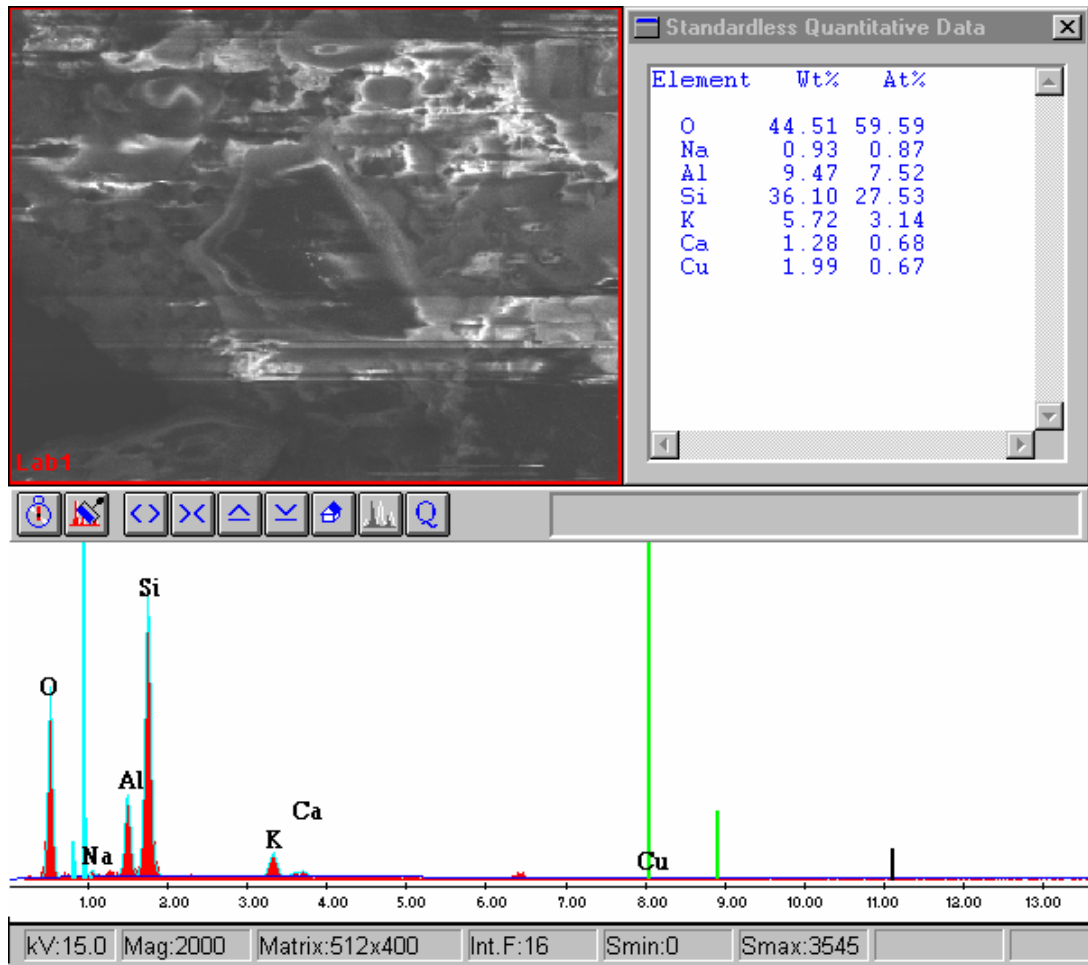
Pomza yüzey alanına bakır kaplama etkisi tutarlı değildir. Isparta pomzasının en küçük partikül boyutu için ($<63 \mu\text{m}$) bakır kaplama ile yüzey alanı önemli ölçüde azalırken, en büyük partikül boyutunda ($250\text{-}1000 \mu\text{m}$) biraz artmıştır (Çizelge 6.2). Bu sonuç, BET analizinde, bakır kaplamanın azot için mümkün adsorpsiyon bölgelerini azalttığını göstermektedir; bununla birlikte, daha büyük ve daha çok gözenek ile en büyük partikül boyutu için bu etki minimumdur. Ayrıca, Kayseri ve Nevşehir pomzaları için tespit edilen farklı eğilimler, bakır kaplamanın yüzey alanlarına olan etkisinin, pomza kaynağına, gözenek yapısına, yüzey kimyasal karakteristiklerine ve kaplamanın yüzey kimyası ile gözenek yapısını nasıl etkilediğine bağlı olduğunu göstermiştir.

Orjinal Isparta pomzası ile yapılan yüzey kimyası analizleri, Isparta pomzasının diğer pomza kaynaklarına göre daha yüksek pH_{PZC} değerlerine sahip olduğunu göstermiştir. Bu durum, Isparta pomzasının düşük silika içeriğine sahip olması ve hem birim kütle (meq/g) hem de birim yüzey alanına (meq/m^2) göre yüksek miktarda toplam yüzey bazik gruplarına sahip olması ile açıklanabilir (Çizelge 6.2). Kayseri ve Nevşehir pomzalarının nötral seviyede pH_{PZC} değerlerine sahip olmaları, bu pomzaların, sulara nötral pH değerlerinde minimum yüzey yüküne sahip olacaklarını göstermektedir. Bakır ile kaplama, toplam yüzey asidik grupları artırarak, bunun sonucu olarak da Isparta pomzasının ($250\text{-}1000 \mu\text{m}$) pH_{PZC} değerini azaltarak yüzeyin daha asidik olmasına sebep olurken, nötral pH_{PZC} değerlerindeki Kayseri ve Nevşehir pomzalarının yüzey kimyasına minimum etki yaptığı görülmüştür. Diğer bir yandan, bakır kaplama, bu iki pomza yüzey alanını da etkilemiştir. Bu yüzden, bu sonuçlar özellikle pomza yüzey kimyaları olmak üzere doğal pomzaların karakteristikleri ile ilgili önemli varyasyonlar olduğunu göstermektedir. Pomzaların yüzey kimyası ve karakterleri, pomzaların destek materyali, adsorbent veya filtrasyon medyası olarak kullanıldıkları durumlarda reaktifliklerini önemli derecede etkileyebilir.

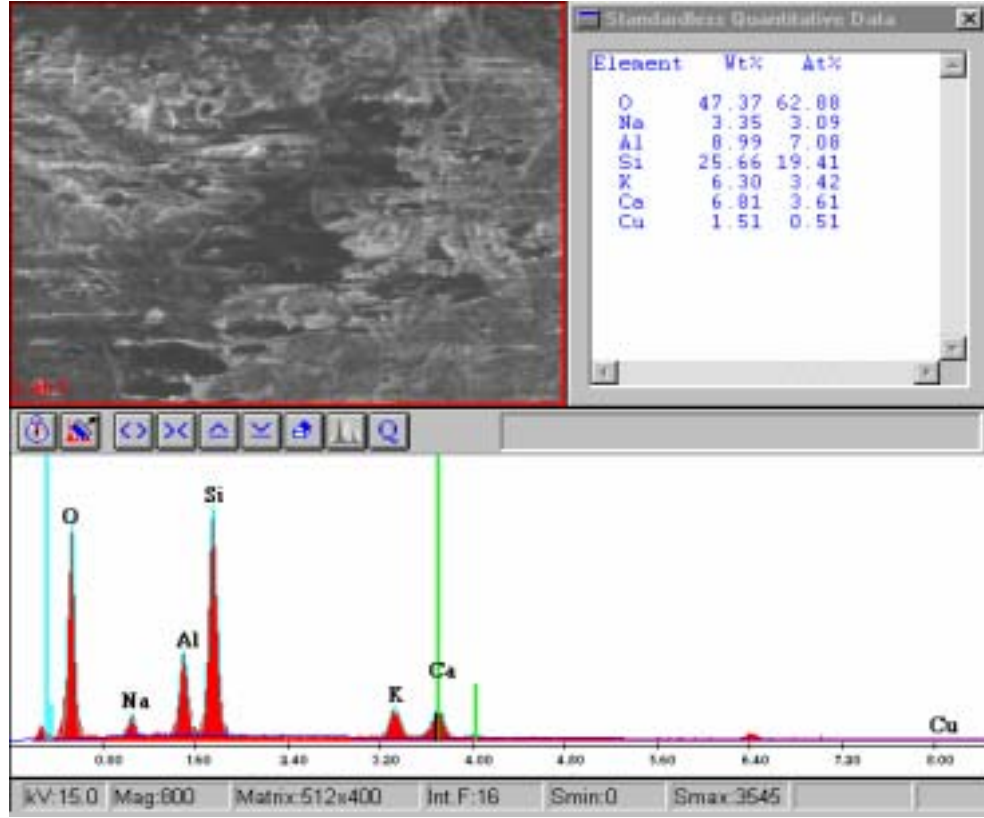
SEM-EDX elemental analizleri, bakır kaplanmış Isparta pomzalarının her iki partikül boyutunda da (<63 and $250\text{-}1000 \mu\text{m}$), pomzaların bakır içeriğinin (yüzde ağırlık olarak) önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Bu durum da başarılı kaplama

işleminin göstergesidir. Kaplama prosesinin bakır muhtevaları açısından etkileri Çizelge 6.2’de gösterilmiştir. Diğer bir yandan, kaplamadan sonra elementlerin toplam kütlesine Cu katılımlarının artması sebebiyle, Si, O, K, Ca ve Al içerikleri azalmıştır. Daha büyük partikül boyutlarında (250-1000 μm), yüzde bakır içeriğinin artması sebebiyle, bakır kaplama daha etkili olmuştur. Bu durum daha fazla ve daha büyük gözenek boyutu içeren bu partikül fraksiyonunun bakıra sorpsiyon süreciyle daha fazla kaplanma şansı vermesi olarak açıklanabilir.

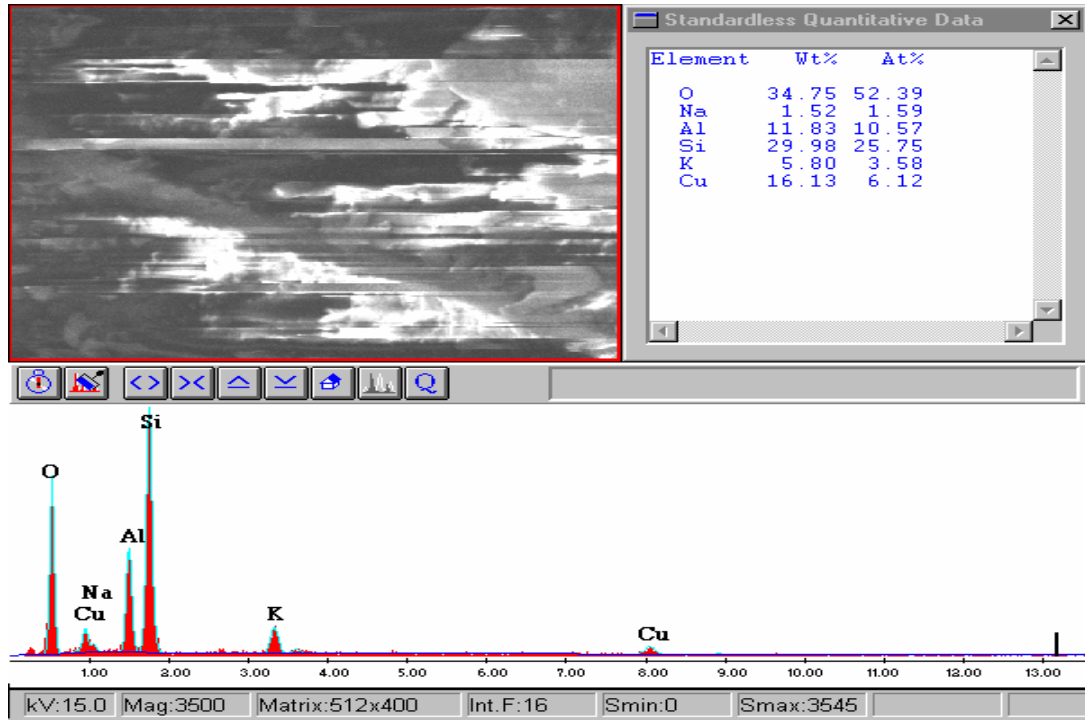
Şekiller 6.9., 6.10., 6.11. ve 6.12. sırasıyla Plsp 1 (<63 μm), Plsp 4 (250-1000 μm), Plsp 1 bakır kaplanmış (<63 μm), Plsp 4 bakır kaplanmış (250-1000 μm) pomzaların SEM-EDX analiz sonuçlarını göstermektedir. Şekil 6.13. orjinal ve bakır kaplanmış Isparta pomzasının SEM fotoğraflarını göstermektedir.



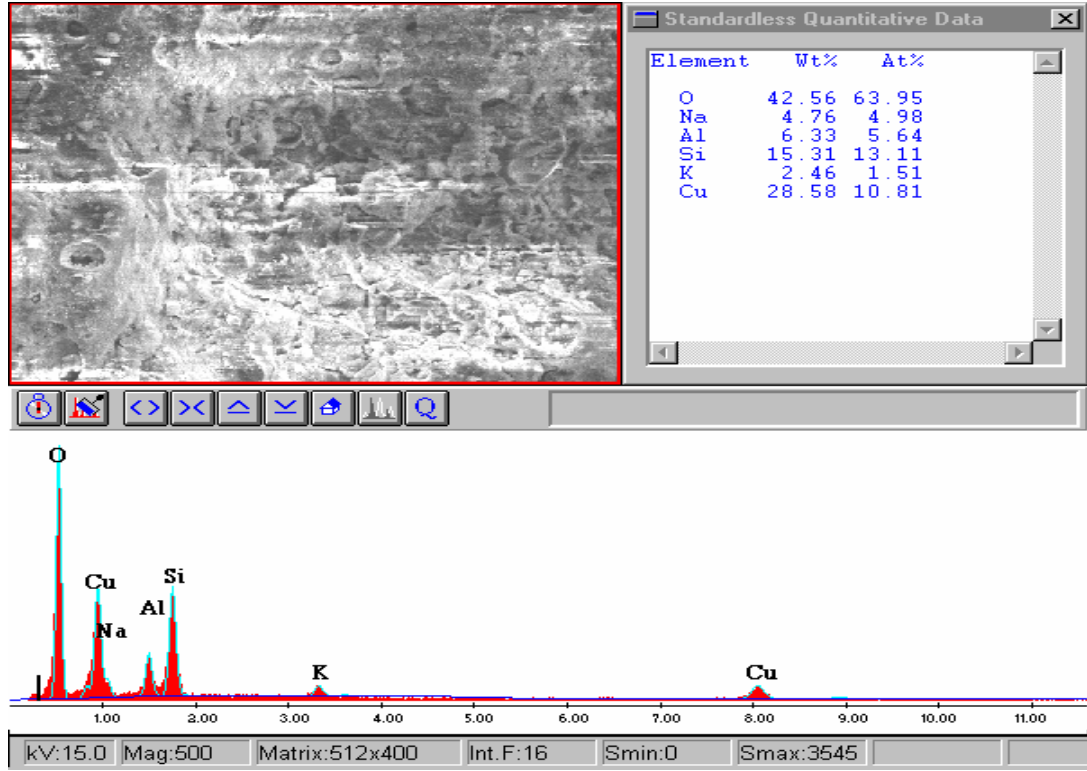
Şekil 6.9. Plsp 1 (<63 μm) pomzası SEM-EDX analiz sonuçları.



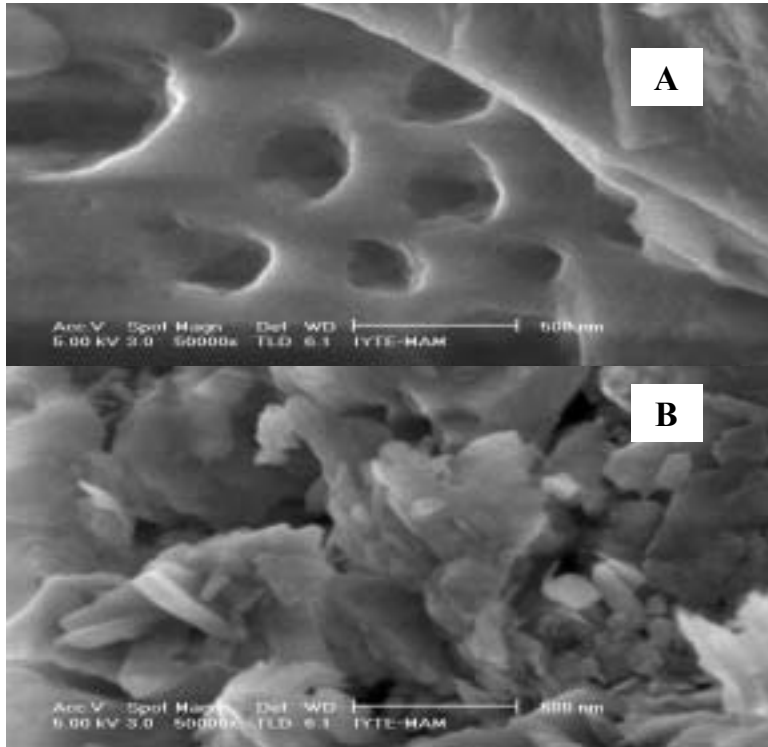
Şekil 6.10. PIsp 4 (250-1000 µm) pomzası SEM-EDX analiz sonuçları



Şekil 6.11. PIsp 1 (<63 µm) bakır kaplı pomza SEM-EDX analiz sonuçları



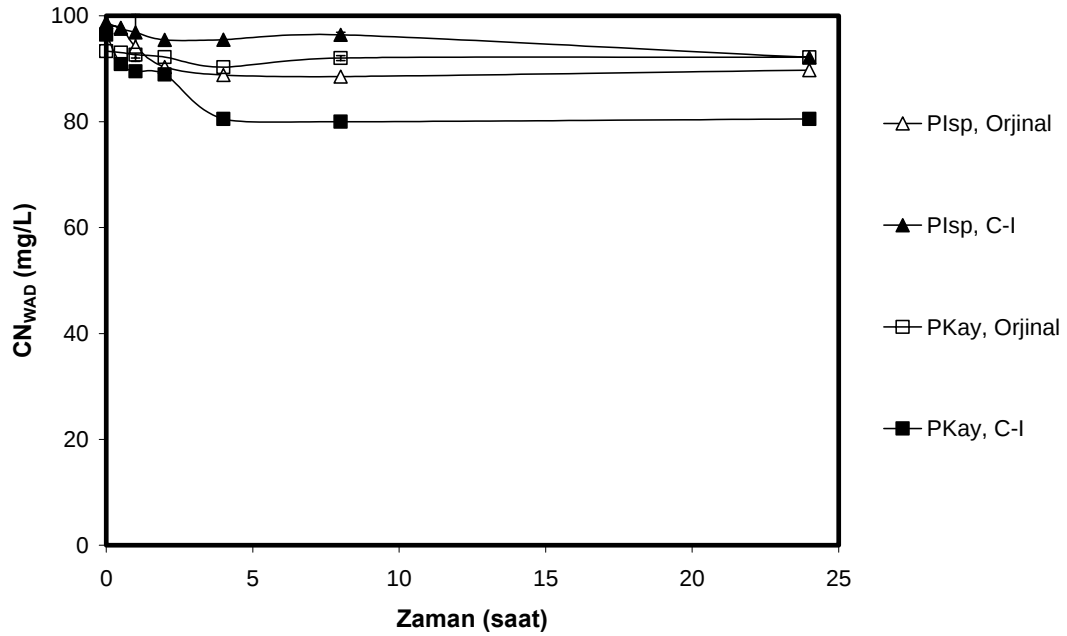
Şekil 6.12. PIsp 4 (250-1000 μm) bakır kaplı pomza SEM-EDX analiz sonuçları.



Şekil 6.13. Orjinal (A) ve bakır kaplanmış (B) Isparta pomzasının SEM fotoğrafları (partikül boyutu: $<63 \mu\text{m}$).

6.2.2. Siyanür Giderimi

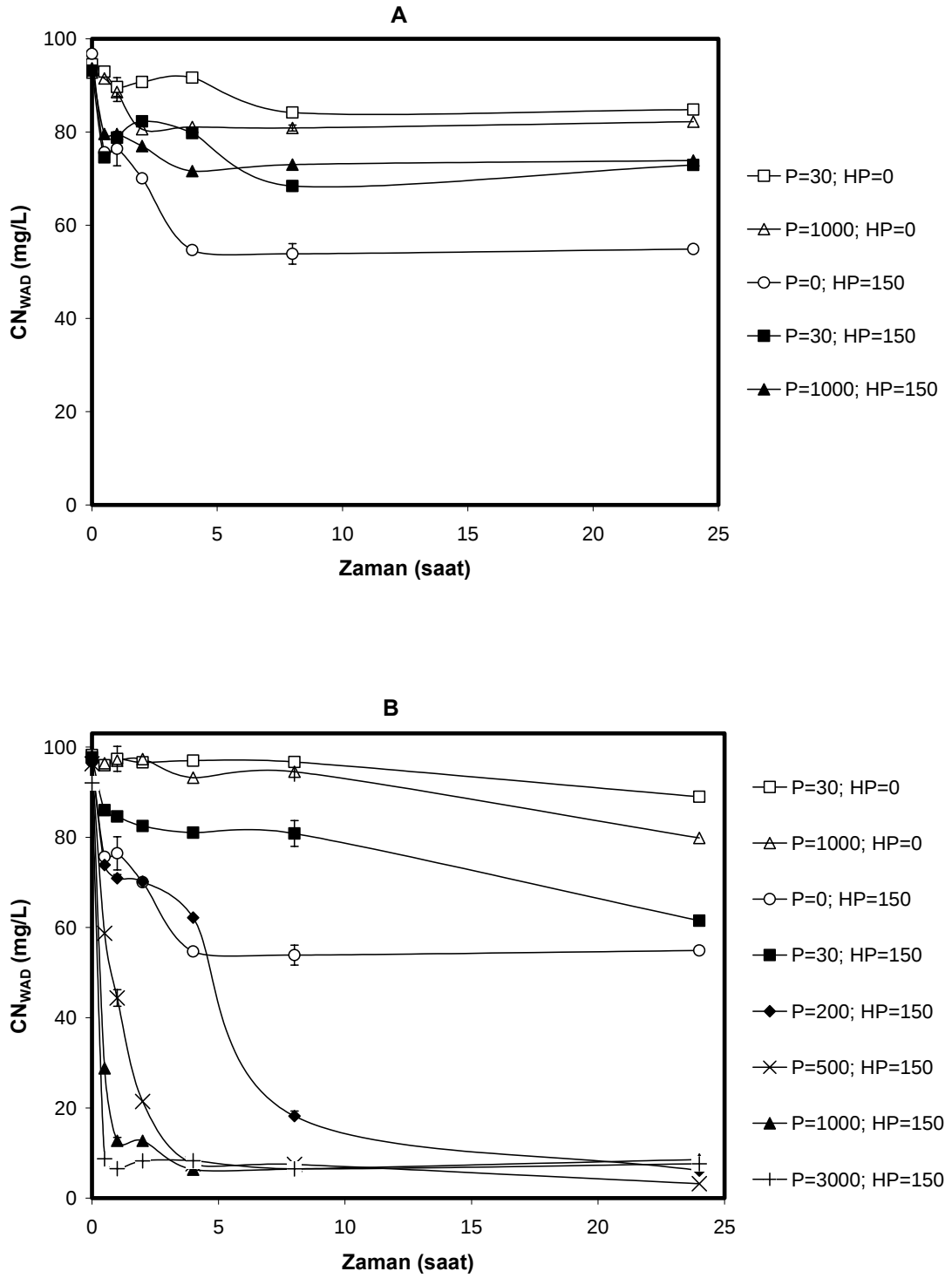
CMBR’de 24 saat reaksiyon süresinden sonra orjinal ve bakır kaplanmış pomzalarda, sadece adsorpsiyon yoluyla (peroksit eklenmeksizin) siyanür giderimi genel olarak %20’den daha düşük değerlerdedir (Şekil 6.14). Şekilde sadece Isparta ve Kayseri pomzalarının 250-1000 µm partikül boyutları gösterilmiş olmasıyla birlikte, diğer pomzalar ile farklı partikül boyutlarında da benzer sonuçlar elde edilmiştir. Kinetik deneylerden elde edilen sonuçlar, doğal pomzaların (orjinal veya bakır kaplanmış) negatif yüklü siyanür iyonlarını sadece adsorpsiyonla etkin olarak gideremediğini göstermektedir. Bu durum muhtemelen pomza yüzeyi ve siyanür iyonları arasındaki uyuşmayan yüzey etkileşimlerinden kaynaklanabilir. Pomzaların pH_{PZC} değerlerine dayanarak, deney pH’ı olan 8’de tüm pomza yüzeylerinin (orjinal Isparta pomzası hariç) baskın olarak negatif yüklü olması gerekmektedir. Baskın negatif yüklü yüzeylerde bekleneneği üzere siyanür adsorbsiyonunu azaltır. Dictor vd.’nin 1997 yılında yaptığı çalışmada sabit yataklı reaktörlerde destek maddesi olarak kullanılan pomza taşının toplam veya serbest siyanürü adsorblamadığı görülmüştür ve bu tez çalışmasıyla tutarlıdır. Bununla birlikte, siyanür biyodegradasyonunda pomza taşı destek malzemesi olarak bakterilerin fiksasyonunu başarı ile sağlamıştır (Dictor vd., 1997). Kinetik deneylere benzer olarak, test edilen pomza dozlarında (30 ile 1000 mg/l aralığında), 24 saat karıştırma sonucu şişe-nokta denge testlerinde de düşük siyanür giderimleri, dolayısıyla da düşük adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiştir. Genel olarak, 4-8 saat adsorpsiyon süresinden sonra giderimin önemsiz olduğu bulunmuştur. Bakır kaplamanın adsorpsiyona olan etkisi incelendiğinde, Kayseri pomzasının tüm partikül boyutlarında siyanür adsorpsiyon hızı ve nihai miktarı biraz artış gösterirken; bakır kaplamadan sonra yüzey asiditesini ve negatif yüzey yükünü arttırması sebebiyle Isparta pomzasının tüm partikül boyutları için adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte, 24 saat adsorpsiyon süresinden sonraki siyanür uzaklaştırma miktarları karşılaştırılabilir değerlerdedir. Bu sonuçlar genel kapsamda, materyal karakterizasyonu çalışmalarındaki bulgularla tutarlı olarak, bakır kaplamanın siyanür adsorpsiyonuna olan etkisinin, pomza kaynağına ve orjinal pomzanın fizikokimyasal karakteristiklerine bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir.



Şekil 6.14. Orjinal ve bakır kaplanmış pomzalarda adsorpsiyon ile siyanür giderimi. Partikül boyutu: 250-1000 μm ; pomza dozu: 1000 mg/l; peroksit dozu yok; pH: 8; T: 20 °C. C-I: bakır kaplanmış. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.

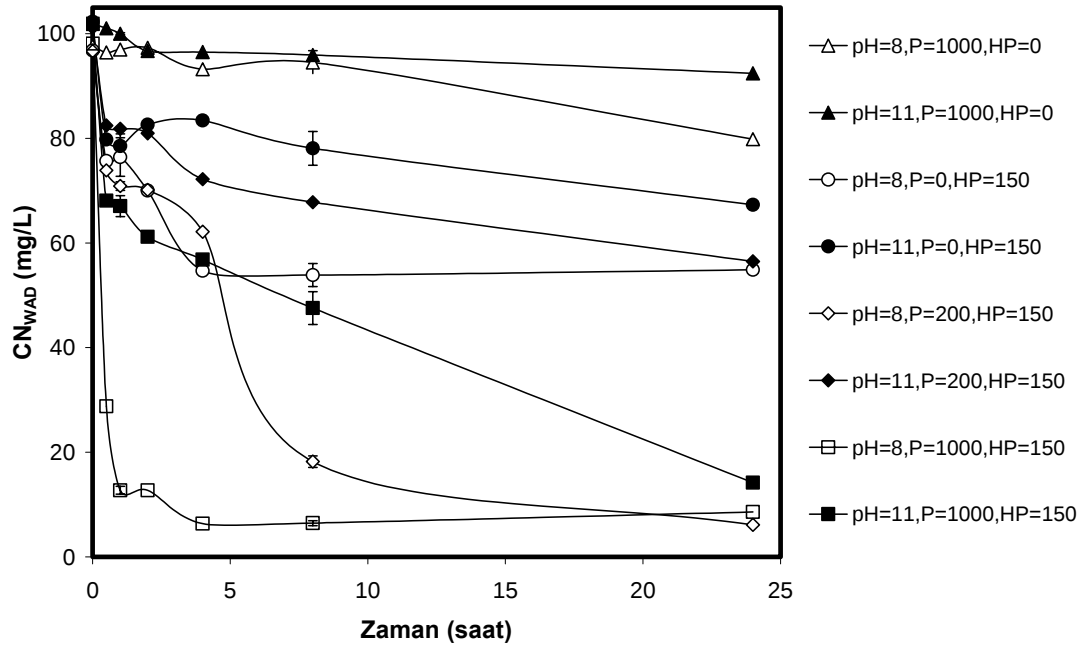
Şekil 6.15A orjinal pomzalar ve/veya hidrojen peroksit ile adsorpsiyon ve/veya oksidasyon sonucu siyanür giderimini göstermektedir. Şekil 6.14’de belirtilen değerlere benzer olarak, 30 veya 1000 mg/l pomza dozları ile adsorpsiyon sonucunda, siyanür gideriminin sadece %15 civarında olduğu görülmüştür. 150 mg/l peroksit ile oksidasyon sonucu %43 civarında (97 mg/l CN_{WAD} değeri 55 mg/l’ye düşürülmüştür) serbest siyanür giderimi olmuştur. Bu sonuçlar, altın madenciliğinde düşük katı içeriğine sahip atıksularda ve atık çamurlarda yapılan deneylerde gözlenen değerlerle tutarlılık göstermektedir (Knorre ve Griffiths, 1984; Botz, 2001; Mudder vd., 2001; Kitis vd., 2004). Peroksit ve orjinal pomzanın beraber eklenmesinin de siyanür giderimine etkisiz olduğu görülmüştür. Bu durumdaki giderimin, sadece peroksitin kullanıldığı durumdaki giderimden bile düşük olması, orjinal pomza yüzeyinin peroksiti ekstra olarak bozundurduğunu göstermektedir.

Orjinal pomzalarla karşılaştırıldığında, bakır kaplamanın salt adsorpsiyonla siyanür giderimini artırmadığı görülmüştür (Şekil 6.15A,B). Bununla birlikte, değişik partikül boyutlarında test edilen her üç doğal pomza için, bakır kaplanmış pomzaların ve peroksitin birlikte kullanılması ile siyanür giderimi önemli ölçüde artmıştır. Sabit peroksit dozunda, artan bakır kaplanmış pomza dozları ile siyanür giderim hızı ve nihai miktarı ciddi olarak artmıştır (Şekil 6.15B). Siyanür giderimi, pomza dozu ≥ 500 mg/l ve peroksit dozu 150 mg/l olduğu durumda %90'lara ulaşmış, 4-8 saat reaksiyon süresi sonrasında CN_{WAD} değeri 5 mg/l'nin altına düşmüştür. Kinetik deneyler pomza dozunun 500 mg/l'den büyük olduğu durumlarda, 2-4 saat reaksiyon süresinin nihai siyanür giderim değerlerine ulaşmak için yeterli olduğunu göstermiştir. Tüm bu sonuçlar, heterojen destek malzemesi olarak kullanılan doğal pomza partiküllerinin bakırla kaplanması sonucu, peroksit oksidasyonu ile siyanür degradasyonunu önemli ölçüde katalize ettiği ve aynı zamanda da nihai giderim miktarlarını artırdığını göstermektedir. Altın madenciliği atıksularında çözünür bakır katalizörü oksidasyon tabanlı siyanür giderim proseslerinde hem kinetiği hem de nihai giderim miktarını arttırmaktadır. Bakır atıksuya haricen dozlanabileceği gibi cevher karakteristiğine bağlı olarak atıksuda zaten mevcut olabilir (Botz, 2001; Mudder vd., 2001; Kitis vd., 2004). Bununla birlikte, atıksuya diğer bir kirletici olarak çözünür bakır eklenmesi, metal uzaklaştırma ile ilgili yeni problemler çıkartabilir. Bu sebeple, bu tez çalışmasında ilk kez test edilen ve uygulanan, hafif, ucuz, kolaylıkla bulunabilen, doğal ve gözenekli destek malzemelerin (örneğin pomzaların) bakırla kaplanarak tam karışım/askıda veya sabit-yatak reaktör konfigürasyonlarında uygulanması ile bahsedilen bu tür problemler en aza indirgenebilir.



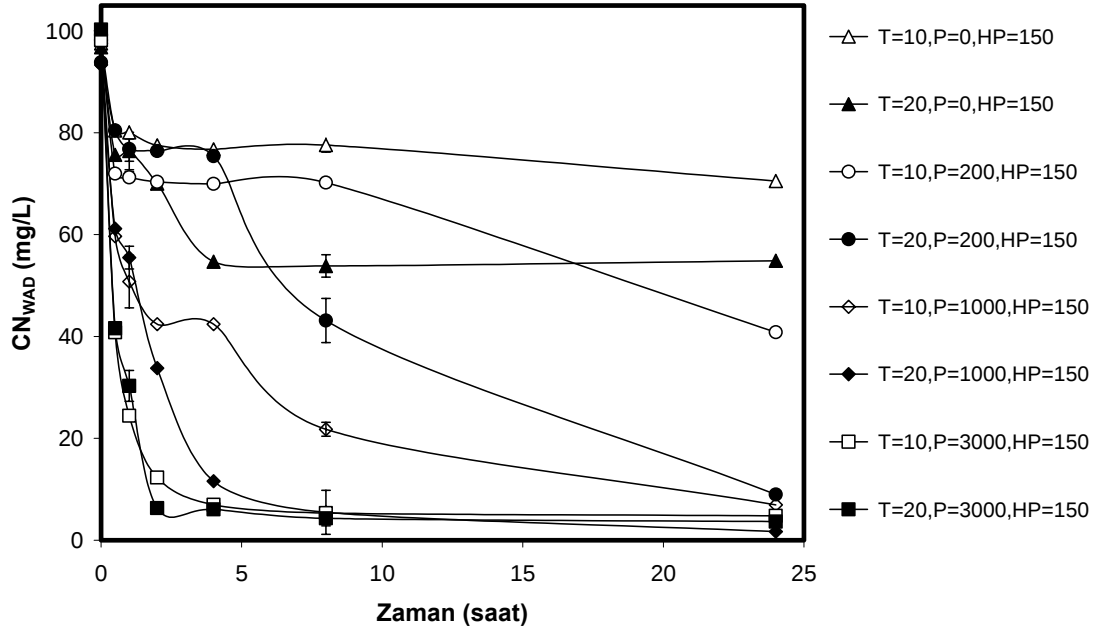
Şekil 6.15. Adsorpsiyon ve/veya katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile orjinal (A) ve bakır kaplanmış pomzalar (B) ile siyanür giderimi. Partikül boyutu: $<63 \mu\text{m}$ (Isparta); pH: 8; T: 20°C . HP: hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/l'dir. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.

Bakır kaplanmış pomza ve peroksit ile solüsyon pH'sının siyanür giderimine olan etkisi Şekil 6.16'da gösterilmiştir. Sadece pomza veya peroksit kullanımı, ya da her ikisinin birlikte kullanımı gibi tüm durumlarda, siyanür giderim kinetiği ve nihai giderim miktarı, pH 11 ile karşılaştırıldığında pH 8'de daha yüksektir. Bu sonuç pomzaların pH_{PZC} değerlerine göre, salt adsorpsiyon mekanizması için beklenen bir durumdur. Çünkü pomza yüzeyleri pH 11'de pH 8'e göre daha negatif yüklüdür, dolayısıyla negatif yüklü siyanür iyonlarının adsorpsiyonu olumsuz etkilenir. Benzer olarak, hiçbir katalizör kullanmadan sadece peroksit kullanımı ile siyanür oksidasyonunun düşük pH değerlerinde (8-9 gibi), daha etkili olduğu görülmüştür ve daha önceki çalışmamızdaki bulgularla tutarlıdır (Kitis vd., 2004). Bunun nedeni yüksek pH değerlerinde (alkali şartlar) peroksitin daha fazla bozunması olarak açıklanabilir. Peroksit ve pomzanın birlikte eklendiği durumlarda da, pH 11'de siyanür giderim kinetiği ve nihai miktarı daha düşük bulunmuştur. Bu bulgunun açıklaması olarak; yukarıda bahsedilen iki etmenin (yüksek pH'larda pomza yüzeyinin daha negatif olması ve peroksitin daha fazla bozunması) birleşik etkisi verilebilir. Daha fazla negatif yüklü pomza yüzeyi, siyanür iyonunun yüzeye yaklaşp tutunmasını, dolayısıyla da yüzey üzerinde peroksitle katalitik oksidasyonunu engeller. Bununla birlikte, oksidasyon tabanlı çoğu siyanür arıtma teknolojilerinin HCN gazı oluşumunu minimuma indirmek için pH 10.5-11 değerlerinde çalıştırıldığı da hatırlanmalıdır.



Şekil 6.16. Bakır kaplanmış pomza ve/veya peroksit ile solüsyon pH değerinin siyanür giderimine etkisi. Partikül boyutu: <63 μm (Isparta); T: 20 °C. P: pomza. HP: hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/l'dir. Hata barları istatistikî %95 güven sınırlarını göstermektedir.

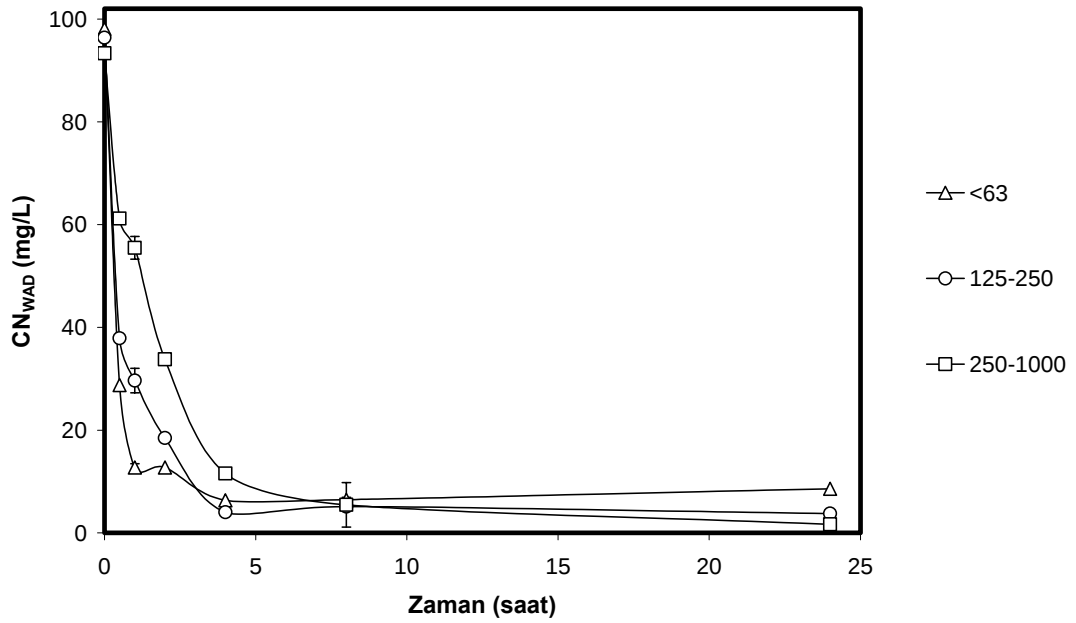
Şekil 6.17. bakır kaplanmış pomza ve peroksit ile sıcaklığın siyanür giderimine olan etkisini göstermektedir. Birçok oksidasyon reaksiyonunda olduğu gibi, 20 °C'deki siyanür giderim kinetiği 10 °C'dekinden daha hızlı olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık yükselmesinin oksidasyon üzerine olumlu etkisi olmakla beraber, bu etki sabit peroksit dozunda artan pomza dozlarıyla azalmaktadır. Örneğin, 3000 mg/l pomza dozunda, esasen sıcaklığın bir etkisi bulunmamaktadır. Aşırı miktarda katalizör eklenmesinin, düşük sıcaklıklardaki kinetiği azaltıcı olumsuz etkileri ortadan kaldırmış olduğu görülmektedir.



Şekil 6.17. Bakır kaplanmış pomza ve/veya peroksit ile sıcaklığın siyanür giderimine etkisi. Partikül boyutu: 250-1000 μm (Isparta); pH: 8. P: pomza. HP: hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/l'dir. Hata barları istatistiksel %95 güven sınırlarını göstermektedir.

Isparta pomzasının bakır kaplanmış partikül boyutlarının siyanür giderimine etkisi Şekil 6.18'de gösterilmiştir. Diğer pomza türleri, değişken pomza ve peroksit dozları ve pH 11'de yapılan deneylerde de benzer eğriler gözlenmiştir. 8-24 saat oksidasyon süresinden sonra nihai olarak elde edilen siyanür giderimleri karşılaştırılabilmesine rağmen, diğer değişkenler sabit kaldığında partikül boyutlarının küçülmesiyle, başlangıç bozunma hızı artmaktadır. En küçük partikül boyutundaki ($<63 \mu\text{m}$) başlangıç bozunma hızının (0-2 saat), en büyük partikül boyutuna (250-1000 μm) göre 1.35 kat fazla olduğu görülmüştür. Bakır kaplanmış Isparta pomzasının farklı partikül boyutlarındaki yüzey kimyalarının benzer olmasından dolayı, bu trend yalnızca spesifik yüzeyi alanı ile açıklanabilir. Spesifik yüzeyi alanlarının partikül boyutlarıyla ters orantılı olduğu önceden bahsedildiği gibi tespit edilmiştir. Bakırla kaplanmış yüzey alanının artmasıyla, heterojen, katalitik yüzey siyanür oksidasyon kinetiği artmaktadır. Ayrıca, daha küçük partikül boyutlarında iç gözeneklere difüzyon yoluyla siyanürün kütle taşınımının daha hızlı olması beklenebilir ki böyle bir durum aktif karbon gibi bir çok adsorbent için geçerlidir. Bununla birlikte, sabit

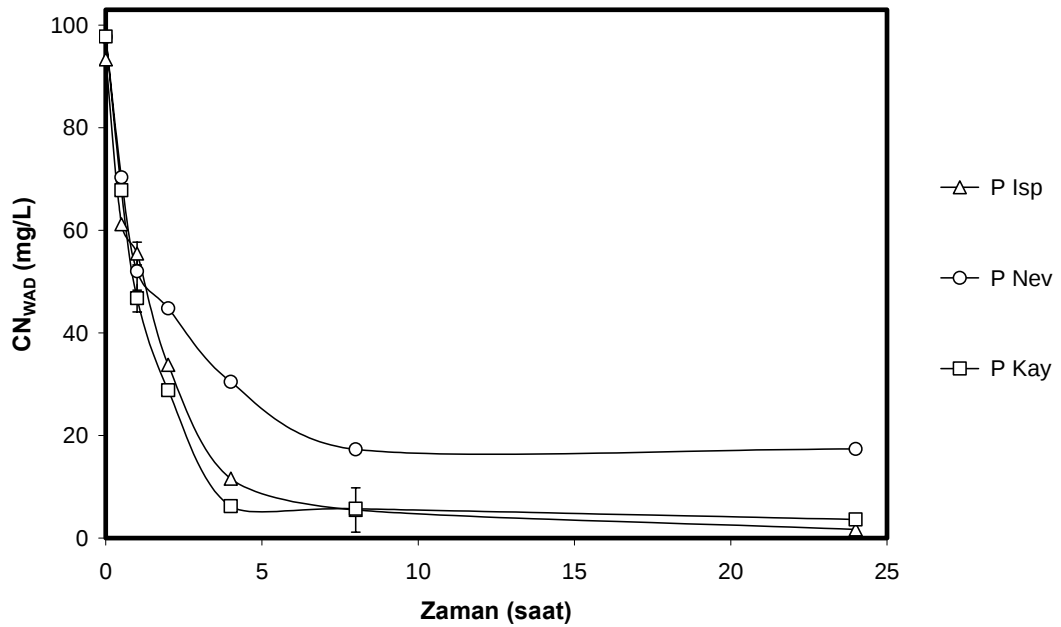
yataklı veya askıda tam karışımli reaktör sistemleri gibi arıtma proseslerinde kullanılması durumunda, küçük partikül boyutlu pomzalar, daha fazla hidrolik kayıplara sebep olması veya sedimentasyon yoluyla katıların ayrılmasında zorluklar çıkarması gibi nedenlerle makul bir seçim olmayabilir.



Şekil 6.18. Peroksit ve bakır kaplanmış farklı pomza partikül boyutlarının siyanür giderimine etkisi. Kaynak: Isparta pomzası. pH: 8. T: 20 °C. Pomza dozu: 1000 mg/l. Peroksit dozu: 150 mg/l. Partikül boyutları µm'dir. Hata barları istatistiki %95 güven sınırlarını göstermektedir.

Şekil 6.19'da diğer tüm değişkenlerin sabit olduğu durumlarda, orjinal pomza kaynaklarının siyanür giderimine etkileri gösterilmiştir. Yukarıdaki tartışmalarda spesifik yüzey alanlarının kinetik üzerine olumlu etkileri olduğu göz önüne alınırsa, bakır kaplanmış Nevşehir pomzasının en büyük yüzey alanı (Çizelge 6.2) ile en hızlı kinetiği göstermesi beklenebilir. Ancak, diğer iki pomza kaynağı için sonuçlar karşılaştırılabilirken; ters bir trendle, Nevşehir pomzasında en düşük siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarı gözlenmiştir. Ayrıca, çalışılan bakır kaplanmış pomza türlerinde (250-1000 µm) yüzey fonksiyonel gruplarının toplam miktarları ve pH_{PZC} değerleri önemli derecede farklılık göstermemektedir. Tüm bu sonuçlar göstermektedir ki, benzer yüzey kimyasına sahip sabit bir pomza kaynağının farklı

partikül fraksiyonlarında bakır kaplanmış spesifik yüzey alanı siyanür giderimini etkileyen ana faktör olsa da, farklı pomza kaynakları için yüzey kimyası türü de (spesifik fonksiyonel grup gibi) çok önemli bir faktördür. Bu tür spesifik fonksiyonel yüzey grupların tam olarak karakterizasyonu bu çalışmada ölçülen pH_{PZC} , toplam yüzey asidik ve bazik grupları gibi genel parametrelerle elde edilemeyebilir. Daha detaylı pomza yüzey karakterizasyonu için daha kompleks analitik tekniklerin uygulanması gerekmektedir. Bu çalışmalar bu tezin devamı olarak yapılacaktır.



Şekil 6.19. Bakır kaplanmış pomza ve peroksit ile pomza çeşitlerinin siyanür giderimine etkisi. Partikül boyutu: 250-1000 μm . pH: 8. T: 20 $^{\circ}C$. Pomza dozu: 1000 mg/l. Peroksit dozu: 150 mg/l.

Tam karışımlı kesikli reaktör deneyleri boyunca bakır kaplanmış pomzaların stabilitesi incelendiğinde, en büyük pomza (3000 mg/l) ve peroksit (150 mg/l) dozlarında, 48-72 saat gibi uzun karıştırma süreleri sonunda solüsyona salınan bakır konsantrasyonunun genel olarak 4-7 mg/l seviyelerinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Kaplama metotlarının geliştirilmesi veya iyileştirilmesi ile suya bakır salınımları en az düzeye indirilebilir. Bu bağlamda laboratuvar grubumuzda çalışmalar devam etmektedir. Öte yandan, bu çalışmada belirtilmiş olan solüsyona salınan bakır miktarlarının, hidrojen peroksit veya SO_2 /hava gibi konvansiyonel

siyanür oksidasyon proseslerinde atık çamurlara veya solüsyonlara dozlanan bakır miktarlarından çok daha düşük olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

7. TARTIŞMA VE SONUÇ

7.1. Birinci Aşama Deneyler

Tezin birinci aşamasının ana amacı, düşük sülfür ve ağır metal içeren altın madenciliği atık çamurundan hidrojen peroksit ile siyanür giderim etkinliğinin ve oksidasyon kinetiğinin tespit edilmesidir. Bu aşamada, CN_{WAD} giderim hızı ve nihai giderim miktarına, katalizör (Cu) ve hidrojen peroksit dozları, sıcaklık ve pH etkileri araştırılmıştır. Cu katalizörü eklenmesi veya eklenmemesi gibi her iki durumda da genel olarak artan peroksit dozuyla CN_{WAD} giderim hızı ve nihai miktarının da arttığı görülmüştür. Katalizör eklenmesi sadece siyanür giderim hızını arttırmakla kalmamış, aynı zamanda CN_{WAD} değerini madencilik işletmelerindeki tipik deşarj standart değeri olan 1 mg/l'ye düşürmek için gereken peroksit dozunu önemli ölçüde azaltmıştır. Bununla birlikte, atıksulardaki artan bakır konsantrasyonunun metal uzaklaştırma ile ilgili problemleri de beraberinde getirebileceği göz önünde bulundurulmalıdır. Daha küçük peroksit dozlarında (<150 mg/l gibi) katalizör eklenmesi, giderime daha çok olumlu katkı yapmaktadır. Cu katalizörü eklenmesi veya eklenmemesi durumunda da, hidrojen peroksit ile CN_{WAD} giderimine 10 ve 30 °C arasındaki çamur sıcaklıklarının bir etkisi gözlenmemiştir. Bu gözlem, proses atıksu sıcaklıkları mevsimsel veya günlük olarak varyasyonlar gösteren ve peroksit kullanan işletmeler için önemli bir bulgudur. Siyanür giderimine çamur pH değerinin etkisi Cu katalizörünün dozajlarına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Bu etki atık çamurlarından peroksit ile siyanür giderimi uygulamalarında göz önünde bulundurulmalıdır.

30 mg/l Cu katalizörü eklenmesiyle, başlangıç siyanür giderim hızı 1.2 ile 3 kat arasında artmıştır. Optimum peroksit ve bakır konsantrasyonlarında (100 ve 300 mg/l peroksit, sırasıyla 30 mg/l Cu katalizörü varlığında ve Cu katalizörü olmaksızın, $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de) CN_{WAD} konsantrasyonunu 1 mg/l civarına düşürmek için 1-2 saat reaksiyon süresi gerekmektedir. Ayrıca, çoğu durumlarda, 2-4 saat reaksiyon süresinden sonra CN_{WAD} giderimi az olmaktadır. Siyanür giderimi boyunca, kütle dengesi hesaplamalarıyla desteklendiği üzere, nitrat ilk olarak yan ürün olarak

oluşmuş ve sonra muhtemelen diğer bazı uçucu azot içeren türlere dönüşmüştür. Bu gözlem literatürle tutarlıdır.

Katalizör eklenmediği durumlarda, 300 mg/l gibi yüksek bir peroksit dozu ile 4 saat reaksiyon süresi sonunda CN_{WAD} değerlerini 1 mg/l'nin altına düşürmek mümkün olmuştur. Bununla birlikte, CN_{WAD} konsantrasyonunu aynı değere düşürmek için, 30 mg/l katalizör ile 2 saat reaksiyon süresinde 100 mg/l peroksit dozu yeterli olmuştur. CN_{WAD} konsantrasyonunu (20 °C'de) 1 mg/l'ye düşüren dozlar dikkate alındığında, birim CN_{WAD} oksitlenmesi için gereken birim hidrojen peroksit dozları, Cu katalizörü olması (30 mg/l) veya olmaması durumunda sırasıyla 1.7 ve 5 g H_2O_2 /g CN_{WAD} olarak bulunmuştur. Ovacık madeni cevherlerinin düşük sülfür ve metal içeriğine sahip olması dolayısıyla metal bağlı siyanürler için muhtemelen daha düşük peroksit dozu gerekmesi sonucu, bu tez çalışmasında birim CN_{WAD} oksidasyonu için gerekli birim peroksit dozları literatürden daha düşük bulunmuştur. Bu sonuçlar, katalizör olması veya olmaması gibi her iki durumda da atık çamurlarından siyanür uzaklaştırma ile ilgili olarak gereken peroksit miktarının maden cevherlerinin karakteristiklerine göre değişiklik gösterebileceğini ve her özel durum ve cevher için verimliliğin spesifik proje bazında ayrı ayrı değerlendirilmesi gerektiğini göstermektedir.

7.2. İkinci Aşama Deneyler

Tezin ikinci aşamasının ana amacı, heterojen katalizör olarak bakır kaplanmış pomza ve hidrojen peroksit kullanarak serbest siyanürün oksidatif gideriminin araştırılmasıdır. Test edilen doğal pomza numuneleri ve bunların farklı partikül boyutları fizikokimyasal karakteristiklerine (yüzey alanı, elemental içerik, porozite, yüzey kimyası) göre çeşitlilik göstermektedirler. Bu çeşitlilikler de pomza destek malzemesi, adsorbent veya filtrasyon medyası olarak kullanıldığında pomzanın reaktivliğini önemli ölçüde etkileyebilir. Başarılı bir kaplama prosesinin göstergesi olarak kaplama sonrası pomzaların bakır içeriği önemli ölçüde artmıştır. Bununla birlikte, bakır kaplamanın yüzey alanına olan etkisi pomza kaynağına, gözenek yapısına ve yüzey kimya karakteristiklerine bağlı olabilmektedir. Kinetik ve denge

(şişe-nokta) adsorpsiyon deneylerinde, orijinal veya bakır kaplanmış pomzaların negatif yüklü siyanür iyonları için pH 8 ve 11’de etkili adsorbent olmadıkları tespit edilmiştir. Bunun sebebi, uyumsuz yüzey etkileşimleri olabilir. Test edilen pomzaların çoğunun (pH_{PZC} değerlerine göre) yüzeylerinin pH 7-8’den daha büyük değerlerde baskın olarak negatif yüklü olması beklenmektedir. Dolayısıyla, negatif yüklü siyanür iyonlarıyla uyumsuz elektrostatik ilişkiler sonucu adsorpsiyon etkisiz olmaktadır. Bununla birlikte, diğer birçok adsorbentle karşılaştırıldığında pomzaların adsorpsiyon kinetiklerinin hızlı (dengeye ulaşma 4-8 saat içinde) olduğu tespit edilmiştir.

Peroksit ve orijinal pomzanın birlikte eklenmesinin de siyanür giderimine olumlu bir etkisi olmamıştır. Bununla birlikte, test edilen her üç doğal pomza ve tüm partikül fraksiyonları için, bakır kaplanmış pomzaların ve peroksitin birlikte dozlanmasıyla, siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarı önemli ölçüde artmıştır. Sabit peroksit dozunda, pomza dozunun artmasıyla siyanür giderim kinetiği ve miktarı da artış göstermiştir. Bu bulgu, doğal pomza partiküllerinin bakır kaplanarak kullanılması durumunda, suda heterojen bir katalizör görevi görüp, peroksitle birlikte siyanür bozunma hızını ve nihai giderim miktarını önemli ölçüde arttırdığını göstermektedir.

Pomza numunelerinin spesifik yüzey alanlarının, artan partikül boyutuyla azaldığı bulunmuştur. Bakır kaplanmış mevcut yüzey alanlarının artmasıyla da siyanürün heterojen katalitik yüzey oksidasyon kinetiği de artmıştır. Benzer yüzey kimyalarına sahip tek bir pomza türünün farklı partikül fraksiyonlarında, bakır kaplanmış spesifik yüzey alanı siyanür giderim hızı ve nihai miktarını etkileyen ana faktör olsa da, farklı pomza türleri için yüzey kimyasının da (spesifik fonksiyonel grup gibi) çok önemli bir faktör olduğu bulunmuştur.

pH 8 ile karşılaştırıldığında, pH 11’de daha düşük hızda ve miktarda siyanür giderimi gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak alkali durumlarda daha fazla peroksit tüketimi ve daha negatif yüklü pomza yüzeylerinin (dolayısıyla yüzey oksidasyonu için siyanür iyonları yüzeye yaklaşamaz) oluşması gösterilebilir. Birçok oksidasyon reaksiyonu kinetikleriyle tutarlı olarak, başlangıç siyanür giderim hızı ve nihai giderim

miktarının 20 °C sıcaklıkta, 10 °C'ye göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Karıştırma boyunca pomzalardan solüsyona salınan bakır miktarı, konvansiyonel siyanür oksidasyonu teknolojilerindeki çamurlara ve solüsyonlara dozlanan miktarlardan çok daha düşüktür.

Çözünmüş bakır katalizörü, hidrojen peroksit veya SO₂/hava oksidasyonu ile siyanür degradasyonunu hızlandırmak için çeşitli arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, katalizör olarak atıksuya çözünür bakır eklenmesi, metal uzaklaştırma ile ilgili yeni problemlere sebep olabilir. Bu sebeple, bu tez çalışmasında ilk kez test edilen ve uygulanan, hafif, ucuz, kolaylıkla bulunabilen, doğal ve gözenekli destek malzemelerin (örneğin pomzaların) bakırla kaplanarak tam karışımli/askıda veya sabit-yatak reaktör konfigürasyonlarında uygulanması ile bahsedilen bu tür problemler en aza indirgenebilir.

8. KAYNAKLAR

- Adams, D.J., Komen, J.V., Pickett, T.M., 2001. Biological cyanide degradation. In: Young, C.(Ed.), *Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects*, The Metal Society, United States., 203–213.
- Akbal, F.O., Akdemir, N. and Onar, A.N., 2000. FT-IR spectroscopic detection of pesticide after sorption onto modified pumice. *Talanta* 53, 131-135.
- Akcil, A., 2002. First application of cyanidation process in Turkish gold mining and its environmental impacts. *Minerals Engineering* 15., 695-699.
- Akcil, A., 2003a. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances* 21, 501-511.
- Akcil, A., 2003b. Turkish gold mining and monitoring in Ovacik gold-silver mine, Tailings and Mine Waste'03. Swets & Zeitlinger, Lisse, pp. 37-40.
- Akcil, A., Mudder, T., 2003. Microbial destruction of cyanide wastes in gold mining: Process review. *Biotechnology Letters* 25, 445–450.
- Akcil, A., Karahan, A.G., Ciftci, H., Sagdic, O., 2003. Biological treatment of cyanide by natural isolated bacteria (*Pseudomonas* sp.). *Minerals Engineering* 16, 643-649.
- APHA, 1995. *Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Eaton, A.D, Clesceri, L.S, Greenberg, A.E., 4-87.
- Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmesano, L., Lopez-Munoz, M.J., 1997. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of Catalysis*., 166, 272-283.
- Augugliaro, V., Galvez, J.B., Vazquez, J.C., Lopez, E.G., Loddo, V., Munoz, M.J., Rodriguez, S.M., Marci, G., Palmisano, L., Schiavello, M., Ruiz, J.S., 1999. Photocatalytic oxidation of cyanide in aqueous TiO₂ suspensions irradiated by sunlight in mild and strong oxidant conditions. *Catalysis Today*., 54, 245-253.
- Balaguer, M.D., Vicent, M.T. and Paris, J.M., 1997. A comparison of different support materials in anaerobic fluidized bed reactors for the treatment of vinasse. *Environmental Tech.*, 18(5), 539-544.
- Barclay, M., Hart, A., Knowles, C.J., Meeussen, J.C.L., Tett, V.A., 1998. Biodegradation of metal cyanides by mixed and pure cultures of fungi. *Enzyme and Microbial Technology*, 22, 223–231.

- Bassari, A., Akyuz, T. and Kurtcebe, T., 1996. The removal of Th, Cs and Sr ions from solution using granulated pumice stone. *J. of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 26(1-3), 83-88.
- Blanc, P., Hogan, M., Nmallin, K., Hryhorczuk, D., Hessi, S., Bernard, B., 1985. Cyanide Intoxication Among Silver-Reclaiming Workers. *Journal of American Medikal Association*, 367-371.
- Botz, M.M., Stevenson, J.A., Wilder, A.L., Richins, R.T., Mudder, T.I., Burdett, B., 1995. Cyanide recovery and destruction. *Engineering & Mining Journal*, 44-47.
- Botz, M.M., Mudder, T.I., 2000. Modeling of natural cyanide attenuation in tailings. *Minerals and Metallurgical Processing*, 228-233.
- Botz, M.M., 2001. Cyanide treatment methods. In: Mudder TI, editor. *The Cyanide Guide, A Special Edition of the Mining Environmental Management* 9, 28-30.
- Botz, M.M., Mudder, T.I., 2002. Treatment of solutions and slurries for cyanide removal. In: Miular A, Halbe D, and Barratt D, eds. *Chapter D-L of Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control*, 2, the Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colorado, United States, 474p.
- Brito, A., Garcia, F., Alvarez, C., Arvelo, R., Fierro, J.L.G., and Diaz, C., 2004. High surface area support/catalyst derived from natural pumice. Study of pretreatment variables. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43(7), 1659-1664.
- Burgaz, S., 1997. Kimyasal Bileşiklerin Toksikolojik Risk Değerlendirmesi. *Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımı. 2. Ulusal Toksikoloji Kongresi.* 7-35, Ankara.
- Canbazoglu, M., 1997. Altın Madenciliğinde Siyanür Arıtma Teknikleri ve Atık Barajlarının Çevreye Kazandırılması. *Madencilik ve Çevre Toplantısı.* 37-62, Adana.
- Castrantas, H.M., Kachic, V., McKenzie, C., 1988. Cyanide detoxification of a gold mining tailings pond with hydrogen peroxide, *Proceedings Randol Gold Forum*, Scottsdale, Arizona.
- Castrantas, H.M., Fagan, M.R., 1992. Detoxification of aqueous cyanide solutions, *U.S. Patent* 5, 137, 642.
- Castrantas, H.M., Manganaro, J.L., Mikida, R.J. and Carmichael, J., 1995a. Caro's Acid the Low Cost Oxidant for CN- Detoxification Attains Commercial Status. *Proceedings of the SME Annual Meeting*, Denver, Colorado.

- Castrantas, H.M., Manganaro, J.L., Rautiola, C.W. and Carmichael, J., 1995b. Treatment of Cyanides in Effluents with Caro's Acid. U.S. Patent 5,397,482.
- Deganello, F., Liotta, L.F., Macaluso, A., Venezia, A.M., and Deganello, G., 2000. Catalytic reduction of nitrates and nitrites in water solution on pumice supported Pd-Cu catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 24, 265-273.
- Dictor, M.C., Battaglia-Brunet, F., Morin, D., Bories, A., and Clarens, M., 1997. Biological treatment of gold ore cyanidation wastewater in fixed bed reactors. *Environmental Pollution* 97(3), 287-294.
- DuPont Ltd., 1974. Treating cyanide, zinc and cadmium rinse waters with KASTONE peroxygen compound, E.I. DuPont de Nemours Ltd., Plating Product Bulletin No. 20.
- Dünyada ve Türkiye'de Altın Madenciliği, 2002. Türkiye Madenciler Derneği. 4-10.
- EPA, 2000. Capsule Report, Managing Cyanide in Metal Finishing, 625/R-99/009.
- Farizoglu, B., Nuhoglu, A., Yildiz, E., and Keskinler, B., 2003. The performance of pumice as a filter bed material under rapid filtration conditions. *Filtration & Separation* 40(3), 41-46.
- FMC Corporation, 2004. Hydrogen peroxide and Caro's Acid powerful oxidants for cyanide destruction, www.fmcchemicals.com.
- Geitgey, R.P., 1994. Pumice and volcanic cinder. In: Carr, D.D. (Eds.). *Industrial Minerals and Rocks*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, CO, USA, 803-813.
- Griffiths, A., Norcross, R., Scherer, G., Merz, F.W. and Gos, S., 1989. Process for the Treatment of Effluent Containing Cyanide and Toxic Metals Using Hydrogen Peroxide and Trimercaptotriazine., U.S. Patent 4, 822, 496.
- Gunduz, L., Sariisik, A., Tozacan, B., Davraz, M., Ugur, I., and Cankiran O., 1998. *Pumice Technology (in Turkish)*, Volume:1. ISBAS A.S. and SDU College of Engineering, Isparta, Turkey.
- Gungor, N. and Tombul, M., 1997. The usage of pumice and the effect of legislation on pumice mining. 1st Isparta Pumice Symposium. 85-90, Isparta.
- Gurbuz, F., Ciftci, H., Akcil, A., Karahan, A., 2004. Microbial detoxification of cyanide solutions: a new biotechnological approach using algae. *Hydrometallurgy* 72, 167-176.
- Habashi, F., 1987. One hundred years of cyanidation. *CIM Bulletin* 80,108-114.

- Hall, A.H. ve Rumack, B.H., 1986. Clinical Toxicology of Cyanide. *Annals of Emergency Medicine*, 1067-1074.
- Harrison, A.P., 1983. Process for detoxification, U.S. Patent 4,417,987.
- Hidaka, H., Nakamura, T., Ishizaka, A., Tsuchiya, M., Zhao, J., 1992. Heterogeneous photocatalytic degradation of cyanide on TiO_2 surfaces. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 66, 367-374.
- Karagozoglu, B., Sarioglu, M. and Peker, I., 2002. Nitrate removal in a fixed-film column reactor using *Paracoccus denitrificans* affected by different carbon sources. *Fresenius Environmental Bulletin* 11(10B), 927-932.
- Karakaya, A.E., 1997. Kimyasal Bileşiklerin Toksikolojik Risk Değerlendirmesi. Altın Madencilğinde Siyanür Kullanımı. 2. Ulusal Toksikoloji Kongresi, Ankara.
- Karanfil, T., 1995. Oxygen sensitivity of natural and synthetic organic macromolecule sorption by activated carbon. Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI.
- Kelm, U., Sanhueza, V. and Guzman, C., 2003. Filtration and retention of mineral processing slurries with pumice and common clay: Low-cost materials for environmental applications in the small-scale mining industry. *Applied Clay Science* 24, 35-42.
- Kitis, M., Akcil, A., Karakaya, E., and Yigit, N.O., 2004. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals Engineering* (in press).
- Knorre, H., Griffiths, A., 1984. Cyanide detoxification with hydrogen peroxide using the Degussa process, Proc. of the Cyanide and the Environment Conference, Tucson, Arizona.
- Krieg, A., Saxena, K., 1987. Cyanide Poisoning From Metal Cleaning Solutions, *Annals of Emergency Medicine*, 582-584.
- Lale, M., Temocin, Z. and Bag, H., 2001. Sorption behaviour of copper(II), zinc(II) and nickel(II) on formaldehyde cross-linked *Saccharomyces cerevisiae* immobilized on pumice stone. *Fresenius Environmental Bulletin* 10(9), 736-740.
- Mathre, O.B., 1969. Destruction of Cyanides in Aqueous Solutions. U.S. Patent 3,617,567.

- Mathre, O.B., DeVries, F.W., 1981. Destruction of cyanide in gold and silver mine process water, Proc. of the Annual Meeting of the Metallurgical Society of the AIME, Chicago, Illinois.
- McNulty, T.P., 2001. Comparison of alternative extraction lixivants. Mining Environmental Management 9, 38-39.
- Micromedex Inc., Poisindex (R), 1974-1997, 91.
- Mihaylov, B.V. ve Hendrix, J.L., 1993. Comparative catalytic activity of selected metal oxides and sulfides for the photo-oxidation of cyanide. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 72, 173-177.
- Monteagudo, J.M., Rodriguez, L., Villasenor, J., 2004. Advanced oxidation processes for destruction of cyanide from thermoelectric power station waste waters. Journal of Chemical Technology and Biotechnology 79, 117-125.
- Mordoğan, H., 1997. Kimyasal Bileşiklerin Toksikolojik Risk Değerlendirmesi. Altın Madenciliğinde Siyanür Kullanımı. 2. Ulusal Toksikoloji Kongresi. 55-73, Ankara.
- Mudder, T. and Whitlock, J., 1984. Biological Treatment of Cyanidation Wastewaters. Minerals and Metallurgical Processing., 161-165.
- Mudder, T.I., 1987. Microbial treatment of industrial and hazardous wastes. In: Mudder, T.I., Botz, M. (eds.), The Cyanide Monograph, 2nd ed., Mining Journal Books, London, UK.
- Mudder, T., 1998. Microbial Treatment of Industrial and Hazardous Wastes. In The Cyanide Monograph, Edited by T. Mudder, Mining Journal Books Limited, London.
- Mudder, T.I., Fox, F., Whitlock, J., Fero, T., Smith, G., Waterland, R., Vietl, J., 1998. The Homestake wastewater treatment process: Part 2. Operation and performance. The cyanide monograph London: Mining Journal Boks., 365-88.
- Mudder, T., (editor), 2001. The cyanide guide, a special issue of Mining Environmental Management, published by The Mining Journal, London, England, 45p.
- Mudder, T., Botz, M., 2001. , The Cyanide Guide, A guide to Cyanide. Mining Environmental Management.
- Mudder, T.I., Botz, M.M., Smith, A., 2001a. Chemistry and treatment of cyanidation wastes, 2nd ed., Mining Journal Books, London, UK.

- Mudder, T.I, Botz, M.M, Smith, A. (co-editors), 2001b. The Cyanide Compendium, published by Mining Journal Books, London, England, 1000+ pages on CD.
- Njau, K.N., Minja, R.J.A. and Katima, J.H.Y., 2003. Pumice soil: A potential wetland substrate for treatment of domestic wastewater. *Water Science and Technology* 48(5), 85-92.
- Norcross, R., 1996. New Developments in Caro's Acid Technology for Cyanide Destruction. *Proceedings Randol Gold Forum*. 175-177, California.
- Pak, D. ve Chang, W., 1997. Oxidation of aqueous cyanide solution using hydrogen peroxide in the presence of heterogeneous catalyst. *Environmental Technology* 18, 557-561.
- Rachel, A., Lavedrine, B., Subrahmanyam, M., and Boule, P., 2002. Use of porous lavas as supports of photocatalysts. *Catalysis Communications* 3, 165-171.
- Rao, K.V.S., Rachel, A., Subrahmanyam, M., and Boule, P., 2003. Immobilization of TiO_2 on pumice stone for the photocatalytic degradation of dyes and dye industry pollutants. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 77-85.
- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., 2001. Remediation of dyes in textile effluents; a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.* 77, 247-255.
- Saterlay, A.J., Hong, Q., Compton, R.G., Clarkson, J., 2000. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes. *Ultrasonics Sonochemistry* 7, 1-6.
- Sax, N.I., Lewis R.J., 1989. *Dangerous Properties of Industrial Material*, 7th Edition, VanNostrand Reinhold.
- Summers, R.S. (1986) Activated carbon adsorption of humic substances: effect of molecular size and heterodispersity. Ph.D. Thesis, Stanford University, Palo Alto, CA.
- Trautman, L.L. and Ommen, R., 1981. Cyanide Removal Testwork at Homestake Gold Mine. Presented at the Cyanide in Gold Mining Seminar. Sponsored by Environment Canada, Ottawa, Ontario.
- USEPA, 1979. Development Document for Existing Source Pretreatment Standards for the Electroplating Point Source Category. EPA Document No. 440/1-79/003.
- Venezia, A.M., Floriano, M.A., Deganello, G., and Rossi, A., 1992. Study of pumice supported palladium and platinum catalysts. *Surf. Interface Anal.* 18, 532.
- Wesley, L.D., 2001. Determination of specific gravity and void ratio of pumice materials. *Geotechnical Testing Journal* 24(4), 418-422.

- White, G.C., 1972. Handbook of Chlorination. Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- Whitlock, J., Mudder, T.I., 1998. The Homestake wastewater treatment process Part I: design and startup of a full scale facility. In: Mudder, T.I., Botz, M. (Eds.), The Cyanide Monograph, 2nd ed. Mining Journal Books Limited, London, UK.
- Wohanka, W., Lendtke, H. and Luebke, M., 1999. Optimization of slow filtration as a means for disinfecting nutrient solutions. Acta Hort. 481(2), 539– 543.
- Yılmaz, N., 1997. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi. Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Yılıçi Projesi. İzmir
- Young, C.A., Jordan, T.S., 1995. Cyanide remediation: current and past technologies, in Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research. Great Plains/Rocky Mountain Hazardous Substance Research Center, Kansas State University, Kansas.
- Zanbak, C., 1997. Altın, Gümüş Madenciliği ve Dünyadaki Uygulamalar. Madencilik ve Çevre Toplantısı. 29-33, Adana
- Zumbrunn, J.P., 1970. Destruction of Dissolved Cyanides. U.S. Patent 3,510,424.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Emine KARAKAYA

Doğum Yeri: Gölhisar/Burdur

Doğum Yılı: 30.07.1980

Medeni Hali: Bekar

Eğitim ve Akademik Durumu:

Lise: 1994-1998 Antalya Karatay Lisesi

Lisans: 1998-2002 Akdeniz Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Çevre Mühendisliği Bölümü

Yabancı Dil: İngilizce