

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

YÜZEY AKTİF REAKTİFLERLE LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CİVANIN UZAKLAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Maden Yüksek Mühendisi Sadiye KANTARCI

**ŞUBAT 2020
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**YÜZEY AKTİF REAKTİFLERLE LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CİVANIN
UZAKLAŞTIRILMASI**

Maden Yüksek Mühendisi Sadiye KANTARCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde
"DOKTOR (MADEN MÜHENDİSLİĞİ)"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 30 / 01 / 2020

Tezin Savunma Tarihi : 21 / 02 / 2020

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim ALP

Trabzon 2020

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Maden Mühendisliği Anabilim Dalında
Sadiye KANTARCI Tarafından Hazırlanan**

**YÜZEY AKTİF REAKTİFLERLE LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CİVANIN
UZAKLAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 04 /02 /2020 gün ve 1840 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Celal DURAN

Üye : Prof. Dr. İbrahim ALP

Üye : Prof. Dr. Tuncay USLU

Üye : Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU

Üye : Doç. Dr. Gülşen TOZSİN DURMAZ



**Prof. Dr. Asim KADIOĞLU
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

“Yüzey Aktif Reaktiflerle Liç Çözeltilerinden Cıvanın Uzaklaştırılması” isimli bu çalışma Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Bölümü Anabilim Dalı’nda Doktora Tezi olarak hazırlanmıştır.

Tez çalışmamın her aşamasında yol gösteren, emeğini esirgemeyen, tecrübelerini paylaşan ve çalışmamın gerçekleştirilmesi için gerekli ortamı hazırlayarak karşılaştığım tüm güçlüklerin aşılmasında destek olan tez danışmanım sayın Prof. Dr. İbrahim ALP’e saygı ve teşekkürlerimi sunuyorum. Doktora Tez izleme Komitesi’nin değerli üyeleri Prof. Dr. Celal DURAN ve Prof. Dr. Tuncay USLU’ya görüş, önerileri ve katkılarından dolayı teşekkür ederim. Doktora tez jürisinde yer alarak çalışmalarına katkı sağlayan değerli hocalarım Prof. Dr. Ali GÜNDOĞDU ve Doç. Dr. Gülşen TOZSİN DURMAZ’a teşekkür ederim

Analizlerin yapılmasındaki yardımlarından dolayı; SEM ve EDS analizleri için Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürlüğü’ne, XRD analizleri için Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvar Müdürlüğü’ne ve Öğr. Gör. Dr. Fatih ÖZKALAYCI’ya, FT-IR analizleri için Karadeniz Teknik Üniversitesi Kimya Bölüm Başkanlığı’na teşekkür ederim. Tez çalışmamın değişik aşamalarında yardımlarını gördüğüm bölüm hocalarıma ve asistan arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında benim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan ve beni sabırla destekleyen değerli aileme ve eşimin ailesine teşekkür ederim. Tez çalışmalarım süresince bana karşı göstermiş olduğu sonsuz inanç, destek, sabır ve fedakarlığından dolayı hayat arkadaşım ve değerli eşim Orkun KANTARCI’ya en derin şükranlarımı sunarım. Son olarak; bu tez, çalışmalarım süresince kendisine yeterince zaman ayıramadığım varlığıyla bana mutluluk ve güç veren biricik oğlum Bartu’ya adanmıştır.

Sadiye KANTARCI

Trabzon 2020

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Yüzey Aktif Reaktiflerle Liç Çözeltilerinden Cıvanın Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İbrahim ALP’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 21/02/2020

Sadiye KANTARCI

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VIII
SUMMARY	IX
ŞEKİLLER DİZİNİ	X
TABLolar DİZİNİ.....	XVII
SEMBOLLER DİZİNİ	XVIII
1. GİRİŞ	1
1.1. Altın ve Gümüş Madenciliği	3
1.1.1. Dünyada ve Türkiye’de Altın/Gümüş Madenciliği	3
1.1.2. Türkiye’de Altın-Gümüş Yatakları ve Durumları ile Cıva Anomalisi.....	7
1.1.3. Altın/Gümüş Cevherleri ve Cıva İlişkisi	11
1.1.4. Altın-Gümüş Cevherleri ve Kazanım Yöntemleri.....	12
1.1.4.1. Siyanürleme Prosesi.....	14
1.1.4.2. Cıva ile Amalgamlama ve Atıkları	16
1.2. Sudan’da Altın Madenciliği	18
1.3. Cıvanın Siyanürleme Prosesi Üzerine Etkileri	21
1.4. Cıva.....	25
1.4.1. Cıvanın Toksik Etkisi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi	29
1.5. Cıva Giderim Yöntemleri	33
1.5.1. Cıvanın Çöktürme ile Uzaklaştırılması	36
1.5.1.1. İnorganik Reaktifler ile Çöktürme	37
1.5.1.2. Organik Reaktifler ile Çöktürme.....	39
1.6. Ksantatların Yapısı ve Kullanımı	41
1.7. Tezin Gerekçesi, Amacı ve Özgün Değeri	44
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	46
2.1. Materyal.....	48
2.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar.....	48

2.1.2.	Kullanılan Cihazlar	49
2.1.3.	Sudan Amalgam Atığı ve Karakterizasyonu	50
2.1.3.1.	Sudan Amalgam Atığının Siyanürleme Sonuçları	55
2.2.	Yöntem	56
2.2.1.	Sentetik Çözeltiler ile Yapılan Çalışmalar	56
2.2.1.1.	Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması	56
2.2.1.2.	Ön Test Çalışmaları	57
2.2.1.3.	Sentetik Çözeltilerden Çöktürme ile Hg Uzaklaştırma Testleri.....	57
2.2.2.	Gerçek Liç Çözeltileri ile Yapılan Çalışmalar	62
2.2.2.1.	Yüklü Liç Çözeltisinin Elde Edilmesi	62
2.2.2.2.	Yüklü Liç Çözeltisinden Çöktürme ile Hg Uzaklaştırma Testleri.....	63
2.2.3.	Analitik Yöntemler	64
2.2.3.1.	Cıva Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri	64
2.2.3.2.	Soğuk Buhar Tekniği ile Hg Analizi	65
2.2.3.3.	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile Metal Analizi	68
2.2.3.4.	Serbest Siyanür Tayini	68
2.2.3.5.	Cevher ve Çökelek Karakterizasyonu.....	69
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	71
3.1.	Sentetik Çözeltiler ile Ön Test Çalışmaları	71
3.2.	Sentetik Çözeltiler ile Çöktürme Çalışmaları.....	76
3.2.1.	Çökeleklerin Karakterizasyonu	76
3.2.2.	Çöktürme ile Siyanür Çözeltilerinden Cıva Uzaklaştırma	82
3.2.2.1.	Dozaj ve Süre Etkisi.....	82
3.2.2.2.	Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi.....	89
3.2.2.3.	Koagülasyon ve Flokülasyon Etkisi.....	97
3.2.2.4.	Cu Konsantrasyonunun Etkisi.....	101
3.2.2.5.	Ksantat Türlerinin Etkisi	108
3.2.2.6.	pH Etkisi	117
3.2.2.7.	Siyanür Konsantrasyonu Etkisi	118
3.2.2.8.	Sıcaklığın Etkisi	123
3.3.	Gerçek Çözeltiler ile Yapılan Çalışmalar	125
3.3.1.	Elde Edilen Yüklü Liç Çözeltisinden Cıvanın Çöktürme ile Uzaklaştırılması	125
3.4.	Bulguların Değerlendirilmesi	135

4.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	141
5.	KAYNAKLAR	144
	ÖZGEÇMİŞ.....	158



Doktora Tezi

ÖZET

YÜZEY AKTİF REAKTİFLERLE LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CIVANIN
UZAKLAŞTIRILMASI

Sadiye KANTARCI

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İbrahim ALP
2020, 157 sayfa

Son yıllarda hızla artan dünya altın üretiminde, siyanürleme en yaygın üretim yöntemidir. Ayrıca, dikkate değer oranda da halen amalgamlama yöntemi de kullanılmaktadır. Cıva (Hg), siyanürleme işleminde çözünerek çevresel ve ekonomik açıdan birçok olumsuzluklara neden olmaktadır. Bu sebeple; siyanür çözeltilerinden Hg gideriminde, seçimli, hızlı ve düşük maliyetli ayırma yöntemlerinin araştırılması ve kararlı hale getirilmesi önem kazanmıştır.

Bu çalışmada, öncelikle çöktürmede kullanılacak reaktif türü belirlenerek reaktif konsantrasyonu, süre, pH, sıcaklık gibi parametrelerin Hg giderimi üzerine etkisi araştırılmıştır. İşlem sonucunda elde edilen ürünler karakterize edilmiştir. Ayrıca, amalgamlama atığının siyanürleme çözeltilerine, işleminin uygulanabilirliği test edilmiştir.

Çalışma sonucunda; çöktürücü dozajı, pH ve sıcaklığın çöktürücü türüne bağlı olarak Hg uzaklaştırma veriminde oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Altın, gümüş (Ag) ve bakırın (Cu), Hg uzaklaştırma verimini etkilemediği ve ksantat ile herhangi bir çökelek oluşturmadığı tespit edilmiştir. En iyi sonuç, potasyum etil ksantat (KEX) ile elde edilmiş ve Hg konsantrasyonu %99,9 verimle 10000 ppb'den 5 ppb'ye indirilmiştir. Çökelek olarak kararlılığı yüksek metazinober (β -HgS)'in oluştuğu belirlenmiştir. Amalgamlama atığının siyanürleme çözeltilerinden $8,1 \times 10^{-5}$ mol KEX kullanılarak %99 verimle Hg miktarı 9539 ppb'den 101 ppb'ye düşürülebilmektedir. Sonuç olarak siyanürleme çözeltilerinden Hg'nin ksantatlar ile seçimli olarak yüksek verimle uzaklaştırılmasının mümkün olduğu belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Altın, Amalgamlama, Siyanürleme, Ağır Metal, Ksantat, Çöktürme

PhD. Thesis

SUMMARY

REMOVAL OF MERCURY FROM LEACH SOLUTIONS WITH SURFACE-ACTIVE
REAGENTS

Sadiye KANTARCI

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Mining Engineering Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. İbrahim ALP
2020, 157 Pages

In the world, cyanidation is the most common method for gold production which has increased rapidly in recent years. In addition, a remarkable method of amalgamation is still used. Mercury (Hg) dissolves in the cyanidation process and causes many environmental and economic problems. Therefore; searching that selective and low cost separation methods of Hg from cyanide solutions and stabilization of Hg have become important.

In this study, firstly, the type of reagent to be used in precipitation was determined and the effect of parameters such as reagent concentration, duration, pH, temperature on Hg removal was investigated. The products obtained as a result of the process are characterized. Also, the applicability of the process to the cyanidation solution of amalgaming waste has been tested.

In the results of working; precipitator dosage, pH and temperature were determined to be highly effective in Hg removal efficiency depending on the precipitator type. It has been determined that gold (Au), silver (Ag) and copper (Cu) do not affect Hg removal efficiency and do not form any precipitate with xanthate. The best result was obtained with potassium ethyl xanthate (KEX) and the Hg concentration was reduced from 10000 ppb to 5 ppb in 99.9% yield. It has been determined that highly stable metazinober (β -HgS) is formed as precipitate. The concentration of Hg in cyanidation solution of amalgaming waste was reduced from 9539 ppb to 101 ppb in 99% yield by using 8.1×10^{-5} mol KEX. As a result, it has been determined that it is possible to remove Hg from cyanide solutions with xantates selectively with high efficiency.

Key Words: Gold, Amalgamation, Cyanidation, Heavy Metal, Xanthate, Precipitation

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Ülkelere göre 2018 yılı altın üretim miktarı (ton) (URL-1, 2019).	4
Şekil 1.2.	2018 yılı verilerine göre ülkelerin altın rezerv dağılımı (URL-2, 2019).	4
Şekil 1.3.	Türkiye’de 2005-2016 yılları arasındaki altın ve gümüş üretimi	5
Şekil 1.4.	2008-2018 yılları arası altın ve gümüş fiyatlarının değişimleri (URL-7, 2019)	6
Şekil 1.5.	Türkiye’nin bilinen altın tipi yataklarının dağılımı (n=540)(Yiğit, 2015)	7
Şekil 1.6.	Türkiye’nin bilinen altın/gümüş yatakları (Yiğit, 2015) ve işletilen madenler	8
Şekil 1.7.	Türkiye’de faaliyet gösteren madenler ve yatak tipleri (Export, 2015; MTA, 2016; Öksüt, 2018; KOZA, 2019).	9
Şekil 1.8.	Altın işleme rotası seçimi (La Brooy vd., 1994).	16
Şekil 1.9.	Sudan mineral potansiyeli (URL-8, 2019).	19
Şekil 1.10.	Sudan altın jeolojisi (Onour, 2018).	20
Şekil 1.11.	Sudan’da yıllar bazında altın üretimi (URL-8, 2019).	20
Şekil 1.12.	Sudan’da altın madenciliği (İbrahim, 2015).	21
Şekil 1.13.	Siyanür liçi ile serbest veya refrakter altın cevherlerinden altın kazanımı için genel akım şeması	23
Şekil 1.14.	a) Eh-pH and b) Kirli yer altı sularının pH- türleri dağılım diyagramları. (a)’daki kesikli kırmızı çizgi (b)’nin hesaplandığı redoks potansiyelini (Eh) temsil eder. Hg(RS)20, DOM (çözünmüş organik madde) tiyol gruplarıyla Hg’nin iki koordineli bir kompleksidir. Küçük türler (%5’in altında) (b) dışında bırakılmıştır (Richard, 2016).	26
Şekil 1.15.	Ortamdaki cıvaların biyojeokimyasal döngüsü (Al-Malki, 2012).	28
Şekil 1.16.	Cıvanın çevreye bulaşma yolları (URL-11, 2019).	30
Şekil 1.17.	İnsanlarda cıva maruziyet döngüsü (Rice vd., 2014).	31
Şekil 1.18.	Cıvaya maruz kalma sonucu bulgular (URL-13, 2019; URL-14, 2019; URL-15, 2019).	31
Şekil 1.19.	25 °C’de cıva-sülfür-su sistemi için elektrokimyasal faz diyagramı. (Toplam çözünmüş sülfür=8.6x10 ⁻⁵ M, toplam çözünmüş cıva=4.3x10 ⁻⁵ M) (Miller vd., 1995).	38
Şekil 1.20.	Ksantatın kimyasal yapısı (Me: K ⁺ , Na ⁺ or H ⁺) (Bulatovic, 2007).	41
Şekil 1.21.	Ksantat oluşumu (Wills ve Napier-Munn, 2006; Atak, 1990).	41
Şekil 1.22.	Ksantatın hidrolizi (Bulatovic, 2007).	42

Şekil 1.23. 10 dk reaksiyon süresi içerisinde 1×10^{-4} M kuprik ve ferrik türlerinin tarafından 1×10^{-4} M Etil ksantatin oksidasyonunda pH'ın etkisi (Fuerstenau vd., 1985).	43
Şekil 2.1. Cevher numunesinin XRD analizi	51
Şekil 2.2. Cevher numunesinin stereo mikroskopik görüntüleri.....	51
Şekil 2.3. Cevher numunesinin cevher mikroskobu görüntüleri, altın taneleri ve boyutları a) 70 μ m altın b) 30 μ m altın	52
Şekil 2.4. SEM görüntüsü ve EDS analizi için spektrum noktaları	53
Şekil 2.5. EDS analiz sonuçları a) Au-Ag elektrik b) Au-Hg-Ag amalgam.....	54
Şekil 2.6. Cevher numunesinin elek analizi.....	54
Şekil 2.7. Sudan cevherinin siyanür liçi esnasında metal çözünme verimi (pH=11; 20 °C, Katı oranı: %20; 1,5 g/L NaCN; 450 dev/dk)	55
Şekil 2.8. Çöktürme ile uzaklaştırma deney düzeneği a) Siyanürlü çözelti hazırlama ve pH ayarlama b) 50 mL'lik deney çözeltilerinin hazırlanması c) Çöktürücü ilavesi	58
Şekil 2.9. Çöktürme ile uzaklaştırma deney düzeneği (devam) a) Çöktürme deneyi b) Filtrasyon, 11 μ m filtre kâğıdı ile c) Filtrasyon, 0,45 μ m membran filtre ile d) Asitlendirme	58
Şekil 2.10. Çöktürme ile uzaklaştırma deneyi blok diyagramı	59
Şekil 2.11. (a) Liç ünitesi (b) AAS alev teknolojisi ile metallerin analizi.....	63
Şekil 2.12. FIAS-100 (Perkin Elmer) soğuk buhar tekniği.....	66
Şekil 2.13. FIAS-100'de Hg için örnek kalibrasyon eğrisi.....	67
Şekil 2.14. Sentetik çözeltiler ile yapılan çöktürme deneyleri sonucu çökeleklerin görünümü.....	70
Şekil 3.1. Farklı inorganik ve organik reaktiflerle çöktürme deneyi sonrası Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi (Hg: Çöktürücü =1: 4, pH=11, Çalkalama hızı: 200 dev/dk, 30 dk)	72
Şekil 3.2. Farklı inorganik ve organik reaktifler ile çöktürme deneyi sonrası Hg uzaklaştırma verimleri	72
Şekil 3.3. Hg:Çöktürücü = 1:4 (200 dev/dk, 30 dk), Koagulant (10,3 ppm FeCl ₃ , 100 dev/dk, 5 dk) ve Flokulant (0,3 ppm Superfloc A130, 100 dev/dk, 5 dk), ilavesinin Hg Uzaklaştırma verimine etkisi	74
Şekil 3.4. Çöktürücü- Metal çökeleklerinin mikroskopik görüntüleri.....	76
Şekil 3.5. Çöktürücü (X) ve Çöktürücü- Metal Çökeleklerin karşılaştırmalı FT-IR analizi a) KAX b) KEX c) SIPX.....	77
Şekil 3.6. KEX'in spektrometrik analizi.....	78
Şekil 3.7. Siyanür - Çöktürücü(X) ve Siyanür - Çöktürücü(X) - Metal Çökelek çözeltilerinin karşılaştırmalı tane boyut analizi a) KAX b) KEX c) SIPX.....	80
Şekil 3.8. Çöktürücü (X) ve Çöktürücü- Metal Çökeleklerinin SEM ve EDS analizi a) KAX b) KEX c) SIPX	81

Şekil 3.9. Çöktürücü- Metal Çökeleklerin karşılaştırmalı XRD analizleri.....	82
Şekil 3.10. Hg:KAX oranı = 1:1 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN).....	83
Şekil 3.11. Hg:KAX oranı = 1:2 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN).....	84
Şekil 3.12. Hg:KAX oranı = 1:4 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN).....	85
Şekil 3.13. Hg:KAX oranı = 1:6 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN).....	86
Şekil 3.14. Süreye göre farklı Hg:KAX dozajlamasında Hg uzaklaştırma verimi.....	87
Şekil 3.15. 30 dk çalkalama süresinde farklı Hg:KAX dozajlamasına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	87
Şekil 3.16. 30 dk çalkalama süresinde yüksek Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	88
Şekil 3.17. Deney öncesi ve sonrası Hg:KAX oranına göre pH değişimi.....	89
Şekil 3.18. Başlangıç konsantrasyonu 625 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk).....	90
Şekil 3.19. Başlangıç konsantrasyonu 1250 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk).....	91
Şekil 3.20. Başlangıç konsantrasyonu 2500 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk).....	92
Şekil 3.21. Başlangıç konsantrasyonu 5000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk).....	93
Şekil 3.22. Başlangıç konsantrasyonu 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk).....	94
Şekil 3.23. Başlangıç konsantrasyonu 20000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk).....	95

Şekil 3.24. Farklı Hg:KAX oranlarına göre başlangıç konsantrasyonun Hg uzaklaştırma verimine etkisi.....	96
Şekil 3.25. APDC kullanımı sonucu oluşan Hg(PDC) ₂ çökeleği (Houserová vd., 2007).....	96
Şekil 3.26. Ksantatlar ile Hg ⁺² iyonlarının bağ oluşturması	96
Şekil 3.27. a) Çözelti, KAX b) Çözelti, KAX, Koagulant c) Çözelti, KAX, Koagulant, Flokulant	97
Şekil 3.28. Koagulant ve flokulant ilavesinin tanelere etkisinin şematik gösterimi.....	97
Şekil 3.29. Başlangıç konsantrasyonu 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan siyanürlü çözeltilere koagulant ve flokulant ilavesinin etkisi a) Hg, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim b) Hg uzaklaştırma verimi.....	99
Şekil 3.30. Düşük başlangıç Hg konsantrasyonlarına sahip siyanürlü çözeltilere 48000 ppm KAX ve koagülasyon, flokülasyon ilavesinin etkisiyle Hg uzaklaştırma verimine filtrasyonun etkisi.....	100
Şekil 3.31. Yüksek başlangıç Hg konsantrasyonlarına sahip çözeltilere farklı Hg:KAX konsantrasyonlarında çöktürücü, koagülasyon ve flokülasyon ilavesinin etkisiyle Hg uzaklaştırma verimine filtrasyonun etkisi.....	101
Şekil 3.32. 1000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilere çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11).....	102
Şekil 3.33. 6000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilere çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11).....	103
Şekil 3.34. 12000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilere çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11).....	104
Şekil 3.35. 24000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilere çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11).....	105
Şekil 3.36. Farklı Cu(II) başlangıç konsantrasyonlarına sahip siyanürlü çözeltilere için a) Farklı Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi b) Cu(II) başlangıç konsantrasyonlarına göre Hg uzaklaştırma verimi (Hg:KAX oranı = 1:48)	106
Şekil 3.37. 12000 ppb Cu(I), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilere çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(I), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi	107

Şekil 3.38. 12000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 25000 ppb Au, 2500 ppb Ag konsantrasyonunda bakır türlerinin (Cu(I) ve Cu(II)) Hg uzaklaştırma verimi üzerinde etkisi	108
Şekil 3.39. 1000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	110
Şekil 3.40. 6000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	111
Şekil 3.41. 12000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	112
Şekil 3.42. 24000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	113
Şekil 3.43. Hg:X oranının 1:48 olduğu durumda Cu (II) konsantrasyonuna göre ksantat türlerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerine etkisi.....	114
Şekil 3.44. 12000 ppb Cu(I), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	115
Şekil 3.45. 12000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımı ile Cu(I) ve Cu(II) türlerine göre Hg uzaklaştırma verimi a) Hg:KEX dozajına göre b) Hg:SIPX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi	116
Şekil 3.46. 6000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag çözeltililerine Hg:KAX 1:6 olması durumunda pH'ın Hg uzaklaştırma verimine etkisi	117
Şekil 3.47. 0,75 g/L NaCN konsantrasyonlu Cu, Hg, Au ve Ag içeren çözeltiliye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımı durumunda Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim ve Hg uzaklaştırma verimi a) Hg:KAX dozajına göre b) Hg:KEX dozajına göre c) Hg:SIPX dozajına göre d) KAX, KEX ve SIPX ile Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	119

Şekil 3.48. 3 g/L NaCN konsantrasyonlu Cu, Hg, Au ve Ag içeren çözeltiye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımı durumunda Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim ve Hg uzaklaştırma verimi a) Hg:KAX dozajına göre b) Hg:KEX dozajına göre c) Hg:SIPX dozajına göre d) KAX, KEX ve SIPX ile Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	120
Şekil 3.49. Hg:X dozajlamasında göre farklı siyanür konsantrasyonlarında ksantat türleri ile Hg uzaklaştırma verimi a) KEX b) SIPX c) KAX.....	122
Şekil 3.50. Farklı sıcaklıklarda Cu(II) (12000 ppb), Hg (10000 ppb), Au (2500 ppb) ve Ag (2500 ppb) içeren çözeltiye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımında Hg:X dozajının 1:48 olması durumunda a) KAX b) KEX c) SIPX kullanımına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim	124
Şekil 3.51. Farklı sıcaklıklarda Cu(II) (12000 ppb), Hg (10000 ppb), Au (2500 ppb) ve Ag (2500 ppb) içeren çözeltiye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımında Hg:X dozajının 1:48 olması durumunda Hg uzaklaştırma verimi	125
Şekil 3.52. 12580 ppb Cu, 5463 ppb Hg, 794 ppb Au, 460 ppb Ag siyanürlü (1,5 g/L, pH=11) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk)+ 0,45 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi (pH=11)	126
Şekil 3.53. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), 0,22 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	127
Şekil 3.54. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), Koagülasyon (FeCl ₃ , 200 dev/dk, 10 dk), Flokülasyon (Superfloc A130, 100 dev/dk, 10 dk), 0,45 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	129
Şekil 3.55. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), Koagülasyon (FeCl ₃ , 200 dev/dk, 10 dk), Flokülasyon (Superfloc A130, 100 dev/dk, 10 dk), 11 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi.....	130
Şekil 3.56. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine Hg:KAX dozajının 1:60 olması durumunda çöktürme işlemi, 0,45 µm, 0,22 µm filtrasyon ve koagülasyon, flokülasyon sonrası 0,45 µm, 0,22 µm filtrasyon Hg konsantrasyon değişimi ve Hg uzaklaştırma verimi.....	131
Şekil 3.57. 9539 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine farklı Hg:KEX dozajının uygulanması ve Hg:KEX = 1:34, koagulant, flokulant eklenmesi durumunda çöktürme işlemi sonrası Hg konsantrasyon değişimi ve Hg uzaklaştırma verimi	132

Şekil 3.58. 9539 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine farklı Hg:SIPX dozajının uygulanması ve Hg:SIPX = 1:34, koagulant, flokulant eklenmesi durumunda çöktürme işlemi sonrası Hg konsantrasyon değişimi ve Hg uzaklaştırma verimi.....	133
Şekil 3.59. Aynı miktarda ksantat doajlarına göre KAX, KEX ve SIPX için Hg uzaklaştırma verimleri	134
Şekil 3.60. Farklı ksantat türleri ($8,1 \times 10^{-5}$ mol ksantat dozajı) ile çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon işlemi sonrası Hg uzaklaştırma verimi.....	134
Şekil 4.1. Siyanürleme prosesinde Hg uzaklaştırma ünitesi	143



TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Ülkelerin 2018 yılı gümüş üretimi ve rezervleri (MCS, 2019).	5
Tablo 1.2. Türkiye'deki gümüş madenleri, metal rezervi ve tenörü (DPT, 2001).....	10
Tablo 1.3. Türkiye'deki altın/gümüş/bakır madenleri çevresinde yapılan araştırmalarda tespit edilen cıva anomalileri	12
Tablo 1.4. Altın cevherleri ve değerlendirme yöntemleri (SME, 1985).	13
Tablo 1.5. Metal iyonlarının siyanür ile kompleksleri ve iyonlaşma sabitleri (Atak, 1990).	22
Tablo 1.6. Yaygın uygulanan metal giderim yöntemleri, avantajları ve dezavantajları (Hamutoğlu vd., 2012).	33
Tablo 1.7. Metal iyonlarının ksantat ile kompleksleri ve çözünürlük çarpımı sabitleri (Bulatovic, 2007).	44
Tablo 2.1. Yapılan çalışmalar	47
Tablo 2.2. Deneylerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri.....	48
Tablo 2.3. Deneylerde ve analizlerde kullanılan cihazlar	49
Tablo 2.4. Sudan altın cevherinin kimyasal analizi	50
Tablo 2.5. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan dozaj etkisi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel parametreler	60
Tablo 2.6. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan koagülasyon ve flokülasyon etkisinin incelendiği deneysel parametreler.....	60
Tablo 2.7. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan filtrasyon etkisinin incelendiği deneysel parametreler	61
Tablo 2.8. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan Cu konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel parametreler.....	61
Tablo 2.9. Hg uzaklaştırması üzerine yapılan ksantat türlerinin ve CN konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel parametreler	62
Tablo 2.10. Farklı ksantat türleri ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan pH'ın ve sıcaklığın etkisinin incelendiği deneysel parametreler.....	62
Tablo 2.11. Yüklü liç çözeltilerine uygulanan test parametreleri	64
Tablo 3.1. Çöktürücü reaktifler ve ton başına satış fiyatları	76

SEMBOLLER DİZİNİ

Kısaltmalar

AAS	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
APDC	Amonyum pirolidin ditiyokarbamat
ATSDE	ABD Zehirli Maddeler ve Hastalıklar Ajansı
BDET	1,3-benzendiamido etantiyol
CDC	Hastalık Kontrol ve Koruma Merkezi
CIL	Liç İçinde Karbon
CIP	Pulp İçinde Karbon
CV-AAS	Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
CV-AFS	Soğuk Buhar Atomik Floresans Spektrometresi
DDC	Dimetil ditiyokarbamat
EDS	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektrometresi
FIAS 100	Akışa Enjeksiyonlu Atomik Spektrometri
FI-ICP-OES	Akış Enjeksiyonlu İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
FT-IR	Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi
HPLC	Yüksek Performanslı Sıvı Kromatografisi
ICP	İndüktif Eşleşmiş Plazma
ICP-MS	İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
ICP-OES	İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi
KAX	Potasyum amil ksantat
KDDC	Potasyum dimetil ditiyokarbamat
KEX	Potasyum etil ksantat
LOD	Tespit limiti
LOQ	Tayin limiti
Na-DDC	Sodyum dietil ditiyokarbamat
NaPDAET	Sodyum piridodiamidoetandiol
NaPTC	Sodyum polimerik tiyokarbamat
SEM	Taramalı Elektron Mikroskopu
SIPX	Sodyum izopropil ksantat

STOB	Sülfür Tabanlı Organik Bileşikler
Superfloc A130	Anyonik Topaklaştırıcı (Flokulant)
TMT	Trimerkapto-s-triazin
USEPA	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
UV-Vis	Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi
WHO	Dünya Sağlık Örgütü
XRD	X-Işını Difraktometre

Formüller, Semboller ve Simgeler

Ag	Gümüş
AgS	Gümüş Sülfür
Au	Altın
CaS	Kalsiyum Sülfür
Cu	Bakır
CS ₂	Karbondisülfür
FeS	Demir Sülfür
FeCl ₃	Demir(III)klorür
FeS ₂	Pirit
HCl	Hidroklorik Asit
Hg	Cıva
HgS	Zinober
HNO ₃	Nitrik Asit
β-HgS	Metazinober
NaBH ₄	Sodyum Bor Hidrür
NaCN	Sodyum Siyanür
NaOH	Sodyum Hidroksit
Na ₂ S	Sodyum Sülfür
NaHS	Sodyum Hidrojen Sülfür
ZnS	Sfalerit / Çinko sülfür

Birimler

°C	Derece santigrat
da	Dalton

dev	devir
dk	dakika
J	Joule
g	gram
Kg	kilogram
L	litre
m ³	metreküp
mg	miligram
nm	nanometre
µg	mikrogram
mL	mililitre
ppb	mikrogram/litre ya da miligram/ton
ppm	miligram/litre ya da gram/ton
t	ton
%	yüzde

Not: Bu listede verilmeyen bazı semboller metin içerisinde kullanıldıkları yerlerde tanımlanmıştır.

1. GİRİŞ

Dünya nüfusundaki hızlı artış, ekonomik büyüme, üretim ve sanayi sektöründeki gelişmeler ile teknolojik gelişmelerin artışı nedeniyle su ihtiyacı her geçen gün artmaktadır. Bu nedenle, gelecek yıllarda su gereksiniminin karşılanmasında ciddi zorlukların ortaya çıkabileceği ve bölgesel su krizlerinin oluşacağı yönünde görüşler vardır.

Su kaynaklarının kalitesi çeşitli organik ve inorganik kirleticiler nedeniyle çok hızlı bir şekilde düşmektedir (De Zuane, 1996). Kullanılabilir su kaynaklarının azalmasının yanı sıra yüzey ve yeraltı sularının da kirlenmesi canlıların yaşamını olumsuz etkilemektedir (Evsahibioğlu vd., 2010). Bugüne kadar sularda bulunan 700'den fazla organik ve inorganik kirletici madde bildirilmiştir. Bu kirleticiler arasında ağır metal iyonları; toksik ve kanserojen olmaları nedeniyle en tehlikeli olanlarındandır. Ayrıca, bazı metal iyonları biyolojik olarak parçalanamaz veya biyolojik olarak dönüştürülemez, bu nedenle; ortamda uzun süre kalırlar (Ali, 2010).

Ağır metaller doğal olarak yer kabuğunda bulunan elementler olmasına rağmen, çevresel kirlenme ve insan maruziyetinin çoğu madencilik ve pirometalurjik işlemler, endüstriyel üretim ve kullanım, metallerin ve metal içeren bileşiklerin evsel ve tarımsal kullanımı gibi faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Ayrıca, çevresel kirlenme; metal aşınması, atmosferik birikim, metal iyonlarının toprak aşındırması, metallerin liçi ve su kaynaklarından toprak ve yeraltı suyuna metal buharlaşması yoluyla da oluşabilir (Tchounwou vd., 2012). Bu metallerin biyolojik formlarının insanları ve ekosistemi daha fazla etkilediği bilinmektedir. Bu nedenle, ağır metal iyonlarının sulara deşarj edilmeden önce atık sulardan uzaklaştırılması gerekmektedir (Yadav vd., 2019). Ağır metaller içerisinde yer alan cıva, ABD'deki Zehirli Maddeler ve Hastalıklar Ajansı (ATSDR) tarafından insan sağlığı için en zehirli elementler listesinde üçüncü sırada yer almaktadır (Rice vd., 2014). Bu nedenle cıva kirliliği bugünlerde insanlığın karşı karşıya olduğu küresel bir problemdir.

Doğal kaynaklardan yapılan dünya altın üretiminin yaklaşık %83'ü siyanür liçi ile gerçekleştirilmektedir (Sayın, 2010). Cevher yatağının mineral içeriği, zenginleştirme yönteminin seçiminde önemli bir faktördür. Siyanür liçinin yaygın olarak kullanılmasındaki en önemli etken değerli metallerin yüksek verimlerle seçimli olarak çözündürülmesinin ekonomik olarak gerçekleştirilebilmesidir.

Bazı altın veya gümüş cevherleri, tipik olarak cıva gibi çeşitli baz metalleri de içermektedir. Bu cevherlerin siyanür ile muamelesi sonucunda altın ve gümüşün yanı sıra cevherdeki diğer değerli ve baz metaller de metal siyanür kompleksleri halinde çözeltiliye geçmektedir.

Cevherde cıvanın altından daha fazla konsantrasyonlarda bulunması durumunda altın üretimi esnasında uygulanan yöntemler (örn. siyanürleme) ile altından daha fazla cıva elde edilebileceği tahmin edilmektedir (Korte ve Coulston, 1998; Coles ve Cochrane, 2006).

Altın ve gümüş içeren cevherlerde bulunan cıva, muhtemel tüm metaller arasında siyanür çözeltilisinden uzaklaştırılması en zor olanıdır ve en ciddi kirlenme tehdidini oluşturmaktadır. Bu nedenlerden kaynaklanabilecek kirlilikler çevresel ve sağlık açısından ciddi tehlikelere yol açmaktadır.

Altının liç işlemi sonrasında kazanılmasında kullanılan yöntemlerden; karbon sıyırma, karbon geri kazanımı, elektro kazanım ve saflaştırma (fırlama) işlemleri esnasında, cıvanın geri dönüşümlü liç çözeltilerinde birikmesi, atıklarda kalması ve ısı işlemlerin uygulandığı proseslerde cıva buharlaşmasının oluşumu gibi olumsuzluklar meydana getirmektedir (Staker vd., 1984; Sandberg vd., 1984; Miller vd., 1995; Gabby, 2013).

Cıvanın toksik olması nedeniyle emniyetli bir şekilde yok edilmesi için metal siyanür çözeltilerinden seçimli olarak ayrılması için hızlı, enerji açısından verimli, düşük maliyetli, kararlı ve tehlikeli olmayan ayırma yöntemleri ile reaktiflerinin araştırılması önem arz etmektedir. Bu nedenle nihai metal kazanımlarından önce cıvanın seçimli bir şekilde liç koşulları altında gümüş ve altından uzaklaştırılması için bir yöntem bulunması ekonomik ve çevresel açıdan da önemli derecede faydalı olacaktır.

Yapılan çalışmalar incelendiğinde; çöktürme ile siyanürlü çözeltilerden cıvanın uzaklaştırılmasında 'S'tabanlı organik ve inorganik reaktifler kullanıldığı görülmektedir (Miller vd., 1995; Misra vd., 1998; Bucknam, 2004). Sonuç olarak organik çöktürücüler ile oluşturulan çökeleklerin daha kararlı olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle organik çöktürücüler ile benzer yapıya sahip olan ksantatlar için sadece suda çözünmeyen ksantatlara yönelik çalışma (Tare vd., 1992) yapılmış olup suda çözünen ksantatlara yönelik çalışmaya rastlanmamıştır. Bu nedenle bu çalışmada, sülfür tabanlı yüzey aktif madde olan ve madencilikte yaygın olarak kullanılan ksantatlar ile siyanürlü liç çözeltilerinden cıvanın çöktürme ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada, altın cevherlerinin siyanür ile liçinde altın, gümüş, bakır ve cıvanın birlikte çözünmesinden dolayı, öncelikle altın (Au), gümüş (Ag), cıva (Hg) ve bakır (Cu) içeren sentetik çözeltilerde detaylı çalışmalar yapılarak

cıvanın uzaklaştırılmasının seçimli olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceğinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır. Sonrasında, gerçek çözeltilere uygulanabilirlik potansiyelinin belirlenmesi için; Sudan'daki cıva içeren bir altın madeninden alınan temsili numunenin liçi ile gerçek çözeltiler elde edilmiştir ve çöktürme işlemi uygulanmıştır. Bu çalışma kapsamında; siyanürleme tesisinde çok fazla değişiklik yapmadan sadece ilave bir ünite ile Hg'nin uzaklaştırılabilirliği araştırılmıştır.

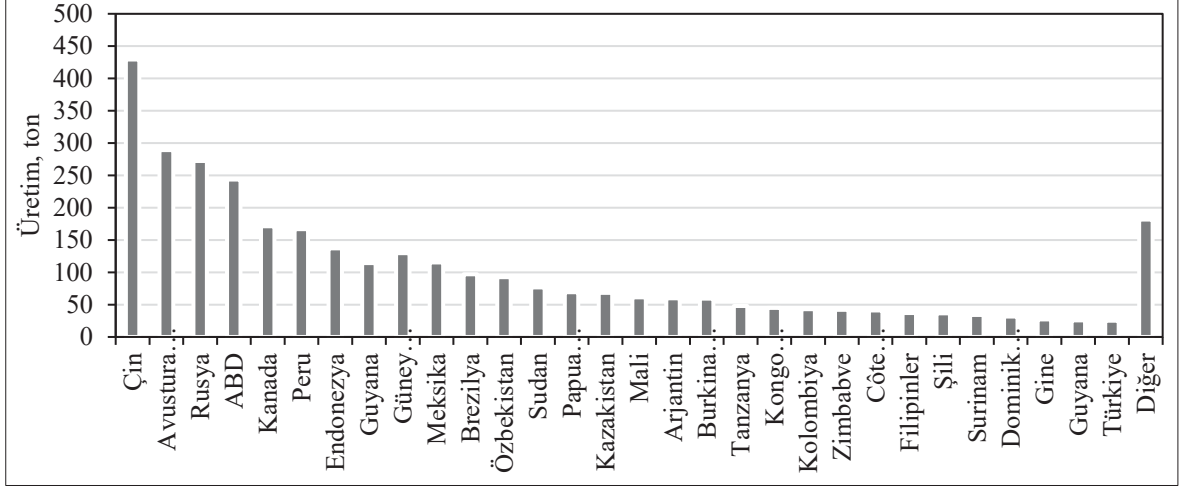
1.1. Altın ve Gümüş Madenciliği

Dünyada altın madenciliği hızla gelişmekte olup ülkemizde de 1985 yılında Maden Kanunu'nda yapılan değişiklikler sonucunda yabancı sermayeli şirketlerin katkı sağlamasıyla altın rezerv çalışmaları, buna bağlı olarak da üretim her geçen gün artmaktadır. Altın ve gümüş cevherlerinin değerlendirilmesinde Dünyada cevherin bazı özelliklerine (rezerv, tenör ve mineralojik yapı gibi) bağlı olarak iri taneli ve yüksek tenörlü altınlı cevherler için çoğunlukla gravite, aglomerasyon ve amalgamasyon yöntemleri uygulanırken, düşük tenörlü ve ince taneli cevherler için flotasyon ve hidrometalurjik metodlar uygulanmaktadır (Celep, 2011).

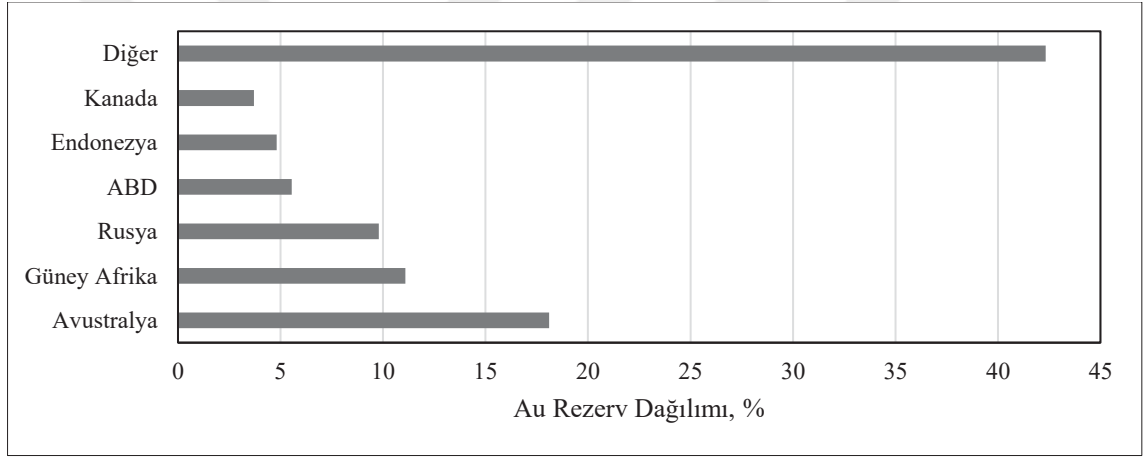
1.1.1. Dünyada ve Türkiye'de Altın/Gümüş Madenciliği

Dünyada birçok ülke tarafından altın üretilmektedir. 2018 yılı verilerine göre toplam üretim yaklaşık 3300 ton/yıl civarındadır. Çin en yüksek altın üreten ülke iken Avustralya ikinci ve Rusya üçüncü sıradadır. Ülkemizde altın üretimi yıllık yaklaşık 25 ton iken çalışmada kullanılan cevherin alındığı Sudan'daki altın üretimi 80 ton civarındadır (Şekil 1.1).

2018 yılı altın rezerv dağılımlarının yer aldığı Şekil 1.2'den görüleceği üzere; Avustralya yüzde 18,1'lik pay ile dünyanın en büyük altın rezervine sahiptir (URL-1, 2019; URL-2, 2019). Ülkemizin Dünya üretimindeki payı ise yaklaşık %1 civarındadır (MTA, 2016).



Şekil 1.1. Ülkelere göre 2018 yılı altın üretim miktarı (ton) (URL-1, 2019).



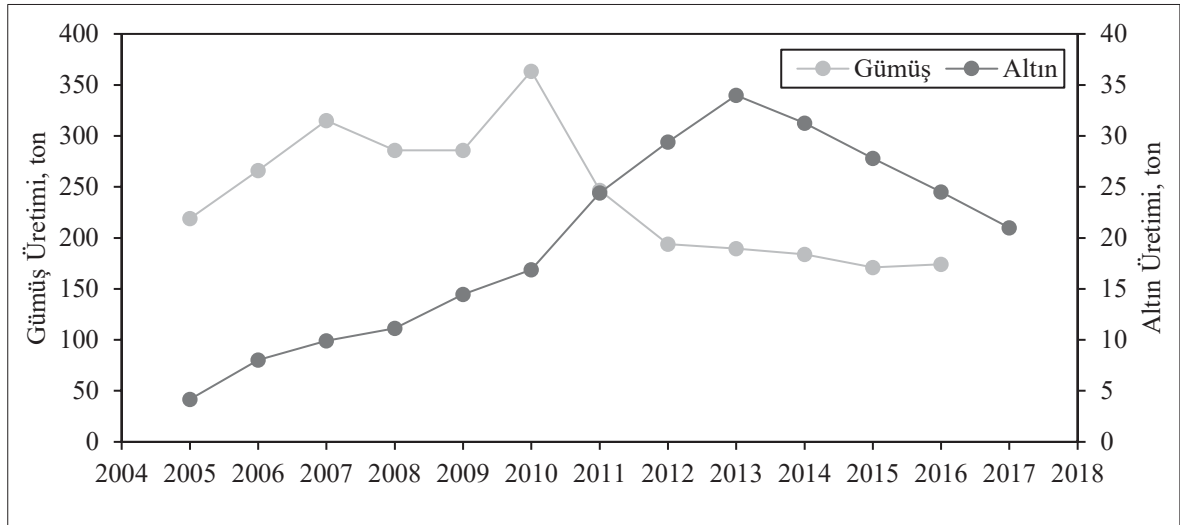
Şekil 1.2. 2018 yılı verilerine göre ülkelerin altın rezerv dağılımı (URL-2, 2019).

Gümüş çeşitli madenlerde ana ürün olmasına rağmen, esasen, üretimin azalmasına bağlı olarak kurşun-çinko madenleri, bakır madenleri ve altın madenlerinden yan ürün olarak elde edilmektedir. Birincil gümüş madenlerinden tedarik, toplam maden arzının %26'sını oluşturmaktadır. Fakat 2018 yılında bu oran %7'ye azalmıştır. Gümüşün %12'si yan ürün olarak altın, %38'i kurşun/çinko ve %23'ü de bakır ile elde edilmektedir. ABD'nin üretiminin üçte ikisinden daha fazlası polimetallik cevher yataklarından sağlanmaktadır. 2018 yılı verilerine göre, gümüş üretiminde Meksika birinci sırada iken ikinci ve üçüncü sırada ise Peru ve Çin gelmektedir (Tablo 1.1). En yüksek rezerv ise Peru ve Polonya'dadır (URL-3, 2019; MCS, 2019)

Tablo 1.1. Ülkelerin 2018 yılı gümüş üretimi ve rezervleri (MCS, 2019).

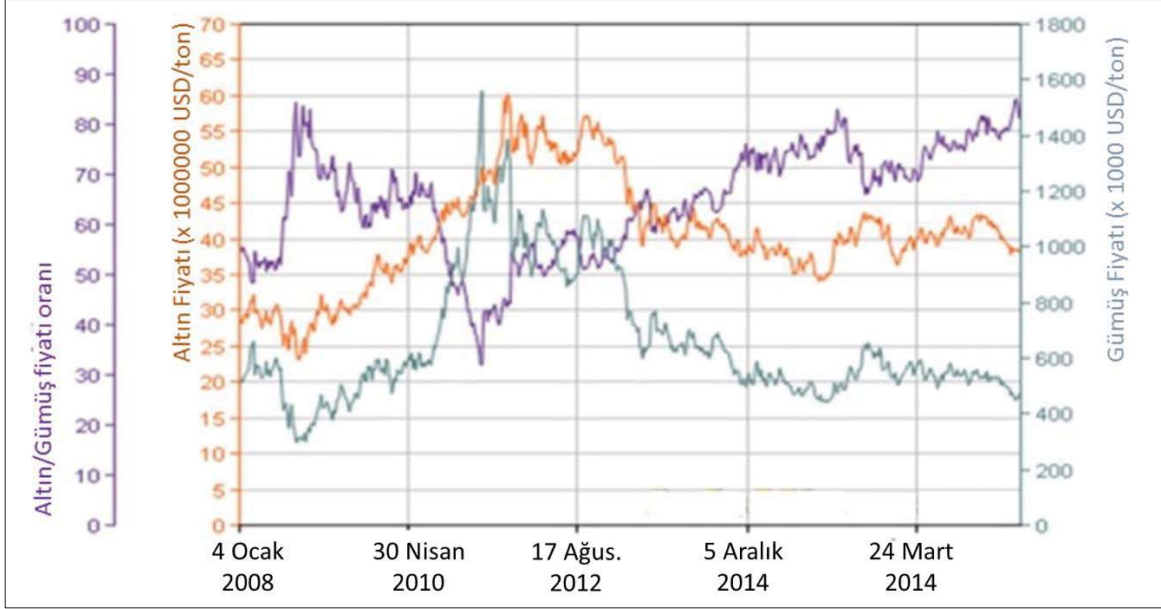
Ülkeler	Gümüş Üretimi, ton	Ag Rezerv, ton
Meksika	6100	37000
Peru	4300	110000
Çin	3600	41000
Şili	1300	26000
Polonya	1300	110000
Avusturalya	1200	89000
Bolivya	1200	22000
Rusya	1200	45000
Arjantin	1100	-
ABD	900	25000
Diğer Ülkeler	4800	57000
TOPLAM	27000	560000

Şekil 1.3'te görüleceği üzere, Türkiye'de altın üretimi Aralık 2017'de 21 ton iken, gümüş üretimi 2016 verilerine göre 175 ton'dur. 2005-2016 yılları arasındaki altın üretimine bakıldığında; 2005 yılında 5 ton civarında olan altın üretimi 2013 yılına kadar her yıl artış göstererek 2013 yılında yaklaşık 34 tona çıkmıştır. 2016 yılında 24,5 ton seviyesinde olup önceki döneme göre 27,8 tondan %11,87 oranında düşüşle gerilemiştir (URL-4, 2019; URL-5, 2019; URL-6, 2019).



Şekil 1.3. Türkiye'de 2005-2016 yılları arasındaki altın ve gümüş üretimi

Dünyada ons başına altın üretim maliyetleri 400-650 US\$ olmasına rağmen sürdürülebilir tüm maliyetler ele alındığında 1000-1050 US\$'ı bulmaktadır. Pazar fiyatlarının bu kadar artması küçük yatırımcıları ve yeni yatırımları etkilemiştir (MTA, 2016). Ayrıca; üretim seviyesindeki düşüşlerin dünya çapında meydana gelen metal fiyatlarındaki düşüşlerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Bu durum da ülkemizdeki altın üreticilerinin üretimlerini ve kapasite artışı için gerekli yatırımlarını etkilemiştir. Fakat altın madenciliğine yapılan yatırımların artmasıyla üretimin de daha fazla artması beklenmektedir. Altın üretiminin en yüksek seviyesi 2013 yılında 34 ton iken, 2000 yılında ise en düşük seviye olan 0,5 ton olarak gerçekleşmiştir (Şekil 1.3).



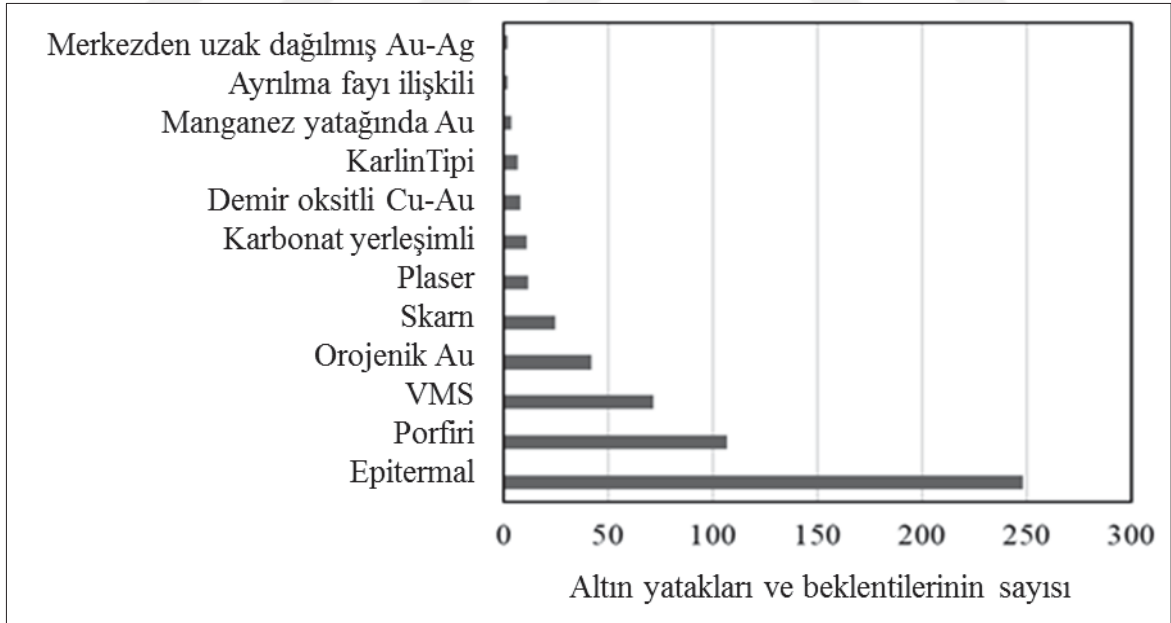
Şekil 1.4. 2008-2018 yılları arası altın ve gümüş fiyatlarının değişimleri (URL-7, 2019).

Şekil 1.4'te 2008-2018 yılları arasındaki altın ve gümüş fiyatlarının değişimleri ve birbirlerine oranlarının değişimi verilmektedir. Değişimler incelendiğinde; altın ve gümüş fiyatlarının genellikle benzer şekilde artış ve düşüş gösterdiği görülmektedir. 2010-2012 yılları arasında bir dönem gümüş fiyatlarının neredeyse altın fiyatlarına çok yaklaştığı görülse de sonraki yıllarda gümüş fiyatları altın fiyatlarının altında kalmıştır. Au/Ag fiyatları arasındaki orana bakıldığında ise oran genel olarak 30 ila 85 kat arasında dalgalandığı görülmektedir.

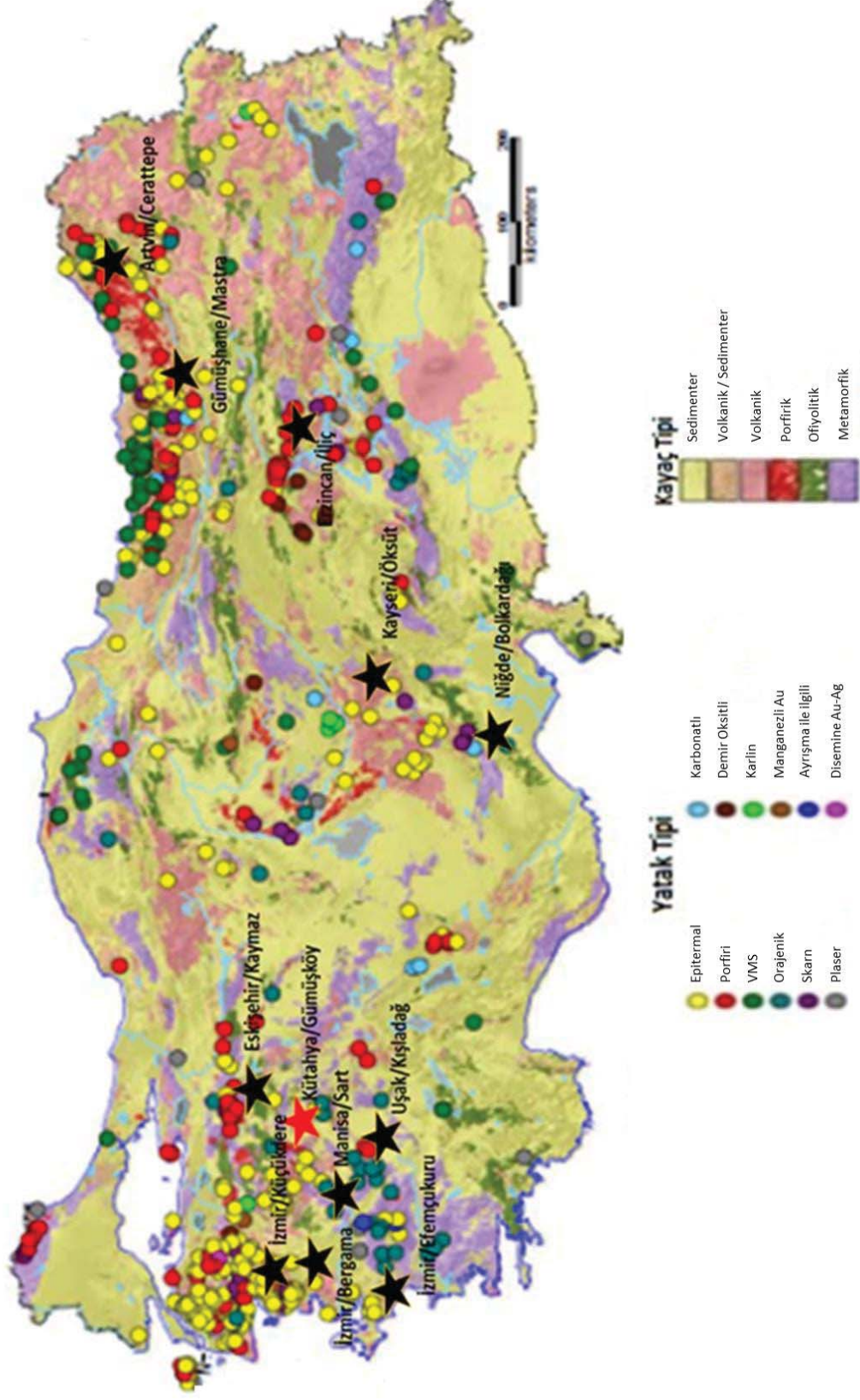
1.1.2. Türkiye’de Altın-Gümüş Yatakları ve Durumları ile Cıva Anomalisi

Türkiye’de bugüne kadar veri tabanında 540 adet altın yatağı bulunduğu rapor edilmiştir. Fakat bunlardan sadece %22’sine tekabül eden 120’si toplamda 2256 ton Au içeren mevcut hesaplanmış altın rezervine veya kaynaklarına sahiptir. Bu altın oluşumları çoğunlukla; epitermal, porfiri, volkanojenik masif sülfid (VMS), orojenik altın ve skarn tipi altın yatakları olarak 5 ana yataklanma tipine sahip olup altın oluşumlarının %91’ini temsil etmektedir. Diğer altın yatakları veya olası türleri arasında plaser, karbonat yerleşimli, demir oksitli Cu-Au, Karlin tipi, manganez tarafından barındırılan Au, merkezden uzağa dağılan Au-Ag içeren yataklar ve ayrılma fayı ilişkili Au yatakları da yer almaktadır (Şekil 1.5, Şekil 1.6) (Yiğit, 2015).

Bu yataklardan ekonomik açıdan en önemlileri, Kuroko ve Kıbrıs tipi VMS yatakların yanı sıra metamorfoza uğramış yataklar ile mezotermal ve lisvenit tarafından barındırılan sistemler içeren orojenik altın yatakları ve Karlin tipi yataklardır. Bu yatak türleri, ülkenin bilinen tüm altın varlıklarının %9’undan fazlasını içerir. Sadece porfiri ve epitermal altın yatakları, Türkiye’nin altın kaynağının yaklaşık %80’ini içermektedir (Yiğit, 2015).



Şekil 1.5. Türkiye’nin bilinen altın tipi yataklarının dağılımı (n=540)(Yiğit, 2015).



Şekil 1.6. Türkiye'nin bilinen altın/gümüş yatakları (Yiğit, 2015) ve işletilen madenler

Türkiye’de arama ve işletme aşamasında olan birçok proje bulunmaktadır. Ülkemizde Cumhuriyet tarihinin ilk altın madeni İzmir’in Bergama ilçesinde 2001 yılında faaliyete geçmiştir. Bu tarihten sonraki yıllarda Uşak/Kışladağ, Manisa/Sart, Gümüşhane/Mastra, Erzincan/Çöpler, İzmir/Efemçukuru, Eskişehir/Kaymaz, Niğde/Bolkardağ, Kayseri/Himmetdede, Ordu/Altın-tepe ve Sivas/Bakırtepe altın madenleri üretime başlamıştır. Şekil 1.7’de aktif işletme projeleri, kronolojisi ve yatak tipleri gösterilmektedir. Bu madenlerin yanı sıra; Çanakkale/Ağrı Dağı (Epitermal), Artvin/Cerattepe (VMS), Balıkesir/Bergama (Epitermal, porfiri), Çanakkale/Halilağa (Porfiri), Artvin-Erzurum/Hot Maden, Balıkesir/İvrindi, Balıkesir/Kepez (Porfiri), Balıkesir/Kızılçukur (Epitermal), Balıkesir/Kızıltepe, (Epitermal) Çanakkale/Kirazlı (Epitermal), Balıkesir/Kubaşlar (Epitermal), Balıkesir/Küçükdere (Epitermal), Ağrı/Mollakara (Porfiri), Bilecik/Muratdere (Porfiri), Kayseri/Öksüt), Artvin/Salınbaş (Porfiri), Bilecik/Söğüt (Epitermal), Kütahya/Tavşanlı (Epitermal), Çanakkale/Tv Tower (Epitermal, Porfiri), Yozgat/Yenipazar (VMS) madenleri aktif arama projeleri de devam etmektedir (MTA, 2016).

2000	• Sart (Manisa)	* Plaser Yatak
2001	• Ovacık (İzmir)	* Düşük Sülfidasyon Epitermal Yatak
2006	• Kışladağ (Uşak)	* Porfiri ve Skarn Tip Bakır-Kurşun-Çinko Yatağı
2009	• Mastra (Gümüşhane)	* Damar Tipi, Düşük Sülfidasyon Epitermal Yatak
2010	• Çukuralan	* Düşük Sülfidasyon Epitermal Yatak
2011	• Çöpler (Erzincan) • Kaymaz (Eskişehir) • Efem Çukuru (İzmir)	* Porfiri ve Skarn Tip Bakır-Kurşun-Çinko Yatağı * Lisvenit tipi, sedimenter kayalar ile granit kantağında gelişmiş olan silisleşmiş serpantin * Epitermal Yatak
2012	• Bolkardağ (Niğde)	* Karstik Yatak
2015	• Himmetdede (Kayseri) • Altın-tepe (Ordu)	• Düşük Sülfidasyon Epitermal Yatak • Epitermal Yatak
2016	• Bakırtepe (Sivas)	* Hidrotermal yatak
2017	• Öksüt (Kayseri)	* Yüksek Sülfidasyon Epitermal Yatak

Şekil 1.7. Türkiye’de faaliyet gösteren madenler ve yatak tipleri (Export, 2015; MTA, 2016; Öksüt, 2018; KOZA, 2019).

Türkiye’de 1987 yılından beri işletilen Kütahya-Gümüşköy’deki gümüş madeni doğrudan cevherden gümüş üreten ilk ve tek tesistir. Gümüş yatağı tenörü 178 g/t Ag içerikli olup 21,5 milyon ton rezerve sahiptir. Kütahya/Gümüşköy mevkiinde kurulan tesis, yılda ortalama 180 g/ton tenörlü, 1 milyon ton tüvenan cevher işleyerek %99,9 saflıkta 122,4 ton gümüş üretecek şekilde planlanmıştır. Ancak, planlanan kapasiteye henüz ulaşılammış olup iyileştirme çalışmaları ile 85 ton/yıl mertebesine erişilmiştir (DPT, 2001). Ayrıca İzmir/Bergama, Eskişehir/Kaymaz, Artvin/Cerrattepe ve Balıkesir/Küçükdere altın-gümüş oluşumlarında toplam 1093 ton gümüş rezervi bulunmakta olup Türkiye’nin gümüş rezervi 6385 ton metaldir (Dinçer, 1997; Celep, 2011). 2012 yılından itibaren Niğde/Ulukışla Bolkardağ Au–Ag Tesisi’nde de gümüş üretimi gerçekleştirilmektedir (Yoğurtcuoğlu, 2017). Ayrıca Rize-Çayeli ve Kastamonu-Küre-Aşıköy yataklarında bakır üretimi yapılmakta, yan ürün olarak gümüş değerlendirilmektedir (DPT, 2001). Tablo 1.2’de Türkiye’deki gümüş madenleri, rezerv ve tenörü verilmektedir.

Tablo 1.2. Türkiye’deki gümüş madenleri, metal rezervi ve tenörü (DPT, 2001).

Yer	Metal Rezervi (1000 ton)	Tenör (g/t)	Metal (ton)
Artvin–Borçka–Akarşen	662	28,0	18
Artvin–Cerrattepe (Demir Şapka)	7300	145,0	1245
Artvin–Cerrattepe (Masif Sülfür)	4100	21,0	
Artvin–Seyitler	1485	37,0	55
Balıkesir–Balya	8600	58,0	498
Balıkesir–Edremit–Altınoluk	242	25,0	6
Elazığ–Baskil–Nazaruşağı	49	4,2	önemsiz
Giresun–Ş. Karahisar–Asarcık	2068	50,0	103
İzmir–Karşıyaka–Altıntepe	357	42,8	önemsiz
İzmir–Ödemiş–Küre	96	1,0–3,0	15
Kastamonu–Küre–Aşıköy	11230	10,0	112
Kütahya–Merkez–Gümüşköy	21500	178	3827
Niğde–Ulukışla–Bolkardağ (I)	175	273,0	48
Niğde–Ulukışla–Bolkardağ (II)	152	140,0	21
Ordu–Ulubey–Akoluk	1048	19,0	20
Rize–Çayeli	10600	68,0	721
Sivas–İrmanlı–Aktepe	500	103,0	51
TOPLAM			6740

1.1.3. Altın/Gümüş Cevherleri ve Cıva İlişkisi

Uzun zamandan beri pek çok mineral oluşumları anormal cıva konsantrasyonlarının varlığı bilinmekte ve bu durum cevherlerin jeokimyasal araştırmalarında kullanılmaktadır (Rose vd., 1979; Rytuba, 2003). Sedimenlerde, topraklarda ve havadaki cıvanın jeokimyasal dağılım şekilleri, çeşitli büyük altın türleri ve baz metal oluşumları dahil olmak üzere mineral oluşumlarını bulmak için başarıyla kullanılmıştır (McCarthy, 1972; Sillitoe, 1995; Rytuba, 2003).

Cıva bulunuşu gözden geçirildiğinde, cevher kütleleri için yol buluculardan biri olma potansiyeline sahip olduğu görülmüştür. Cıva, yüksek iyonlaşma potansiyeline sahip kimyasal olarak kararlı bir elementtir ve sıcaklık etkisi altındaki uçuculuğu diğer metaller arasında benzersizdir. Yüksek iyonlaşma potansiyeli nedeniyle, atomik forma kolayca dönüşür. Cıva hareketliliği sıcaklığın etkisi altında büyük ölçüde artar ve çok düşük konsantrasyonlarda (ortalama 50-150 ppb) ve tekdüze (kaya tipi için herhangi bir tercih olmadan) gang kayalarda bulunur. Diğer yandan, mineralize kayalarda cıva, gang kayalara göre birkaç derece daha yüksek seviyelere zenginleşir. Düşük sıcaklıktaki cevherler yüksek miktarda cıva içerirken, yüksek sıcaklıktaki tortularda cıva içeriği belirgin şekilde azalır. Yapılan araştırmalarda; sülfür mineraller ve altındaki cıva içeriğinin çok sayıda analizi sonucu, altının belirli sülfür içeriği ile yüksek miktarda cıva içerdiğini göstermiştir. Bu iki gözlem, düşük sıcaklıklı altın cevherinde, bir yol bulucu olarak cıva kullanımı için en iyi hedefleri sağlayabileceğini göstermektedir. Ayrıca alternatif olarak, toprak ve kayaçlardaki toplam cıva içeriği maden yatağı belirlemede, daha tekrarlanabilir ve güvenilir sonuçlar elde etmenin bir yolu olabileceği varsayılmıştır (Maciolek ve Jones, 1987).

Bununla birlikte, birçok araştırmacı, sadece düşük sıcaklıkta değil, aynı zamanda yüksek sıcaklıkta altın oluşumlarında dahi yüksek konsantrasyonlarda cıva bulunduğunu belirtmektedir. Bu durum, bu tür yataklarda ikincil zenginleşmede sonucu Hg'nin yerleşmesini gösterir. İkincil zenginleştirme, minerallerin oksidasyonu ve yıkımı ile cıva (jeolojik zaman içinde) yıkanmasından kaynaklanır (Maciolek ve Jones, 1987).

Türkiye'de altın madenlerinin bulunduğu bölgelerde yapılan çalışmalarda, altın tespit edilen yerlerde cıva anomalilerine rastlanmıştır (Tablo 1.3). Ayrıca jeolojik incelemeler için alınan numuneler için mineralizasyon üzerine yapılan istatistiksel çalışmalarda da Au ve Hg elementi arasındaki korelasyonun yüksek olduğu yani Au mineralizasyonunda Hg'nin

bulunabilirliğinin yüksek olduğu belirtilmektedir (Rytuba, 2003; Yılmaz vd., 2007, 2010; Çolakoğlu vd., 2011; Yaylali-Abanuz vd., 2012).

Tablo 1.3. Türkiye’deki altın/gümüş/bakır madenleri çevresinde yapılan araştırmalarda tespit edilen cıva anomalileri

Bölge	Au, ppb	Ag, ppm	Cu, ppm	Hg, ppm	Kaynak
Ovacık/İzmir (44 numune)	1 - 80173	0,1 - 100	3 - 307	0,1 - 4,07	
Ovacık Altın Madeni, İzmir (14 numune)	1 - 10617	0,1 - 4,8	7 - 79	0,1 - 3,95	(Yılmaz vd., 2007)
Bergama/İzmir (8 numune)	1 - 77	0,1 - 4	8 - 77	0,07 - 3,95	
Murgul/Artvin (19 numune)	4,8 - 727,2	0,1 - >100	154,3 - 7330,5	0,02 - 0,33	(Sağlam ve Akçay, 2016)
Ovacık Altın Madeni, İzmir	1 - 25	0,16 - 0,41	6 - 27	0,04 - 0,4	(Dill vd., 2015)
Sardis, Manisa	1,29 ppm	7		4	(Brooks vd., 2017)
Akoluk, Ordu	20 ppm	220	473	>100	(Celep vd., 2010)
Arzu, Balıkesir	6,8 - 14278	0,3 - 48,1	2 - 7	0,01 - 0,16	(Yılmaz vd., 2013)

1.1.4. Altın-Gümüş Cevherleri ve Kazanım Yöntemleri

Yer kabuğunda; doğal altın, elektrüm, altın telluritler, altın bizmut (maldonit) ve altın rengi bakır (auricupride ve tetra-auricupride) gibi birçok farklı altın minerali vardır. Altın mineralleri, altın cevherini oluşturan oksit veya sülfür mineralleri (arsenopirit, pirit, tetrahedrit ve kalkopirit) ile ilişkilidir (Oraby, 2009).

Altın cevherlerinde bulunan mineraller ve bunlarla ilişkili elementler, cevher türüne göre değişir. Çeşitli miktarlarda doğal altın ve silika (SiO₂) içeren sülfürlü cevherler; sfalerit (ZnS), kalkopirit (CuFeS₂), zinober (HgS), galen (PbS), pirit (FeS₂) dahil, ancak bunlarla sınırlı olmamak üzere silvinit ((Au,Ag)Te₂), realgar (AsS), arsenopirit (FeAsS), ellisit (Tl₃AsS₃) ve diğer talyum-arsenik-antimon-cıva içeren sülfidler ve sülfü tuzları içerir. Oksit cevherleri ise, bu minerallerin yanı sıra silika (SiO₂), limonit (FeO.OH.nH₂O), kalsit (CaCO₃), kil mineralleri ve demir oksitlerini farklı oranlarda içerebilir (EPA, 1994).

Altın ve gümüşün cevherden kazanımı; cevherin mineralojik yapısına, rezervi ve tenörüne bağlı olarak kimyasal, fiziksel ve fizikokimyasal yöntemlerle yapılabilmektedir.

Oluşum ve davranış şekilleri açısından altın ve gümüş birbirine benzerlik gösterdiğinden, kazanım yöntemleri de benzerdir. Tablo 1.4'te altın cevheri ve değerlendirme yöntemleri yer almaktadır.

Tablo 1.4. Altın cevherleri ve değerlendirme yöntemleri (SME, 1985).

Mineral Oluşumu	Zenginleştirme Yöntemi
Alüvyal altın	1. Gravite Zenginleştirme 2. Amalgamasyon
Damar tipi cevherler (Serbest taneli)	1. Gravite Zenginleştirme 2. Amalgamasyon 3. Doğrudan siyanür liçi - Pulp içinde aktif karbon ile liç
Sedimanter tipi cevherler (Serbest taneli)	1. Doğrudan siyanür liçi 2. Refrakter karbon muamelesi - Direk siyanürleme
Altın tellüridler	1. Kollektif flotasyon – Kavrma - Siyanürleme 2. Direk siyanür liçi - Filtrelemiş atıkların SO ₂ ile muamelesi - Sülfid flotasyonu - Konsantrelerin kavrulması - Siyanürleme 3. Flotasyon - Konsantrelerin siyanür liçi - Siyanür liçi artığının kavrulması - Tekrar siyanür liçi 4. Direk siyanür liçi (Bromür ilavesi ile)
Altın cevherleri (Pirit ve markasitli)	1. Flotasyon - Konsantrenin ergitilmesi 2. Flotasyon - Konsantreleri siyanür liçi
Altın cevherleri (Pirotinli)	1. Havalandırılarak siyanür liçi (Düşük alkali ortamda) 2. Doğrudan siyanür liçi - Siyanür liçi artığının flotasyonu - Flotasyon konsantresinin tekrar siyanür liçi veya tekrar öğütme veya kavrma veya tekrar siyanür liçi
Altın cevherleri (Arsenopiritli)	1. Doğrudan siyanür liçi 2. Flotasyon – Kavrma - Siyanür liçi 3. Bakteri - Siyanür Liçi
Altın cevherleri (Bakırlı)	1. Flotasyon - Konsantrelerin ergitilmesi - Elektro rafinasyon süresince geri kazanım 2. Flotasyon - Molibden konsantrelerinin siyanür liçi
Refrakter altın cevherleri (karbonatlı)	1. Kavrma – Siyanür liçi 2. Cevheri klörlama – Siyanür liçi 3. Grafit flotasyonu - Atıkların siyanür liçi
Altınlı kurşun-çinko cevherleri	1. Flotasyon - Konsantrelerin ergitilmesi 2. Jig ile zenginleştirme – Amalgamasyon -Yatay fırınlama

Altın zenginleştirmesinde genel olarak dünyada dört ana metot uygulanmaktadır (Sayın, 2010);

- Gravite konsantrasyonu (çoğunlukla altının nabit olduğu plaser altın cevheri yataklarında),
- Flotasyon (kayaçtaki diğer minerallerle altının birlikte bulunduğu ve baz metal cevherleri için) ve sonrasında pirometalurji,
- Siyanür liçi (en güncel ve modern yöntem olan ve dünya altın üretiminin %83'ten fazlasına uygulanan),
- Cıva ile amalgamasyon (geri dönüşü mümkün olmayan çevresel etkileri olan ve halen uygulanan).

İşletme maliyeti yüksek ve yüksek sıcaklık gerektiren pirometalurjiye karşı daha avantajlı olan liç işlemi; kolay ve ucuz olması, düşük tenörlü cevherlere yaygın olarak uygulanıyor olması, prosesin yüksek sıcaklık gerektirmemesi gibi üstünlükler nedeniyle önemlidir. Ayrıca, değerli metaller doğrudan çözüldüğü kazanılmakta ve SO₂ (kükürt dioksit) gibi zararlı gazların emisyonunun önlenmesiyle de çevreye daha az zararlı ve giderimi daha düşük maliyet gerektiren atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu avantajların yanı sıra bazı dezavantajlara da sahiptir. Bunlar çözüldüğü düşük metal kazanımı, düşük sıcaklık uygulanması ve katı-sıvı ayırımındaki güçlükler nedeniyle fazla zamana gereksinim duyulması ve saflaştırma sırasındaki kirliliklerin olumsuz etkileridir (Sayın, 2010).

Liç işlemi değerli metal içeren malzemelerden metalin kazanılması için kullanılan bir prosestir. Bu bağlamda cevher, cevher konsantreleri, atık veya mücevher, elektronik hurda ve diğer hurda malzemeleri dahil olmak üzere diğer metal içeren malzemelerden metalin kazanımı mümkündür.

1.1.4.1. Siyanürleme Prosesi

Çoğu altın madeni için siyanürleme yöntemi kullanılmaktadır. Cevherdeki altın içeriğine göre uygulanacak siyanür liç prosesi belirlenmektedir. Genel olarak iki temel tür siyanürleme işlemi vardır. Bunlar; tank liçi ve yığın liçidir. Ek olarak, tank liçi, iki farklı işlem türünden birini içerir; bunlardan biri pulp içinde karbon (CIP) iken diğeri liç içinde karbon (CIL) yöntemidir (EPA, 1994).

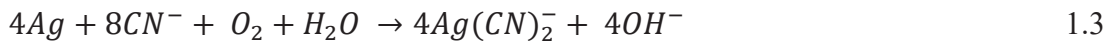
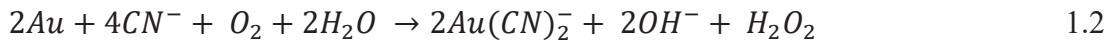
Siyanür liçinde, bir azot ve bir karbon atomunun birleşmesiyle oluşan siyanür (CN⁻) kullanılmaktadır. Genelde NaCN ve KCN şeklinde siyanür tuzları halinde kullanılmakta

olup asit ve zayıf bazlarla birleştiğinde ya da suda çözüldüğünde HCN gazı çıkar (Denklem 1.1).



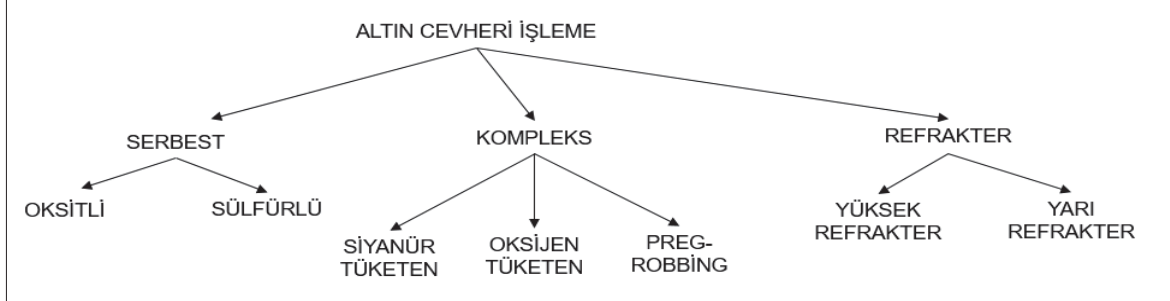
pH'a bağlı olarak reaksiyonun yönü değişmektedir. pH=9,3'te çözeltilde eşit miktarda HCN ve CN⁻ bulunurken; pH<9,3'te HCN daha fazla, pH>9,3'te CN⁻ daha fazla oluşmaktadır. Metaller üzerinde hiçbir çözücü etkisi olmayan HCN gazı, toksik ve havadan hafif olup kolayca yayılma özelliğine sahiptir. Zehirli olan bu gaz, 2,5 ppm dolayında bazı etkiler göstermektedir. 100-200 ppm alındığında 1 saat içinde ölümlere sebep olurken 300 ppm dolayında alındığında ani ölümlere neden olmaktadır. Siyanür liçi tesislerinde HCN oluşması sağlığa zararlı olduğundan istenmemekte ve kireç ilavesiyle pH 10,5'un üzerinde ayarlanmaktadır (Küçük, 2007; Sayiner, 2012).

Siyanür prosesi; alkali ortamda (pH=10,5-11) ve atmosferik şartlar altında NaCN veya KCN (~1 g/L) ile cevherdeki değerli metallerin (altın, gümüş) oksijen varlığında çözüldürülmesi olarak tanımlanmaktadır (Gupta ve Mukherjee, 1990; Rubisov vd., 1996). Altının siyanür ile çözünme denklemi Elsner denklemi ile ifade edilmekte olup gümüşün de çözünürlüğü aynı reaksiyonla gerçekleşmektedir (Habashi, 1997).



La Brooy vd.'a (1994) göre; genel olarak altın cevherleri, Şekil 1.8'de gösterildiği gibi, 'serbest', 'kompleks veya refrakter' olarak sınıflandırılmaktadır. Serbest altın cevherleri (%80'i 75 µm altında tane boyutuna öğütüldükten sonra), geleneksel siyanür liçi ile 20-30 saat içinde >%90 verimle altının kazanımı sağlanan cevherlerdir. Geleneksel siyanürleme ile ekonomik altın kazanımı sağlanamayan cevherlere 'refrakter' denir. Bu incelemede; sadece önemli ölçüde daha yüksek siyanür veya oksijen gereksinimlerinin kullanılmasıyla ekonomik altın kazanımı sağlayan cevherler 'kompleks' olarak adlandırılmaktadır. Sonuç olarak bu incelemede altın cevheri işlemede, serbest altın cevherleri oksitli ve sülfürlü cevherler olmak üzere ikiye ayrılırken kompleks cevherler ise siyanür tüketen, oksijen

tüketen ve preg-robbing cevherler diye üçe ayrılmaktadır. Refrakter cevherler de yüksek refrakter ve yarı refrakter özellikli cevherler olarak sınıflandırılmıştır.



Şekil 1.8. Altın işleme rotası seçimi (La Brooy vd., 1994).

Cevherler, üç temel nedenden dolayı geleneksel siyanürlemeye cevap vermeyebilir. Birincisi; yüksek derecede refrakter cevherlerde altın, mineral matrisi içerisinde yer alabilir, böylece çözücü liç reaktifleri altın mineraline erişemez. İkincisi; karmaşık cevherlerde, cevherdeki reaktif mineraller, yan reaksiyonlar ile liç reaktiflerini tüketebilir ve altın liçi için pulp içinde siyanür veya oksijen yetersiz duruma gelebilir. Üçüncü olarak, cevherin bileşenleri, çözülmüş altın siyanür kompleksini adsorbe edebilir veya çökeltebilir. Böylece liç çözeltisinden kaybolur. Bazı cevherlerde bu faktörlerin her birinin etkisi olabilir, bu da liç işleme stratejisini etkileyecektir (La Brooy vd., 1994).

1.1.4.2. Cıva ile Amalgamlama ve Atıkları

Cıva, metalik altın ve gümüş ile amalgam oluşturma özelliğine sahip olduğundan, bu özelliği, altın ve gümüşü cevherlerden konsantre etmek ve kazanmak için etkili bir teknik olarak kullanılmıştır (Oraby, 2009).

Amalgamasyon işleminde cıva yüzey gerilimi suyunkinden daha büyük, ancak altından daha az olduğundan, cıva altın parçacıklarının yüzeyine adsorbe olur. Ek olarak, cıva yoğun bir ortam görevi görür. Daha hafif gang malzemesi üstte yüzerken altın cıvaya gömülür. Ortaya çıkan amalgam ısıtıldığında, cıva buharlaşarak altın bırakır. Özellikle altın, $AuHg_2$ ve Au_8Hg 'den çok çeşitli bileşikler oluşturmak için cıva ile birleşebilir. $AuHg_2$, Au_2Hg ve Au_3Hg olarak üç temel altın birleşimi vardır. Cıva ayrıca oda sıcaklığında ve 100 °C'de sırasıyla %0,14 ila %0,65 altın çözebilir (EPBC/5477, 2010). Ancak elektrumun (Au-Ag) halindeki altın bileşiklerinin yüzey gerilimi amalgamasyon için uygun olmadığından

amalgam işlemleri yapılamamaktadır. Küçük boyutta altın tanelerinde (<400 mikron) bu yöntemin uygulanabilirliğinde güçlükler olmaktadır. Yine ortamda bulunan empürütelerin (demir oksit, demir sülfür, tellürid, arsenik, antimuan ve bizmut gibi) varlığı durumunda amalgamasyon güçleşmekte ve cıva sarfiyatı artmaktadır. Cıvanın zehirli olması, insan ve çevre sağlığını olumsuz etkilemesi nedeniyle eski çağlardan beri uygulanan bu prosesin uygulanması giderek azalmaktadır (Çilingir, 1996).

Cıva genellikle atık olarak bırakılır veya atmosfere buharlaştırılır. Belirli bir bölgeden kayıp büyüklüğü ve cıvalı bırakma araçları Au-Hg ayırma prosedürleri ile tanımlanır. Küçük maden işletmelerinde çeşitli işletme yöntemleri kullanılmaktadır. Altın üreticileri tarafından kullanılan tipik amalgamlama yöntemleri;

- 1) Bütün cevher amalgamasyonu: Cıva bütün cevherle karıştırılır; gravite konsantrasyonu sırasında savaklara sokulur, öğütme devresine gönderilir veya bütün cevher bakır plakalar kullanılarak işlenir)
- 2) Sadece gravite konsantrasyonunun amalgamasyonu: Cıva, karıştırıcılar veya varillerde konsantrasyonla karıştırılır. Amalgamın ağır minerallerden ayrılması, su kuyularında, havuzlarda veya dere kenarlarında kaydırılarak gerçekleştirilir (EPBC/5477, 2010).

Amalgamasyon yöntemi, yirminci yüzyılın başına kadar sömürge altındaki güney ve orta Amerika'daki gümüş rezervlerinin tükenmesi nedeniyle ve daha sonra siyanürlemenin bulunduğu zamana kadar geniş çapta kullanılmıştır. Ne yazık ki yakın zamanda, tropik bölgelerde yer alan gelişmekte olan ülkelerin çoğunda ekonomik ve sosyal faktörler nedeniyle altın kazanımı için ucuz, kolay ve güvenilir bir ekstraksiyon işlemi olan cıva ile amalgamasyon işlemi madenciler tarafından yaygın bir şekilde kullanılmaya devam etmiştir (Valenzuela ve Fytas, 2002; Oraby, 2009).

Altın fiyatlarının ve yoksulluğun artması, altın üretiminde Hg ile amalgamasyon yöntemini kullanan küçük ölçekli altın madenciliğinin çoğalmasına neden olmuştur. 70'ten fazla ülkede 15 milyona yakın işçi cıva ile amalgamlamanın kullanıldığı ilkel ve küçük ölçekli altın madenciliğinde görev almaktadır. Net olarak kayıt altına alınmamış olmakla beraber 50'den fazla gelişmekte olan ülkede uygulanan ilkel madencilik faaliyetleri ile 2007 yılında yapılan araştırmaya göre her yıl 500 ila 800 ton altın üretildiği gösterilmiştir. Bu miktar dünya altın üretiminin yaklaşık %20-30'una denk gelmektedir (Swain v.d., 2007; Velasquez-Lopez vd., 2011).

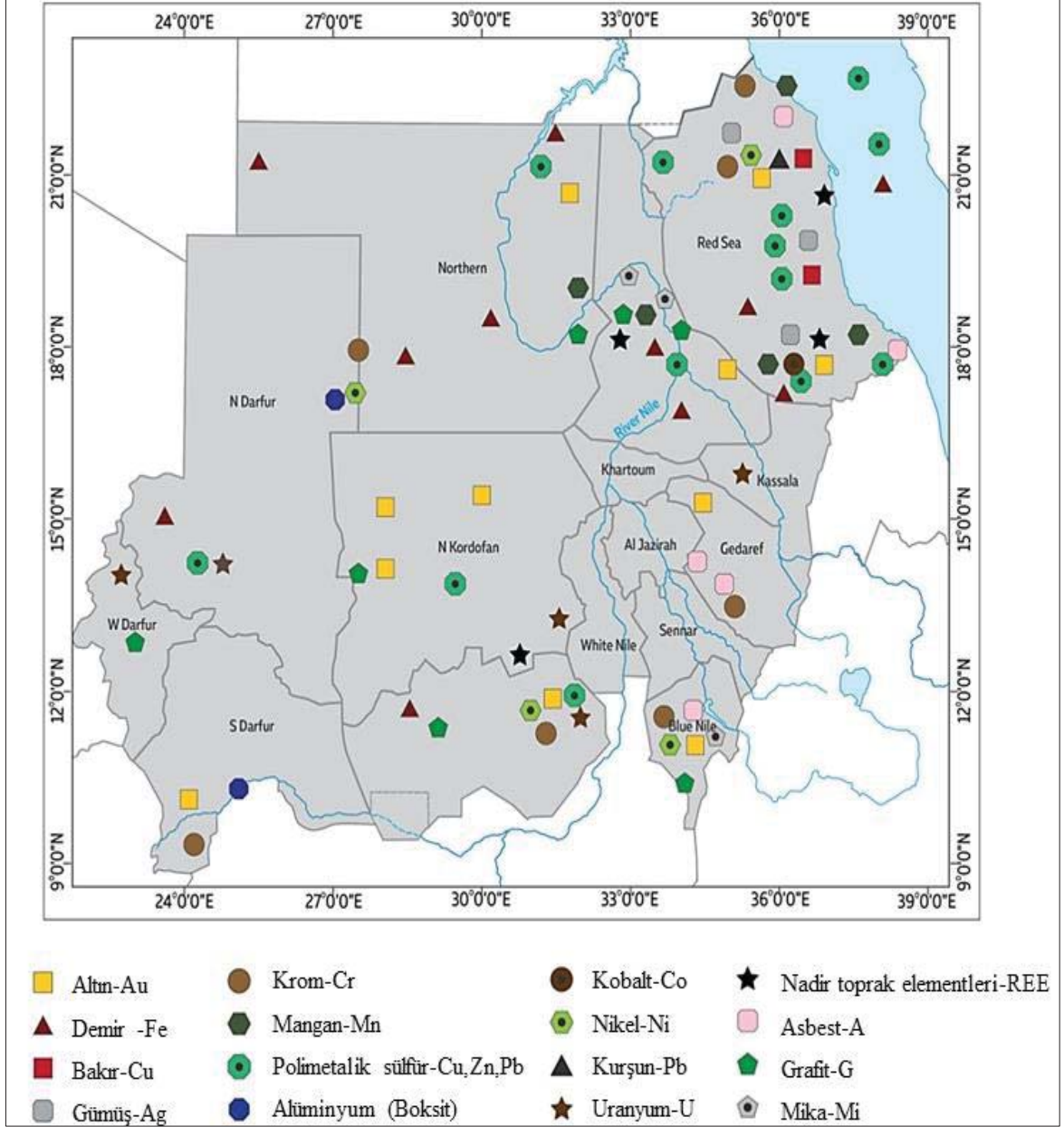
Cıva kullanımını yasaklayan yasalara rağmen, küçük ölçekli altın madenciliğinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Madencilerin, üretilen bir gram altın başına ortalama 1g ile 2 g Hg kaybettiği tahmin edilmektedir; dolayısıyla, bu işlem ile yılda yaklaşık 1000 ton Hg biyosfere salınmaktadır ve bunun tahmini 300 tonu doğrudan atmosfere yayılmaktadır. Bu aktivite tarafından tüketilen hemen hemen tüm Hg bir şekilde çevreye salınır. Hg'nin bu etkinlikler yoluyla önde gelen tüketicisinin Çin, Endonezya, Brezilya, Kolombiya, Peru, Filipinler, Venezuela ve Zimbabwe' olduğu düşünülmektedir (Swain v.d., 2007). Velasquez-Lopez vd. (2011) tarafından yapılan çalışmada gravite atıkları ve amalgamasyon atıklar incelenmiş olup bu atıkların 150-350 ppm Hg ve 1,5-5 ppm altın içeriği belirtilmektedir. Bu durum da Hg kullanımıyla altın üretimi sonucu atıklarda ciddi miktarda Hg kirliliğini ortaya koymaktadır.

1.2. Sudan'da Altın Madenciliği

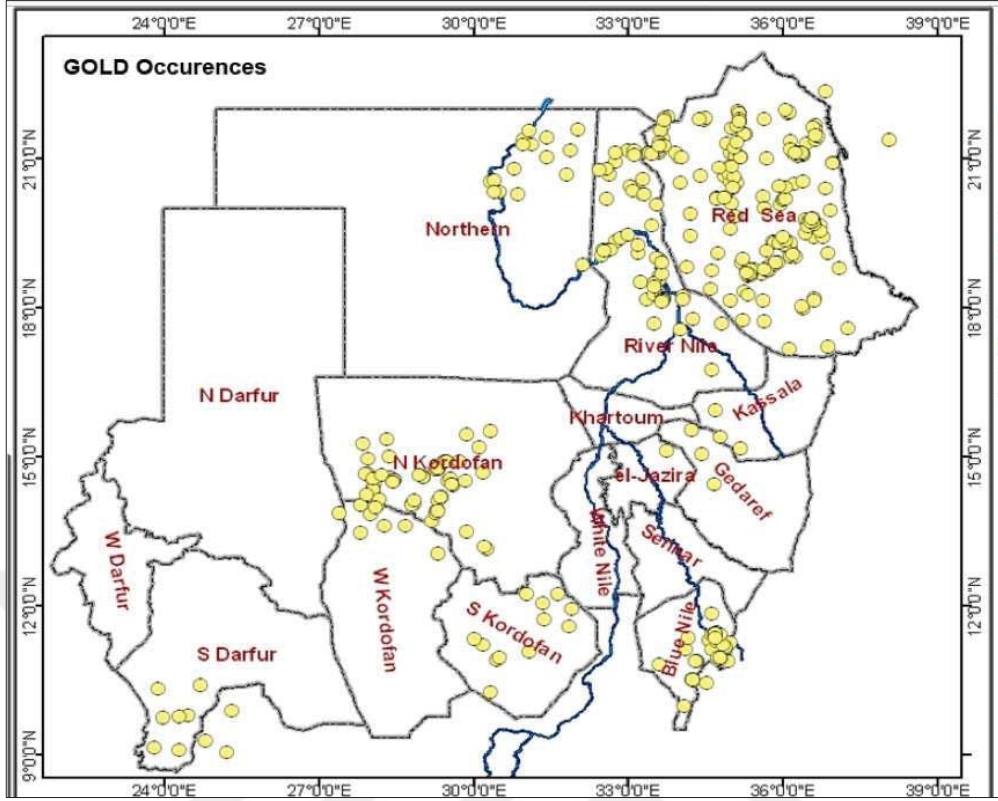
Hem Afrika hem de Arap Yarımadası için Sudan stratejik önem taşımaktadır. Mısır, Çad, Libya, Orta Afrika, Suudi Arabistan, Güney Sudan, Etiyopya ve Eritre ile komşudur. 18 vilayetten oluşmaktadır. Maden zenginliği açısından dünyanın önde gelen ülkeleri arasındadır. Geniş yüzölçümü, Afrika kıtasında bulunması ve değişken jeolojik yapıya sahip olmasından dolayı ülkenin çeşitli bölgelerinde farklı ve değerli madenler yer almaktadır (MÜSİAD, 2017). Şekil 1.9'da Sudan mineral potansiyelinin haritası (URL-8, 2019) ve Şekil 1.10'da Sudan altın jeoloji haritası yer almaktadır (Onour, 2018).

Sudan; birçok eyaletinde ilkel madencilik faaliyetleri uygulanan bir ülke olarak dikkat çekmektedir. 2016 yılı itibariyle yaklaşık 2 milyon insanın altın madenciliği faaliyetlerine katıldığı belirtilmektedir. Altın madenciliğinin ülke ekonomisindeki artan önemine rağmen, ülkedeki ilkel altın madenciliği coğrafi olarak geniş alanlarda gerçekleşmesi nedeniyle genel olarak devlet idare organlarının madencilik faaliyetlerini izlemek için yeterli kaynaklara sahip olmadığı görülmektedir (Onour, 2018).

Sudan'da şu anda altın yönetiminin çarpıcı bir özelliği, altın üretimi ve işleme operasyonlarında yer alan ilgililerin çeşitliliği ve çok olmasıdır (Onour, 2018). İlkel altın madenciliği operasyonları şu anda toplam ulusal üretimin ~%85'ine katkıda bulunmaktadır. Üretimin %12 ila %15'i büyük ve küçük ölçekli madencilik işlemlerinden gelmektedir (İbrahim, 2015).

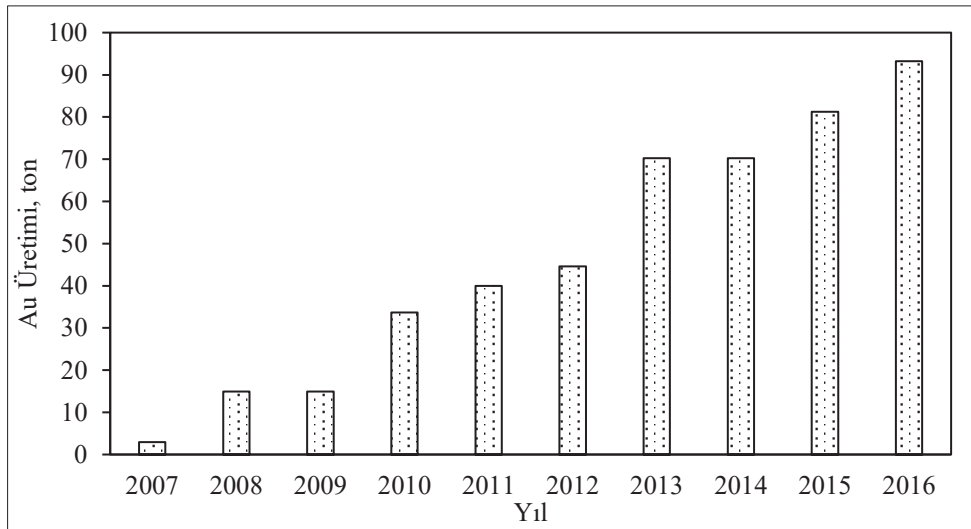


Şekil 1.9. Sudan mineral potansiyeli (URL-8, 2019).



Şekil 1.10. Sudan altın jeolojisi (Onour, 2018).

Sudan'daki altın üretimi hızla artmaktadır. 2010-2016 yılları arasında altın üretimi 400 ton'dan fazladır. 2016 yılında 93,4 ton üretilmiştir (Şekil 1.11) (URL-8, 2019). 2018 yılı verilerine göre altın üretimi ise 80 ton (Şekil 1.1) civarında olup ülkemizle kıyaslandığında 2,4 katı oranında üretim gerçekleştirilmektedir.



Şekil 1.11. Sudan'da yıllar bazında altın üretimi (URL-8, 2019).

Şekil 1.12’de Sudan’daki altın madenciliğine örnek resimler yer almaktadır. Üretimin çoğunluğu cıva kullanılarak amalgamasyon işlemi ile gerçekleştirilmektedir. Altın cıvanın ısıtılmasıyla elde edilmektedir ve oluşan Hg buharı atmosfere salınmaktadır. Böylelikle; kirlenmiş su, hayvansal ve mahsul ürünlerinin kirliliği ve buhar solunması nedeniyle insanlarda ciddi sağlık sorunlarına neden olmaktadır (Ibrahim, 2015).



Şekil 1.12. Sudan’da altın madenciliği (Ibrahim, 2015).

1.3. Cıvanın Siyanürleme Prosesi Üzerine Etkileri

Altın (ve gümüş) madenciliği işlemleri sırasında sıklıkla bulunan ve çözülen diğer elementler arasında bakır, kurşun, çinko, nikel, demir, kobalt ve cıva bulunmaktadır (Boyle ve Smith, 1994; Coles ve Cochrane, 2006). Bir çok altın ve gümüş yatağı, altın ve gümüşün yanı sıra 15 ppm’den daha fazla cıva da içermektedir (Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984).

Altın için güçlü bir reaktif olan siyanür, cıva için de eşit derecede güçlüdür (Miller vd., 1995). Siyanürleme işlemi sırasında %85-90 civarında altın çözünürken, tipik olarak %10-30 civarında da cıvanın çözüldüğü belirtilmektedir (Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984;

Gabby, 2013). Sharpe (1976)'ye göre cıva, siyanür ile oksidasyon sonucu $Hg(CN)_2$ ve $Hg(CN)_4^{2-}$ kompleksini oluşturur (Miller vd., 1995). Siyanür; altın, gümüş, bakır ve demir gibi elementlerle de kompleksler oluşturur, ancak suda çözünür cıva-siyano kompleksleri, en kararlı olanlardandır ve özellikle de maden atıklarından uzaklaştırılması zordur (Boyle ve Smith, 1994; Matlock vd., 2002; Coles ve Cochrane, 2006; Gabby, 2013).

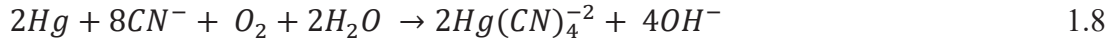
Tablo 1.5'de bazı metal iyonlarının siyanür ile kompleksleri ve iyonlaşma sabitleri yer almaktadır. İncelendiğinde siyanür ile altın/gümüş kazanımı sırasında sağlık ve çevresel açıdan tehlikeli olan cıvanın da çözüldüğünü ve çok kararlı bir bileşik oluşturduğu görülmektedir.

Tablo 1.5. Metal iyonlarının siyanür ile kompleksleri ve iyonlaşma sabitleri (Atak, 1990).

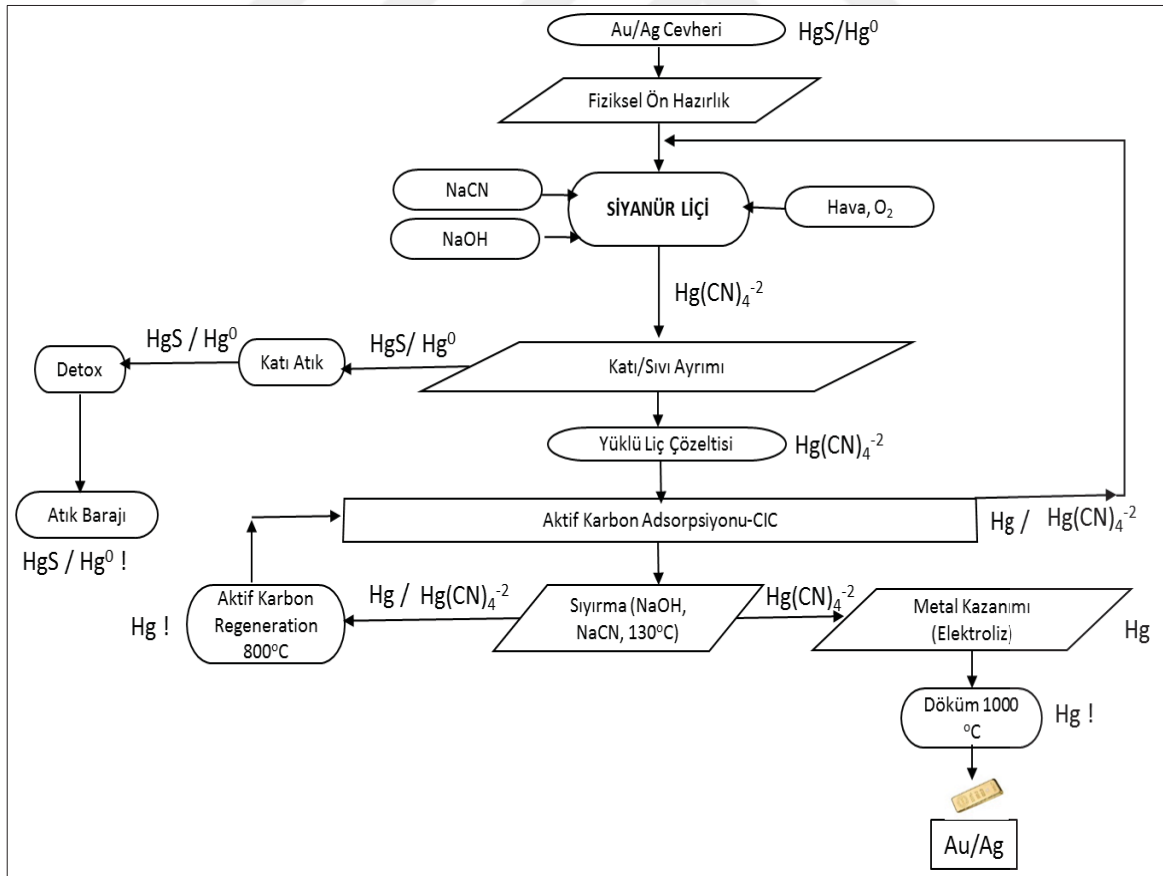
Metal - Siyanür Kompleksleri	İyonlaşma sabitleri
$Hg(CN)_4^{2-}$	4×10^{-42}
$Au(CN)_2^-$	5×10^{-39}
$Fe(CN)_6^{4-}$	1×10^{-35}
$Cu(CN)_2^-$	2×10^{-24}
$Ag(CN)_2^-$	$1,8 \times 10^{-19}$
$Zn(CN)_4^{2-}$	$1,2 \times 10^{-18}$

Altının siyanürlenmesi sırasında cıva ve metal sülfürler için cıva siyanür kompleksleri 1.4 - 1.9 reaksiyonlarına göre oluşmaktadır (Sandberg vd., 1984; Çelik vd., 1998; Misra v.d., 1998b). Cıva siyanür türlerin oluşumu, çözeltinin pH'ına ve siyanür konsantrasyonuna bağlıdır. Örneğin; $HgCN^+$ ve $Hg(CN)_2$, pH 8 ila 10 ve düşük siyanür konsantrasyonlarında daha karardır, oysa $Hg(CN)_3^-$ ve $Hg(CN)_4^{2-}$ daha yüksek siyanür konsantrasyonlarında ve daha yüksek pH seviyelerinde karardır (Misra v.d., 1998b).





Stokiyometrik olarak bakıldığında; cıvanın çözünmesi için gerekli olan siyanür konsantrasyonunun altın ile kıyasladığında 2 katı olması gerektiği görülmektedir. Bu nedenle altın çözünmesinde altınla çözünen Hg için kullanılan siyanür fazla olacağından siyanür tüketiminin artmasına neden olacaktır. Ayrıca kirliliğe sebep olan cıvanın siyanür liçi esnasında cevherdeki çözünmesi, liç işlemini takip eden proseslerde (çözelti saflaştırma/kazanım süreçlerini) olumsuz etkilere neden olmaktadır. Şekil 1.13’de Serbest veya refrakter altın cevherlerinden siyanür liçi ile altın kazanımı için genel akım şeması yer almakta olup Hg’nin çözünmesi ve prosesteki yerleri belirtilmektedir.



Şekil 1.13. Siyanür liçi ile serbest veya refrakter altın cevherlerinden altın kazanımı için genel akım şeması

Çözeltiden $Au(CN)_2^-$ formunda altının adsorplanmasında aktif karbon kullanılmaktadır (Gabby, 2013). Washburn ve Hill (2003)'e göre aktif karbon altın ve gümüşün yanında cıvanın da adsorplandığını belirtmiştir. Ayrıca, altın, gümüş ve cıva; pulp içinde karbon devresinde (CIP) aktif karbon ile liç çözeltisinden adsorbe edilir (Staker vd., 1984). Bu durumda, cıva geri dönüşümlü liç çözeltilerinde birikir, çünkü cıvanın sadece bir kısmı yükleme devresinde karbon üzerine adsorplanır (Miller vd., 1995). Metaller, sıcak sodyum hidroksit-sodyum siyanür veya alkol-sodyum hidroksit-sodyum siyanür çözeltileri ile karbondan sıyrılır. Metaller çözeltiden elektrolizle çelik yün katodlarına geri kazanılır (Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984). Katodlar, Au-Dore çubuklarının eritilmesinden önce Hg'yi uzaklaştırmak için 650-700 °C (1202-292 °F)'de vakum altında yeniden düzenlenir (Staker vd., 1984). Aktif karbona altının yanı sıra cıvanın da adsorplanması, altın için gerekli aktif karbon yüzey kapasitesinin azalmasına da neden olur.

Adsorplama ve sıyırma işlemini takiben uygulanan elektro kazanım işlemi sırasında Au, Ag ve Hg metallerinin üçü de bir amalgam olarak bir araya gelmektedir. Altın, diğer elementlerden kolay bir şekilde ayrılmakta fakat gümüş ve cıva proses sonunda kadar (fırınlama) birlikte kalmaktadır (Gabby, 2013).

İstenmeyen cıvanın daha da saf hale getirilmesinde kullanılan rafinasyon (fırınlama) işlemleri için, cıvanın düşük kaynama noktası(375 °C) ve düşük buharlaşma ısısı (295,6 J/g) kullanılmaktadır (Washburn ve Hill, 2003; Gabby, 2013). Bu işlem ile aynı zamanda taşınması ve nakliyesi tehlikeli olan metalik cıva oluşmaktadır. Bu ürünün pazarlanabilirliği çok sınırlıdır (Gabby, 2013).

Ayrıca, altın saflaştırılmasında kullanılan Merrill-Crowe Prosesi ile altın ve gümüşün kazanımı için altın ve gümüşün birlikte çöktürülmesinde çinko kullanılmaktadır. Bulgular, siyanürleme tanklarına giren cıvanın %50'sinin hem Merrill-Crowe hem de CIP işlemlerinde siyanür-cıva kompleksleri oluşturarak çözüldüğünü göstermektedir. Merrill-Crowe işleminde, tankta sıkışan ve nihayetinde geri kazanılabilen cıva miktarı, sisteme giren cıva miktarının neredeyse dörtte birini temsil eder (Velasquez-Lopez vd., 2011). Washburn ve Hill (2003), bu prosesin diğer metallerin de (bakır, cıva gibi) çöktürülmesinde de kullanılabileceğini belirtmiştir (Gabby, 2013). Fakat yüksek cıva konsantrasyonunun (>50 g/ton) varlığında, çinko ile altın sementasyonun verimliliğini önemli ölçüde azaldığı belirtilmektedir (Miller vd., 1995; Marsden ve lain House, 2006).

Katotların eritilmesi ve aktif karbonun yeniden aktifleştirilmesi sırasındaki sağlık tehlikesi nedeniyle cıva ya geri kazanılmalı ya da çökeltilmelidir (Sandberg vd., 1984).

Genel olarak, cevherden çıkarılan az miktarda cıva ekonomik değerinden daha fazla sıkıntı vericidir. Ayrıca altın ve gümüşten cıvanın ayrılması için ilave işlem adımları gerektirmektedir (Staker vd., 1984).

1.4. Cıva

Ağır bir metal olan cıva gümüş renkli, oda sıcaklığında (25°C) sıvı halde bulunan 5 elementten (galyum, brom, selyum, cıva ve fransiyum) birisidir (Özdağ, 2015). Cıva, periyodik tablonun “geçiş metalleri” element serisine ait ağır bir metaldir. Doğada üç formda (elementel, inorganik ve organik), bulunmakta olup her biri kendi toksik özelliğine sahiptir (Tchounwou vd., 2012). Cıva düşük konsantrasyonlarda dahi toksik etkisinden dolayı çevresel ve insani bir tehlike arz eder.

Cıva yaygın olarak en ciddi çevresel kirleticilerden biri olarak kabul edilir. Son on yılda, dünyanın çeşitli yerlerindeki ciddi bir çevre kirliliği ve insan üzerinde toksik etkisi olan tehlikeli bir metaldir (Oraby, 2009).

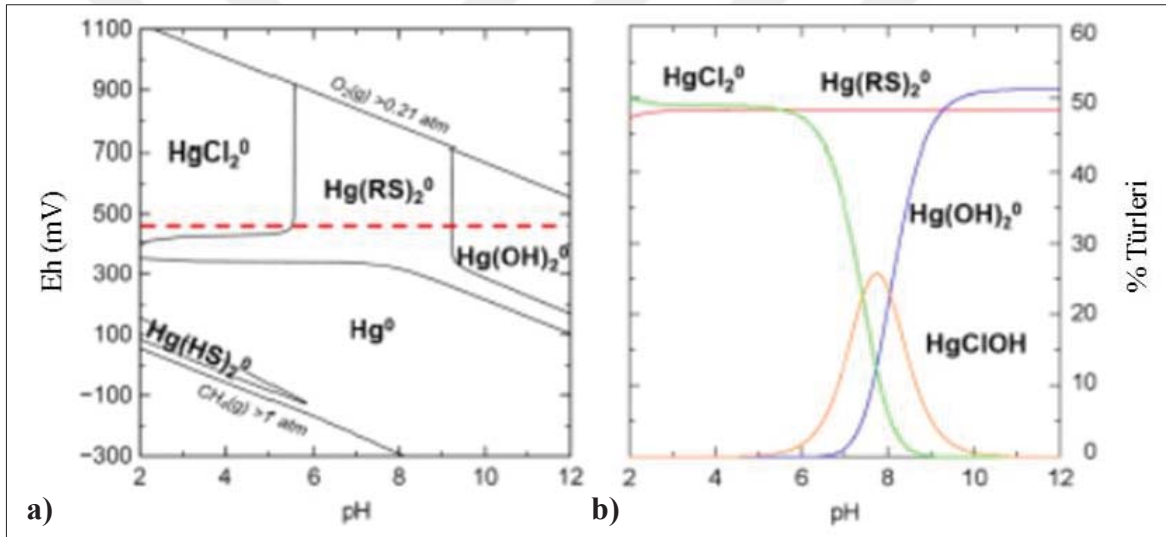
Cıva elektrik endüstrisinde (anahtarlar, termostatlar, bataryalar), dişçilikte (diş amalgamları) ve kostik soda üretimi de dahil olmak üzere nükleer reaktörlerde, ahşap işleme için anti mantar ajanlar olarak, değerli metaller ve reaktif için bir çözücü, ilaç ürünlerinin koruyucusu olarak kullanılır (Tchounwou vd., 2012).

Cıva yaygın olarak elementer cıva ($Hg(0)$ veya Hg^0), tek değerlikli cıva ($Hg(I)$), iki değerlikli cıva ($Hg(II)$ veya Hg^{+2}), monometil cıva (CH_3-Hg^+ , metil cıva ($MeHg^+$)) olarak bulunur. Diğer elementlerle birlikte bileşik formundaki cıva, tek değerli veya iki değerlikli cıva olarak görünebilir. Birçok inorganik ve organik cıva bileşiği $Hg(II)$ 'den oluşturulabilir. Cıva ayrıca doğrudan karbon ile kovalent bağ ile organo-metalik bileşikler oluşturur. Bu organometalik bileşikler kararlıdır, ancak bazıları canlı organizmalar tarafından kolayca parçalanır (EPBC/5477, 2010).

Cıva yüksek bir buhar basıncına sahiptir ve çoğu cıva bileşiği uçucudur ve kolayca uçucu hale getirilir. 150 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda Hg 'nin kömürlerden uçabileceği bildirilmiştir. Cıva genellikle karbonat ile birleştiğinde çözünür (Coles ve Cochrane, 2006; Li vd., 2011). Ayrıca cıva hidroksitler ($Hg(OH)^+$ ve $Hg(OH)_2$) suda oldukça çözünürdür (Cotton vd., 1999).

Tercih edilen koordinasyon sayısı 2, kompleks formu kovalenttir ve Hg^{+2} kompleksleri genellikle nispeten kararlıdır. Doğal sularda Hg^{+2} , organik madde içindeki indirgenmiş S

veya tiyol (RSH) gruplarına bağlanma eğilimini gösterir. Bu nedenle, ortamdaki Hg türleşmesi genellikle sulu fazda çözülmüş organik maddeye (DOM) Hg kompleksleşmesi ile baskındır. Bununla birlikte, Hg-DOM bağlama bölgesi oranları daha yüksek olduğunda (örneğin DOM konsantrasyonları düşük veya Hg konsantrasyonları yüksek olduğunda), diğer ligandlar yavaş yavaş devreye girer. Farklı pH ve redoks koşullarında (Eh) kirli yeraltı sularındaki (Hg: 40 µg/L, DOC: 4 mg/L) baskın Hg türleri Şekil 1.14a'da gösterilmektedir. Hg kloro-hidroksit komplekslerinin kararlılıkları kuvvetle pH'a bağlıdır (Şekil 1.14b). Buna karşılık, pH, Şekil 1.14b'nin hesaplandığı Eh'da Hg'nin DOM tiyollerine (Hg(RS)₂) bağlanmasını pek etkilemez. Eh'a bağlı olarak, Hg⁺² ayrıca Hg⁰'a indirgenebilir (Şekil 1.14a) (Richard, 2016).



Şekil 1.14. a) Eh-pH and b) Kirli yer altı sularının pH- türleri dağılım diyagramları. (a)'daki kesikli kırmızı çizgi (b)'nin hesaplandığı redoks potansiyelini (Eh) temsil eder. Hg(RS)₂, DOM (çözülmüş organik madde) tiyol gruplarıyla Hg'nin iki koordineli bir kompleksidir. Küçük türler (%5'in altında) (b) dışında bırakılmıştır (Richard, 2016).

Metalik cıva, cıvanın saf şeklidir. Metalik cıva, termometrelerde ve bazı elektrik anahtarlarında kullanılabilen sıvı metaldir (ATSDR, 1999). Oda sıcaklığında elementel cıva, cıva buharı olarak çevreye salınan bir sıvı olarak bulunur (Tchounwou vd., 2012). Cıva buharları, renksiz ve kokusuzdur. Sıcaklık ne kadar yüksek olursa, sıvı metalik cıvadan o kadar fazla buhar salınır. Cıva buharları soluyan bazı insanların, ağızlarında metalik bir tat olduğu rapor edilmiştir (ATSDR, 1999). Metalik (elementel) cıva, en uçucu cıva türüdür. 25 °C'de 0,3 Pa buhar basıncına sahiptir ve oda sıcaklıklarında buhar fazına dönüşür. Özellikle,

elementer cıva kapalı değilse, buharlaşır ve suda hafifçe çözünen cıva buharlarını (25 °C’de 56 µg/L) oluşturur (EPBC/5477, 2010).

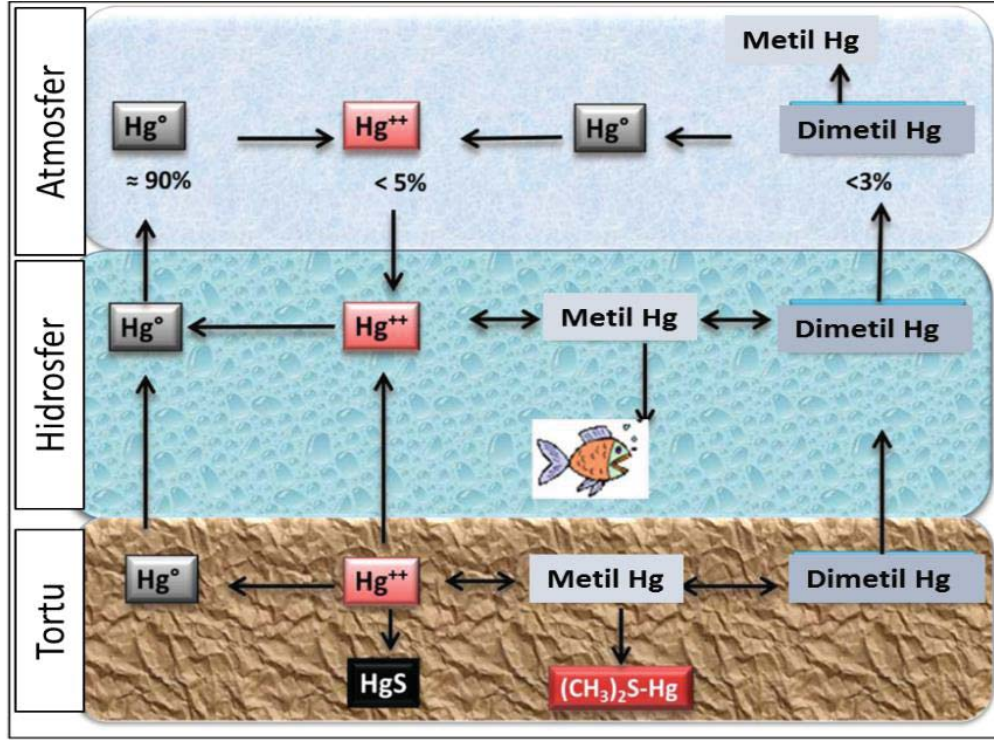
Tek değerlikli cıva (Hg(I)), cıva(I)oksit (cıva oksit veya dimercury monoksit) ve cıva(I)klorür (cıva klorür) oluşturabilir. Cıva(I)oksidin kimyasal formülü Hg₂O’dur ve kararsız olduğundan, metalik cıva ve iki değerlikli cıvaya kolayca ayrışır. Cıva(I)klorürün kimyasal formülü Hg₂Cl₂’dir. Cıva(I)klorür, cıva(I) bileşiğinin ana örneği olan kokusuz bir katıdır ve kalomel veya cıva klorür olarak bilinir (EPBC/5477, 2010).

İnorganik cıva bileşikleri, cıvanın klor, kükürt veya oksijen gibi elementlerle birleştiğinde meydana gelir. Bu cıva bileşiklerine cıva tuzları da denir. Çoğu inorganik cıva bileşiği, kırmızı olan ve ışığa maruz kaldıktan sonra siyaha dönüşen cıva sülfür (zinober olarak da bilinir) hariç, beyaz tozlar veya kristallerdir (ATSDR, 1999).

İki değerlikli cıva (Hg(II) veya Hg⁺²), cıva(II)klorür (cıva klorür), cıva(II)oksit (cıva oksit)’den ibarettir. Cıva(II)klorürün kimyasal formülü HgCl₂ (aşındırıcı süblimat olarak da bilinir) ve zehirli, beyaz, çözünür kristalli bir cıva tuzudur. Bazı ülkelerde böcek öldürücüler, piller ve antiseptik, dezenfektan vb. olarak kullanılmaktadır. Cıva(II)oksidin kimyasal formülü HgO’dur ve düzensiz şekilli, turuncu-sarı bir toz (sarı çökelti) veya yüksek parlaklığa sahip turuncu-kırmızı toz (kırmızı çökelti) olarak bulunur. Cıva bataryalarının anotları için malzeme olarak kullanılmaktadır (EPBC/5477, 2010).

Hg⁺², cıvanın doğal sulara bulunan en baskın inorganik türüdür. Cıvanın bu türü proteinlerdeki aminoasit olan sisteine bağlanabilmektedir (Miretzky ve Cirelli, 2009). Sulu ortamda, cıva başta inorganik ve organik Hg(II) kompleksleri halinde olmak üzere elementel cıva (Hg⁰) şeklinde de bulunabilmektedir. Hg-Sülfür kompleksleri, Hg(OH)₂, Hg(OH)Cl, HgCl₂, HgCl⁺, HgCl⁻³ ve HgCl₄⁻² sulara bulunan yaygın inorganik cıva bileşikleridir (Ullrich vd., 2001).

Cıva karbon ile birleştiğinde, oluşan bileşiklere ‘organik’ cıva bileşikler veya organo cıvalar denir. Potansiyel olarak çok sayıda organik cıva bileşiği vardır; bununla birlikte, çevrede en yaygın olarak bulunan organik cıva bileşiği metil-cıvadır (monometil-cıva olarak da bilinir). Metil cıvanın (MeHg) kimyasal formülü CH₃Hg⁺’dır (EPBC/5477, 2010). Toprakta ve suda bulunan mikroorganizmalar tarafından cıvanın inorganik formlarının metil formuna dönüşmesi sonucu oluşur (Tchounwou vd., 2012). Şekil 1.15’de ortamdaki cıvaların biyojeokimyasal döngüsü yer almakta olup çeşitli cıva formları bir formdan diğerine dönüştürülebilir, en önemlisi en toksik form olan metil cıvaya (CH₃Hg⁺) dönüşümüdür (Al-Malki, 2012).



Şekil 1.15. Ortamdaki cıvaların biyojeokimyasal döngüsü (Al-Malki, 2012).

Geçmişte, bazı ticari ürünlerde fenil cıva olarak adlandırılan organik bir cıva bileşiği kullanılmıştır. Dimetil cıva adı verilen bir başka organik cıva bileşiği, bazı kimyasal testler için referans standardı olarak küçük miktarlarda da kullanılır. Dimetil cıva, tehlikeli atık bölgelerinde tanımlanmış tek organik cıva bileşiğidir. İnorganik cıva bileşikleri gibi hem metil cıva hem de fenil cıva (örneğin, metil cıva klorür veya fenil cıva asetat) olarak bulunur. Saf olduğu zaman, çoğu metil cıva ve fenil cıva formları beyaz kristal katı maddelerdir. Bununla birlikte, dimetil cıva renksiz bir sıvıdır (ATSDR, 1999). Metil cıva sülfür içeren anyonlar, özellikle amino asit olan sistein üzerindeki sülfhidril (-SH) grupları ve dolayısıyla sistein içeren proteinlerde kovalent bir bağ oluşturan çok yüksek afiniteye sahiptir (EPBC/5477, 2010).

Ayrıca altın ve cıva, yer kabuğunda en az bulunan elementlerden ikisidir. Cıva; altın, gümüş ve platin metali ile birlikte oluşur. Sülfürler, selenitler ve bir tellürid oluşturur. Antimon ve arsenik ile kompleksleşir. Cıvanın en yaygın mineralleri; zinober (HgS), metazinober (β -HgS) ve livingstonit (HgSb_4S_7)'tir. Cıva içeren diğer kalkonit mineralleri arasında HgTe(II) ve HgTe(III) olarak tiemannit (HgSe) ve koloradoit (HgTe) bulunur. Topraklarda; kil, organik madde ve seskioksit (oksijen ve metal oranı 3:2) içeren cıva bağları, en yüksek cıva konsantrasyonları killerde ve organik maddelerde gözlenir ve bu

toprak fraksiyonları tarafından alınan cıva doğal koşullar altında liç edilemez (Coles ve Cochrane, 2006). Yaygın olarak bulunan mineraller arasında cıva sülfür (HgS) veya cıva selenitin (HgSe) çözünmeyen maddeleridir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklıkta (1100 °C'nin üstünde) yanma sırasında buharlaşır (URL-9, 2019).

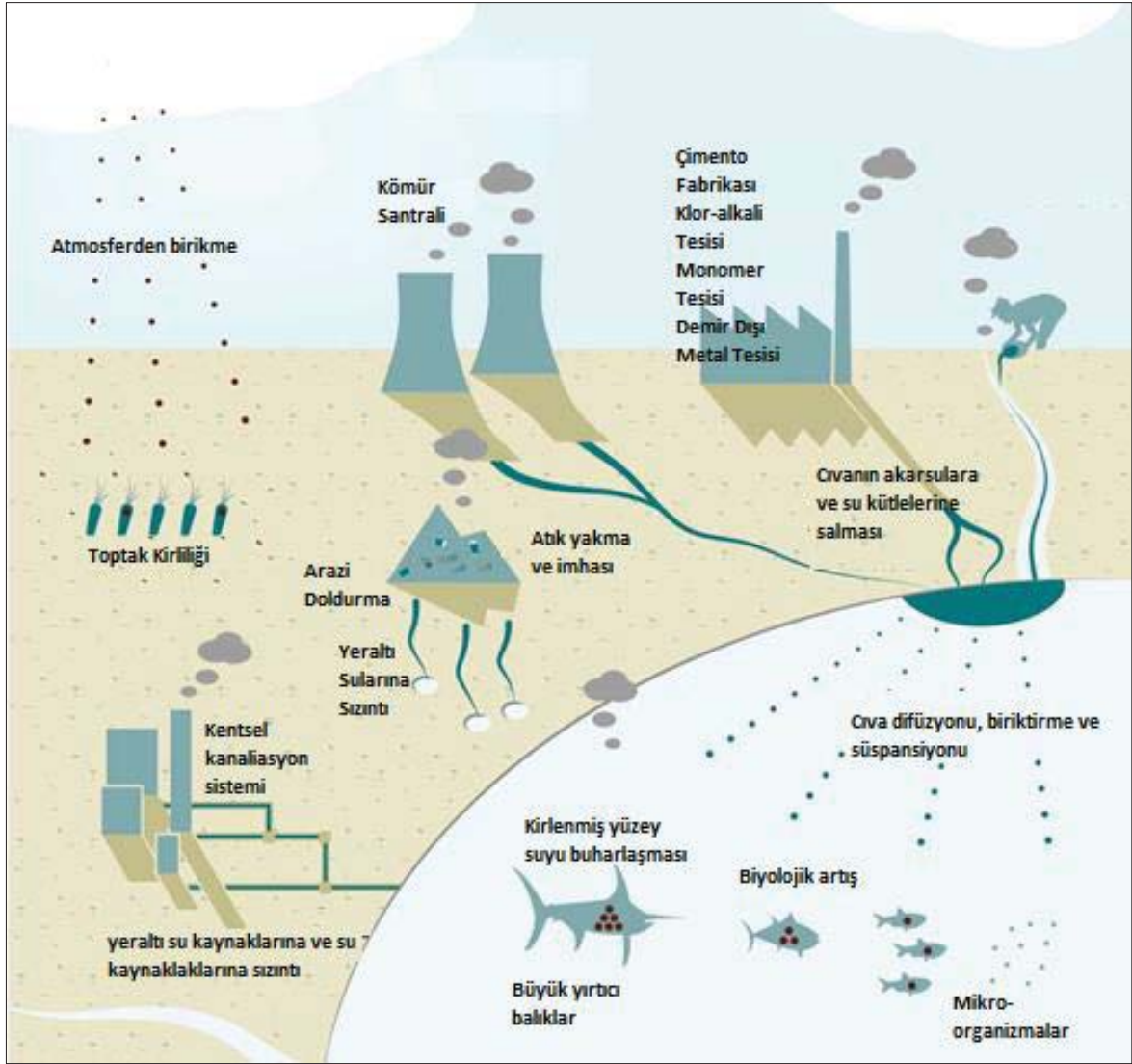
1.4.1. Cıvanın Toksik Etkisi ve İnsan Sağlığı Üzerine Etkisi

ABD'deki Zehirli Maddeler ve Hastalıklar Ajansı (ATSDR) tarafından cıvanın insan sağlığı için en zehirli elementler listesinde üçüncü sırada yer almaktadır (Rice vd., 2014; Antoszczyszyn ve Michalska, 2016). Ayrıca, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA)'nın, atık suyunda bulunan ve ciddi sağlık tehlikeleri oluşturan kirleticilerin yer aldığı listede öncelikli bir kirletici olarak cıva yer almaktadır (Egirani vd., 2014).

Cıvanın yüksek kimyasal ve biyolojik aktivesi bulunmaktadır. Aynı zamanda canlı organizmalarda birikme eğilimi gösterir. Hem inorganik hem de organik olmak üzere birçok toksik bağlantı oluşturur. Çevrede atık olarak bulunması durumunda giderilmesi oldukça zordur (Antoszczyszyn ve Michalska, 2016). Atmosferik cıva için maksimum güvenli seviyenin 0,05 mg Hg/m³ olduğu kabul edilmektedir (Coles ve Cochrane, 2006).

Pure Earth kuruluşunun tahminlerine göre dünya genelinde 19 milyon insan cıva maruziyetine uğramıştır. Bu kuruluş 2015 yılında dünyada 450'den fazla insan sağlığını tehdit eden cıva kirliliği bölgesi belirlenmiştir (URL-10, 2019). Ayrıca geçmişte gümüş madenciliğinde cıvanın kullanılması nedeniyle birçok ölümün meydana geldiği de belirtilmektedir (Uslu, 2012).

Doğal cıva kaynakları; volkanlar, madenler, kömür ve petrol gibi fosil yakıtlar ve okyanusların buharlaşması olarak sıralanmaktadır (Rani vd., 2011). Volkanlar ve diğer doğal kaynaklar çevreye bir miktar cıva salınımı yapmaktadır. Bunun yanı sıra kömürle çalışan elektrik enerjisi üretim tesislerinden, antropojenik emisyonlar, kloralkali üretimi, atık yakma ve diğer endüstriyel faaliyetler her yıl dünyanın atmosferine salınan cıvanın yaklaşık %70'ini oluşturmaktadır (Trasande vd., 2005). Cıva; madencilik, yanma işlemleri, kimyasal işlemler, ticari ürünlerin kullanımı ve imhası gibi insan faaliyetleriyle de çevreye salınmaktadır (Sven vd., 2014). Şekil 1.16'de de cıvanın çevremize nasıl girdiğinin gösterimi yer almaktadır.

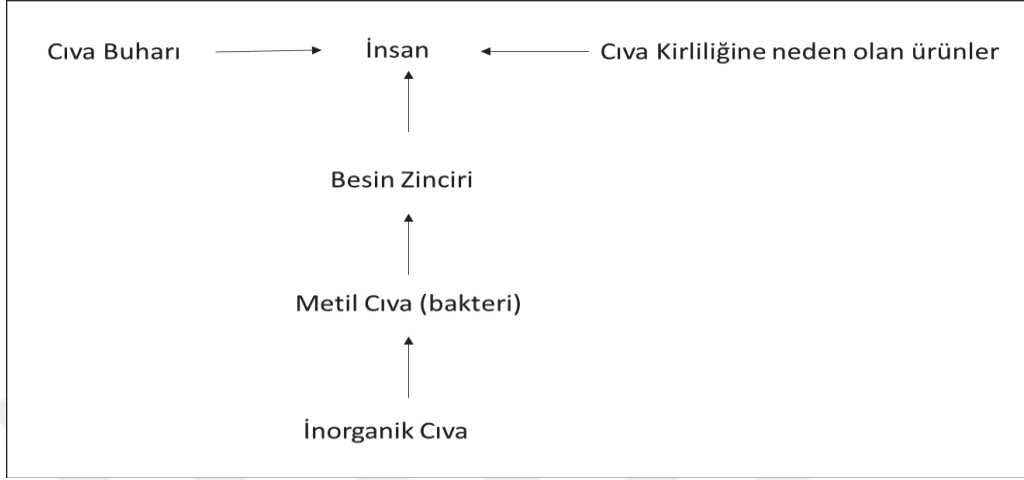


Şekil 1.16. Cıvanın çevreye bulaşma yolları (URL-11, 2019).

Cıva, çevrede biyolojik olarak birikir ve nörolojik sağlık etkisi yaratır (Egirani vd., 2014). Metil Hg biyolojik olarak sudaki besin zinciri üzerinde birikir ve yırtıcı balıklarda cıva konsantrasyonlarında artışa neden olur (Trasande vd., 2005). Diğer taraftan, kritik ve kronik bir problem olarak ortaya çıkmaktadır. Çünkü bakteriler tarafından inorganik formdan çok daha toksik ve daha kararlı olan metil cıvaya (organik form) kolaylıkla dönüştürülebilir (Egirani vd., 2014; Rice vd., 2014).

Cıva, vücut dokularında ciddi değişikliklere neden olmakta ve çok çeşitli olumsuz sağlık etkilerine neden olmaktadır (Bhan ve Sarkar, 2005). İnsanlar ve hayvanlar, çevrede çeşitli kimyasal cıva formlarına maruz kalır (Zahir vd., 2005). Çevrede her yerde cıva olduğu için insanların, bitkilerin ve hayvanların farklı cıva türlerine maruz kalınması

önlenememektedir (Holmes vd., 2009). Şekil 1.17’de insanlarda cıva maruziyetinin döngüsü yer almaktadır.



Şekil 1.17. İnsanlarda cıva maruziyet döngüsü (Rice vd., 2014).



Şekil 1.18. Cıvaya maruz kalma sonucu bulgular (URL-13, 2019; URL-14, 2019; URL-15, 2019).

Cıva zehirlenmesinin ciddiyeti ve tipi, toksiklik durumu nedeniyle cıvaya mazur kalma şekline, süresine ve formuna bağlıdır. Cıvanın tüm kimyasal formları toksik bulgulara neden olabilir. Ciddi cıva zehirlenmelerinde böbreklerde, sinir sisteminde, solunum sisteminde, bağışıklık sisteminde olumsuzluklara neden olmaktadır. Ayrıca, cilt, ağız, diş ve diş etlerini etkilediği gibi sakat-kusurlu (otistik v.d.) doğumlara da neden olduğu belirtilmektedir. Oda sıcaklığında buharlaşan metil cıva, akciğerden kolayca emilerek, merkezi sinir sistemine dağılabilir ve kolaylıkla deriden emilebilir. Ciddi zehirlenmelerde koma ve ölüme neden olabilir. Bulguları; öksürük, nefes darlığı, ateş, halsizlik, diş eti iltihabı, halüsinasyonlar, nörolojik bulgular, ellerde, ayaklarda soyulma ve kılcal damarlarda kan toplanması nedeniyle deride kızarıklıklardır (Şekil 1.18). Ayrıca; karın ağrısı, alerji, kas krampları, ishal ve ağızda metalik tat hissi oluşturabilir (URL-12, 2019).

Cıva maruziyeti, doğru teşhisi zorlaştırabilen 250'den fazla bulgu ile ilişkilendirilmiştir. Ayırıcı tanı, hasta öyküsü ve cıva maruziyetine uygun fizik muayene ile başlar. Laboratuvar testleri; kan analizi, 24 saatlik idrar tahlili, bir 'şelatlama' ajanı ile idrar tahlili, saç analizi ve eğer talep edilirse doku biyopsisidir (Rice vd., 2014).

Kanda cıva konsantrasyonu erişkinlerde 10 µg/L'nin altında ise, mesleki maruz kalma düzeyi hafif olanlarda (örn., diş hekimleri) cıva konsantrasyonu 15 µg/L'nin altında ise normal olarak kabul edilmektedir. Ciddi cıva maruziyeti cıva düzeyinin kanda 50 µg/L'nin üzerinde olmasıdır. Ciddi cıva maruziyeti, Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organisation-WHO)'ne göre idrarla günlük atılan cıva miktarının 50 µg/gün'ün üzerinde olması durumundadır. Hastalık Kontrol ve Koruma Merkezi (Centers for Disease Control and Prevention-CDC)'a göre ise cıva düzeyinin kanda 7,1 µg/L, idrarda ise 5 µg/L altında olması durumu normal kabul edilmektedir (URL-12, 2019).

İçme suyunda cıva miktarı, içme ve kullanma suları yönetmeliğinde belirlenen 1 µg/L'den fazla olmamalıdır (Özdil, 2012). 14 Mart 2005 tarihinde resmi gazetede 25755 sayı ile yayınlanan "Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği"ne göre EK 7'de yer alan tehlikeli atıkların yakılması sırasında uyulması gereken esaslar ve limit değerler bölümüne bakıldığında minimum yarım saatlik ve maksimum sekiz saatlik bir örnekleme sürecinde tüm ortalama değerler cıva ve bileşikleri (Hg olarak) için 0,05 mg/m³, 8 Haziran 2010 tarihinde resmi gazetede 27605 sayı ile yayınlanan "Toprak Kirliliğinin Kontrolü ve Noktasal Kaynaklı Kirlenmiş Sahalara Dair Yönetmeliği"ne göre;

- Topraktaki ağır metal kirliliği sınır değeri içinde cıva için 6≤pH<7 aralığında 0,5 mg/Kg fırın kuru toprak ve pH≥7'de ise 1 mg/Kg fırın kuru toprak,

- Toprakta kullanılabilir kararlı arıtma çamurunda müsaade edilecek maksimum ağır metal muhtevaları tablosuna göre 10 mg/Kg kuru madde,
- Toprakta on yıllık ortalama esas alınarak bir yılda verilmesine müsaade edilecek ağır metal yükü sınır değerleri tablosuna göre 3 g/da. yıl kuru madde olmalıdır.

26 Kasım 2005 tarihli ve 26005 sayılı Resmî Gazete’de yayımlanan “Tehlikeli Maddelerin Su ve Çevresinde Neden Olduğu Kirliliğin Kontrolü Yönetmeliği”ne göre cıva çok tehlikeli maddeler listesinde ilk sırada yer almaktadır. Demir dışı metal endüstrisi, cıva proses tesisleri, demir dışı metallerin ayrıştırılması ve rafine edilmesinde deşarj limit değeri (aylık ortalama) 0,05 mg/L olarak belirtilmektedir.

1.5. Cıva Giderim Yöntemleri

Cıva gibi ağır metal gideriminde birçok ekonomik ve etkili yöntem kullanılmış ve yeni yöntemler de geliştirilmektedir. Tablo 1.6’da yaygın uygulanan metal giderim yöntemleri ile avantajları ve dezavantajları yer almaktadır.

Tablo 1.6. Yaygın uygulanan metal giderim yöntemleri, avantajları ve dezavantajları (Hamutoğlu vd., 2012).

Yöntem	Avantaj	Dezavantaj
Kimyasal çöktürme ve filtrasyon	Basit Ucuz	Yüksek konsantrasyonlarda zor ayrılma Etkin değil Atık çamur oluşumu pahalı
Elektrokimyasal Yöntemler	Metali geri elde etme	Pahalı olması Sadece yüksek konsantrasyonlarda etkin olması
Kimyasal Oksidasyon ve İndirgenme	İnaktivasyon	Ortam hassasiyeti
İyon Değişimi	Etkin arıtım ve saf atık metalin geri kazanımı	Partiküllere hassas ve reçinelerin pahalı olması
Buharlaştırma	Saf atık elde etme	Fazla enerji gereksinimi Pahalı olması Atık çamur oluşumu
Ters Osmos	Geri dönüşüm için saf atık eldesi	Yüksek basınç Membran boyutu Pahalı olması
Adsorpsiyon	Sorbentlerin aktif karbon kullanımı	Tüm metaller için uygulanması

Cıva giderim yöntemlerinde temel prensip cıvanın kararlılığını sağlayarak uzaklaştırmadır. Dünyada cıvayı kararlı hale getirmek için çeşitli işlemler geliştirilmiştir. Mevcut kararlılıkla ilgili iki yaklaşım bulunmakta olup, bunlar; çözünmeyen bir mineral matriks içinde sülfür/selenit dönüşümü ve amalgamasyondur. Birçoğu cıva sülfür dönüşümüne dayanmaktadır (Sven, 2009).

Ekosistemdeki cıva varlığı ve potansiyel ölümcül etkileri nedenleriyle çevreye cıva deşarjının ve sularda izin verilen cıva konsantrasyonları ile ilgili birçok yönetmelik çıkarılmıştır (Sunderland ve Chmura, 2000). Bu yüzden birçok araştırmacı, sulu ortamlardan cıva uzaklaştırılması ile ilgili çalışmalara yönelmiştir. Bu amaçla; çöktürme (Hutchison vd., 2008; Blue vd., 2010), koagülasyon (Nanseu-Njiki vd., 2009; Henneberry vd., 2011) , sementasyon (Ku vd., 2002) , ultrafiltrasyon (Uludag vd., 1997; Barron-Zambrano vd., 2002; Han vd., 2014; Yifeng Huang vd., 2015) , solvent ekstraksiyon (Sevdic vd., 1980; Huebra vd., 2003), adsorpsiyon (Rowley vd., 1984; Singh vd., 1996; Meng vd., 1998; Manchón-Vizute vd., 2005; Miretzky ve Cirelli, 2009; Di Natale vd., 2011; Li vd., 2011; Bandaru vd., 2013; Mondal vd., 2013; Öztürk, 2014; Elhami ve Shafizadeh, 2016; Ganzagh vd., 2016; S. Huang vd., 2016; Leus vd., 2018; Marimón-Bolívar vd., 2018; Tauanov vd., 2018; Xu vd., 2018; Vikrant ve Kim, 2019; Chen vd., 2019; Yao Huang vd., 2019; Wang vd., 2019), iyon değişimi (Gash vd., 1998; Chiarle vd., 2000; Anirudhan vd., 2008; Alkazan, 2013) veya bu yöntemlerin birlikte kullanımı söz konusudur. Fakat, bu yöntemlerden bazıları için yüksek enerji ihtiyacı, yüksek miktarda kimyasal madde kullanımı, yüksek yatırım ve işletme maliyetleri, yetersiz cıva uzaklaştırma ve düşük seçicilik durumları olabilmektedir (Li vd., 2011).

Bilindiği kadarıyla, hâlihazırda ya endüstriyel ölçekte kullanımda olan (DELA stabilizasyon teknolojisi, Almanya) ya da endüstriyel kullanıma hazır olan (MAYASA cıva stabilizasyon tesisi, İspanya) sadece iki süreç mevcuttur (Sven vd., 2014).

DELA işlemi, yüksek sıcaklıklarda sülfür ile elementel cıvanın (en az %99.9 saflık) gaz fazı reaksiyonuna dayanır (Sven vd., 2014). Reaksiyon, büyük bir vakumlu karıştırıcıda gruplar halinde gerçekleştirilir. Saf zinober tozu (α -HgS) oluşumuna yol açar. Yani toksisitesi yüksek olan Hg, toksik olmayan HgS formuna dönüştürülür (URL-16, 2019). Yaklaşık olarak her grup başına 800 Kg cıva kararlı hale getirilebilir. Tesisin yıllık kapasitesi 4000 ton civadadır (Sven, 2009).

Oluşturulan cıva sülfürün (HgS) özellikleri;

- En kararlı cıva bileşiği

- Zinober olarak bilinen doğal mineral formu
- Kristal yapısı %100 kırmızı HgS
- Liç davranışı için iyi değerler <0,002 mg Hg/Kg (İnert atık depolama için EC sınırı <0,01 mg Hg/Kg)
- Son ürün Hg emisyonları içermez ve HgS'e dönüşüm tamamlandığından sülfürün geri kalanı yoktur (URL-16, 2019).

Buna karşılık, cıvayı kararlı hale getirmek için kullanılan MAYASA prosesi, nihai ürün olarak bir polimer çimento oluşturmaya kadar metal cıvaların ortadan kaldırılması için farklı işlemleri gerçekleştirebilecek şekilde tasarlanmıştır. Bu malzeme düşük gözenekliliğe sahip, harçtan güçlü, inert bir katıdır ve geçirgen değildir (URL-17, 2019). Süreç iki aşamadan oluşmaktadır. İlk aşamada, elementel cıva kükürt ile toz haline getirilir. Böylece siyah metazinober (β -HgS) elde edilir. İkinci aşamada ise; ürün, bir kükürt, çakıl, kum, kalsiyum karbonat ve bir sülfür polimerin bir karışımı ile monolitik bir kütle halinde <140 °C'de eritilir (Sven, 2009).

Dünyada tartışılan veya geliştirilen diğer tüm kararlı hale getirme süreçlerinin hemen hemen tamamı bu iki üretim türünden birine dayandırılabilir. Cıvanın amalgam (tercihen çinko ya da bakır amalgam) olarak katılaşması için işlemler bir istisnadır. Üretilen amalgamlar (cıva içeren alaşımlar), saf cıva ile aynı cıva buhar basıncına sahip yumuşak katı maddelerdir. Kullanım açısından herhangi bir avantajı olmadığından, dünya çapında bu işlemlerin gelişimi başka türlü alternatifi olmayan özel radyoaktif cıva durumu dışında durdurulmuştur (Sven, 2009; Sven vd., 2014).

Adsorpsiyon, ağır metal iyonlarının giderilmesi için yaygın olarak kullanılır. Ayrıca; adsorpsiyon, ters ozmoz, iyon değişimi, kimyasal çökeltme ve ultrafiltrasyon gibi mevcut geleneksel su arıtma yöntemleriyle karşılaştırıldığında uygun maliyetlidir. Fakat; adsorpsiyon tekniği ile ilgili düşük maliyet, adsorpsiyon işleminde kullanılan adsorbe edici malzemenin tipine bağlanabilir (Velempini vd., 2019). Ağır metallerin pirit üzerine adsorpsiyonu ile ilgili olarak, yüzey kaynaklı bir hidroliz reaksiyon mekanizmasının basit bir iyon değişiminden daha gerçekçi olabileceğini göstermiştir (Brower vd., 1997). Çöktürme ve kompleksleşme yoluyla metal adsorpsiyonu, ortamdaki metal toksisitesini azaltmak için yaygın bir yaklaşımdır (Gubbuk, 2011).

Cıvanın yüklü siyanür çözeltilerinden uzaklaştırılması için geleneksel teknoloji, sülfür bazlı inorganik ve organik kimyasallara dayanır. Maliyet açısından, düşük maliyetlerinden

dolayı inorganik sülfür kimyasalları tercih edilir. Bununla birlikte, bir atom verimlilik açısından bakıldığında, inorganik sülfürler kararsızlıklarından dolayı genel olarak siyanür devrelerinde iyi performans göstermemektedir (Bucknam, 2004).

Siyanürlü liç çözeltilerinden cıvanın uzaklaştırılmasına yönelik yapılan çalışmalar aşağıda verilmiştir.

- Çöktürme ile uzaklaştırmada
 - 1) Organik reaktifler ile çöktürme (Miller vd., 1995; Solujic vd., 1996; Tassel vd., 1997; Tessele vd., 1998; Misra v.d, 1998a; Misra vd., 1998b; Matlock vd., 2002; Atwood, 2003; Bucknam, 2004; Coles ve Cochrane, 2006),
 - 2) İnorganik reaktifler ile uzaklaştırma (McLeon, 1939; Flynn v.d., 1979; Staker vd., 1983, 1984; Sandberg vd., 1984; Simpson vd., 1986; Miller vd., 1995; Gabby, 2013; Gabby vd., 2014),
- Adsorpsiyon ile uzaklaştırma (Miller vd., 1995; Stevens, 2015),
- Elektro-kazanım ile uzaklaştırma (Sheya vd., 1988).

1.5.1. Cıvanın Çöktürme ile Uzaklaştırılması

Metal kazanım işlemlerinde ilk adım, genellikle metal çökeltmedir (Brown vd., 2003) ve metaller, metal fazının sıvı fazdan uzaklaştırılmasıyla, sülfür, hidroksit veya karbonat türlerinin eklenmesiyle çökeltilebilir (Coles ve Cochrane, 2006). Araştırmalar, sülfür çökeltmesinin, özellikle yüksek cıva konsantrasyonlarında, hızlı ve etkili bir cıva giderme yöntemi olduğunu göstermiştir (Knocke ve Hemphill, 1981).

Altının kazanıldığı cevher kütleleri genellikle kükürt, selenyum ve tellür içeren minerallerden oluşur. Cıva da bu üç elementle ilişkilidir ve altın kazanımı sırasında eşzamanlı olarak çözülür. Siyanür tuzları altını çözmek için kullanıldığında, oluşan cıva siyanür kompleksleri cıva hareketliliğini artırır ve yeraltı sularındaki cıva konsantrasyonlarını artırır. Çökeltme ve adsorpsiyonunun bir kombinasyonu çoğunlukla atıklardan metalin uzaklaştırılması için kullanılır. Bununla birlikte, cıvanın uzaklaştırılması sorunludur, çünkü akut olarak toksik olmanın yanı sıra, cıva birçok yaygın anyon ve toprak alkalilerin varlığında çözünür olma eğilimindedir ve diğer metallerle karşılaştırıldığında oldukça uçucudur (Coles ve Cochrane, 2006). Cıva ile kirlenmiş atıkların arıtılması ve altın madenciliği prosesi ile ilgili daha fazla araştırmaya ihtiyaç olduğundan bu konuda gerek literatür araştırmaları gerekse de cıvanın uzaklaştırılmasına yönelik yeni yöntemler

araştırılmıştır. Miller vd. (1995) tarafından, cıva ile uzaklaştırmada kullanılan çöktürme (inorganik sülfürler, sülfür tabanlı organik bileşikler), adsorpsiyon (aktif karbon, atık lastik), solvent ekstraksiyonu (alkali fosforlu ester tarafından ve tiyol ekstraktlar), iyon değişimi ve sementasyon üzerinde çalışma yapılmıştır (Miller vd., 1995).

1.5.1.1. İnorganik Reaktifler ile Çöktürme

Altın siyanür çözeltilerinden cıva çöktürmek için gümüş, demir ve çinko sülfürler kullanılmıştır (Flynn v.d., 1979), ancak fazla reaktifleri geri kazanmak için sülfür eklenmeden önce bulamaca katılması gerekmektedir. Gümüş sülfür (AgS) ilavesi, büyük miktarda gümüşü bağlar ve gümüş sülfür fazlalığının geri kazanılması gerekir. Demir sülfür (FeS), ferrosiyanür oluşumu nedeniyle siyanür kaybı çok olduğundan istenilmemektedir. Çözünür cıva, kimyasal denklem 1.10'da gösterildiği gibi sülfürler ile çöktürülebilir (Sandberg vd., 1984). Cıva sülfür çöktürülmesi daha sonra metal siyanür çözeltisinden süzülerek veya başka geleneksel yollarla ayrılır (Flynn v.d., 1979). Aşağıdaki denklemde metal sülfürler ile Hg'nin çöktürülmesi yer almaktadır (Denklem 1.10).



Sandberg vd. (1984) tarafından yapılan çalışmada, Amerika Birleşik Devletleri'nde az miktarda altın içeren altın cevherlerinin işlenmesi sonucu elde edilen siyanürlü liç çözeltilerinden cıvanın CaS (kalsiyum sülfür) ile çöktürülmesi çalışılmıştır. Çalışmada, pH<11'in altında NaCN konsantrasyonunu 20 lb/ton'dan 0,34 lb/ton'a düşürülerek cıvanın tekrar çözünmesi %40'tan %10'a düşürülmüştür. Altın cevherlerinde bir liç pulpuna ton başına 0,1 lb CaS eklendiğinde, cıva ekstraksiyonu %27'den %0,4'e düşürülmüştür. Siyanür çözeltisine kalsiyum sülfür ilavesi ile NaCN ve kireç içeren bir laboratuvar öğütme devresinde cıva çözünmesini <%0,5'e düşürmüştür. Aktif karbon üzerine cıva yüklemesi ise <%0,2'ye düşürülmüştür. Aktif karbon üzerine altın yüklenmesinin, sülfür ilavesinden çok az etkilendiği, ancak gümüşün daha fazla etkilenebildiği belirtilmiştir.

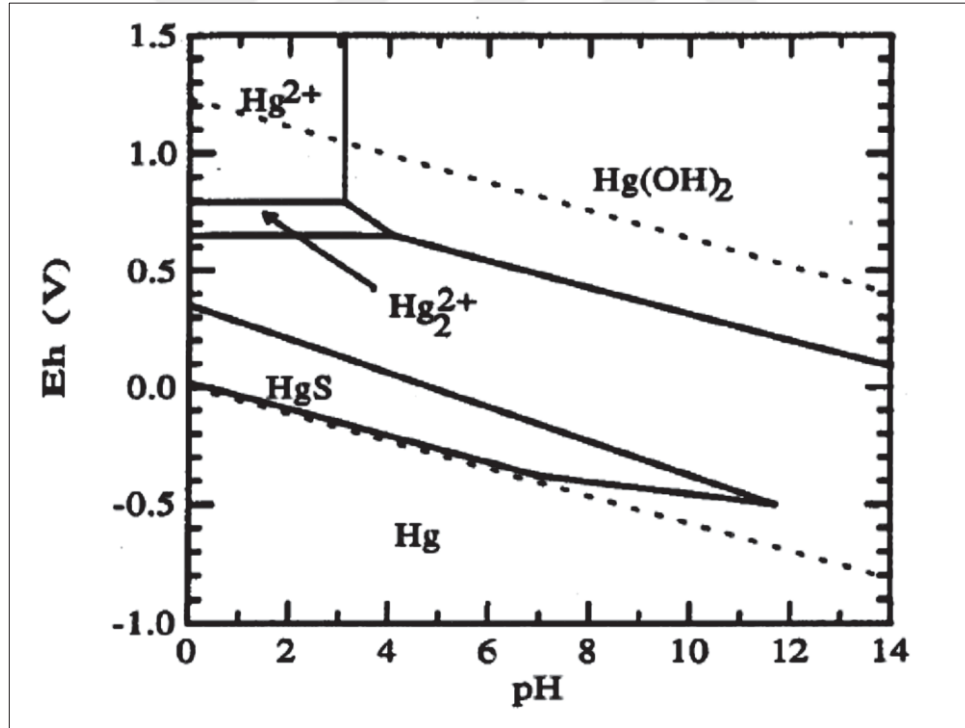
Aşağıdaki denklemde cıva siyano kompleksleri içeren çözeltilere Na₂S ve CaS ilavesi ile çözünmeyen cıva sülfür formunun oluşum reaksiyonu yer almaktadır (Denklem 1.11 - Denklem 1.12) (Staker vd., 1983; Misra vd., 1998b).





Na_2S ve CaS 'ün cıva için çöktürücü olarak kullanılabilceğini, ancak Na_2S kullanıldığında cıvanın yeniden çözülmesinin meydana geldiğini bildirilmiştir (Sandberg vd., 1984). Öte yandan, kalsiyum sülfürün cıva yeniden çözülme oranını en aza indirdiği bildirilmiştir, ancak diğer tüm sülfürler gibi gümüşü de çözüldürden çökelme eğilimindedir. Bununla birlikte, çözüldürde bakır ilavesinin, gümüş çöktürme derecesini azalttığı ve cıva çöktürme oranı üzerinde hiçbir etkisi olmadığı bulunmuştur (Staker vd., 1984).

Cıvanın yukarıdaki reaktifler tarafından oluşturulan çöktür HgS'den yeniden çözülme eğilimi, Şekil 1.19'da gösterilen Hg-S-Su sistemi için Eh-pH diyagramı ile açıklanabilir. Siyanürleme için uygun bir pH (10,5 ile 12 arası)'ta dar Eh bölgesi vardır. Sonuç olarak, oksidasyon potansiyelinde az bir değişiklik bile HgS'nin dengesizleşmesine yol açabilir ve literatürde bildirilen yeniden çözülme açıklayabilir (Miller vd., 1995).



Şekil 1.19. 25 °C'de cıva-sülfür-su sistemi için elektrokimyasal faz diyagramı. (Toplam çözünmüş sülfür= 8.6×10^{-5} M, toplam çözünmüş cıva= 4.3×10^{-5} M) (Miller vd., 1995).

Siyanürlü çözüldürden Hg uzaklaştırma için yapılan diğer bir çalışmada inorganik çöktürücü olan AgS (gümüş sülfür) ve ZnS (çinko sülfür) kullanılmıştır. AgS'in cıvanın

seçimli olarak çöktürülmesinde etkin olduğu, fakat AgS'in yalnızca bir cıva çöktürücü olarak kullanımının pahalı olacağı, bu nedenle denenen ZnS'in de seçimli olarak uzaklaştırma gerçekleştirmediği Ag uzaklaşmasına da neden olduğu belirtilmiştir (Gabby, 2013).

Mevcut çalışmalar göstermektedir ki, çözeltide düşük siyanür konsantrasyonlarının kullanımı zinober çözünmesini engellemek için muhtemel en iyi seçenektir. Sülfür ile çökeltme kimyasallarının kullanımı cıva çözünmesini engellemez, ancak yığın liçi kaynağındaki çözeltideki cıva konsantrasyonlarını yönetmeye yardımcı olur, işleme tesisinde cıva kirliliğini önler. Yığından yüklü siyanür çözeltisi alınırken çöktürücülerin ilavesi en etkili yöntemdir. Liç çözeltisine NaHS (sodyum hidrojen sülfür) ilavesi çözünmeden dolayı etkili değildir ve diğer organik sülfür çöktürücülerin kullanımı, çözeltiden cıva uzaklaştırmaya katkısı olmayan liç çözeltilerine ilave edilirse kayıplara neden olur. Bu nedenle zinoberin kararlı olduğu araştırmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Bucknam, 2004).

1.5.1.2. Organik Reaktifler ile Çöktürme

Tiol yüzey aktif maddeleri ve sülfür tabanlı organik bileşikler (STOB) ile yapılan çalışmalarda Hg:STOB oranının 1:20 olması durumunda siyanürlü çözeltiden Hg uzaklaştırma %98-99 verim ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca yapılan ön testlerde tiol yüzey aktif maddeleri ve STOB ile oluşan çökeleklerin HgS'den çok daha fazla kararlılığa sahip, çözünmeyen organo-metalik bileşikleri oluşturma potansiyeline sahip olduğu belirtilmektedir. Ayrıca STOB'ler cıva disiyano ($\text{Hg}(\text{CN})_2$) ve cıva tetrasiyano $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$ komplekslerini çökertme kabiliyetine sahipken, Na_2S ve CaS ise sadece HgS'yi tetrasiyano kompleksinden verimli bir şekilde çökeltilebilmekte ve cıva disiyano kompleksinden daha kararlı formda değildirler (Miller vd., 1995).

Cıva nitrat ve cıva siyanür kompleksleri içeren çözeltilerden Na_2S ve alkil dimetil ditiyokarbamatların cıva giderim verimlilikleri de araştırılmıştır. Sonuçlar, Na_2S 'in inorganik cıva nitrat çözeltisinden cıvaları etkili bir şekilde uzaklaştırmasında rağmen, alkil dimetil ditiyokarbamatlara (DDC) kıyasla cıva-siyano komplekslerinin uzaklaştırılmasında cıva siyanürden cıva uzaklaştırma çok etkili olmadığı bulunmuştur. Cıva ditiyo karbamat komplekslerinin oluşumu ile, 6,8 ppm içeren bir altın madenin liç çözeltisinden cıva yaklaşık %98 verimle reaktif cıva molar oranının 2:1 sahip potasyum dimetil ditiyokarbamat (KDDC)

ilavesiyle uzaklaştırılmıştır ve sonuçta ortaya çıkan cıva ditiyo karbamat kompleksleri su içinde kararlıdır. Liç veya aktif karbon adsorpsiyonu sırasında altın liç devresinde herhangi bir olumsuz etkisi yoktur. Cıvanın ayrıca siyanürleme sırasında KDDC eklenerek yığında kararlı olabileceği belirtilmiştir (Misra vd., 1998b).

Diğer yandan ditiyo karbamat ile yapılan çalışmalar sonucunda oluşan Hg-DDC'nin, Leja (1982) tarafından yapılan çalışmaya göre ağır metal-ditiyo karbamat bileşiklerinin suda eser miktarda çözüldüğü belirtilirken, Misra vd. (1998b) tarafından yapılan çalışmada da Hg-ditiyo karbamat bileşiklerin çok kararlı olduğu belirtilmiştir.

Trimerkapto-s-triazin (TMT) ile Hg uzaklaştırma üzerine yapılan çalışmada, pH'ın, TMT'nin Hg'ye molar oranının, koagulant ve flokulant ilavelerinin, serbest siyanürün fazlalığının yanı sıra diğer metal siyano türlerinin varlığının cıva çökmesinin etkinliği üzerindeki etkisi de ayrıntılı olarak araştırılmıştır. Başlangıçta yaklaşık 7 ppm Hg içeren çözeltiden cıvanın %99,8'inden fazlasının çözünmeyen bir Hg-TMT kompleksi olarak uzaklaştırıldığı bulunmuştur (Solujic vd., 1996).

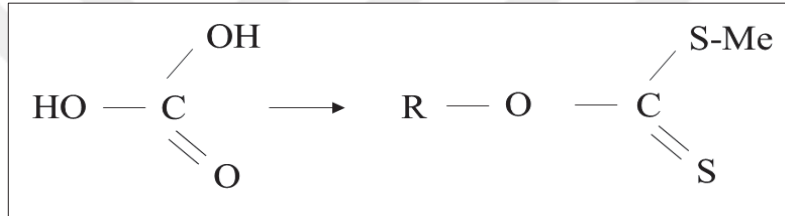
BDET (1,3-benzendiamidoethanethiol), cıva kontrolü için siyanür liç çözeltilerine yerinde katkı maddesi olarak başarıyla kullanılabilir. Ligandın altın siyanür prosesinde yüklü liç çözeltilerinden cıva konsantrasyonunu 10,5 pH'da bile %99,9 azaltma özelliğine ek olarak, Hg-BDET çökeltileri liç işleme sırasında sabit kalmaktadır. Hg-BDET bileşiğinin aşırı kararlı olması nedeniyle, atık cevherde güvenli bir şekilde kalabilir ve gelecekteki bir sızdırma endişesi olmaksızın düzenli depolama alanlarına gönderilebilir (Matlock vd., 2001, 2002). Yerinde kullanıldığında, kolonlardaki cevher pulpu BDET-Hg çökeltilerini filtrelemek için etki eder. Bu nedenle, atık su cıva içermez (Atwood, 2003). Cıva çöktürmek için BDET²⁻'in kullanımı bir miktar yaygınlaşmıştır. Ancak bu yaygın kullanım 2006 verilerine göre kıyaslandığında her gram altın için çevreye bir gram cıva bırakılırsa, bu cıva çıkarma maliyeti elde edilen her gram altın için 360\$ olacağı ve çok maliyetli olacağı belirtilmiştir (Coles ve Cochrane, 2006).

NaPDAET (sodyum piridodiamidoetandiol) ile %95 verimle uzaklaştırma sağlanırken %9-12 gümüş ve <%1 altın kaybı oluşmaktadır. NaPTC (sodyum polimerik tiyokarbamat)'de ise %95 verimle Hg uzaklaştırma sağlanmakta fakat %2-6 gümüş ve <%1 altın kaybı olmaktadır. NaPDAET'in yüklü yığın liç çözeltilerinde cıvayı gidermek için en iyi atomik verimliliğe sahip olduğu gösterilmiştir ve kabul edilebilir bir maliyetle ticari olarak temin edilebiliyorsa kullanım için tercih edilebileceği belirtilmektedir. NaPTC'nin, yüklü çözeltiliye uygulamasında atomik verimliliği göstermiş ve verimlilik, sahada pilot ölçek

testinde kanıtlanmıştır ve siyanür çözeltileri kullanılarak metalurjik operasyonlarda cıva kontrolü için uygun maliyetli bir seçenek olabileceği belirtilmiştir (Bucknam, 2004).

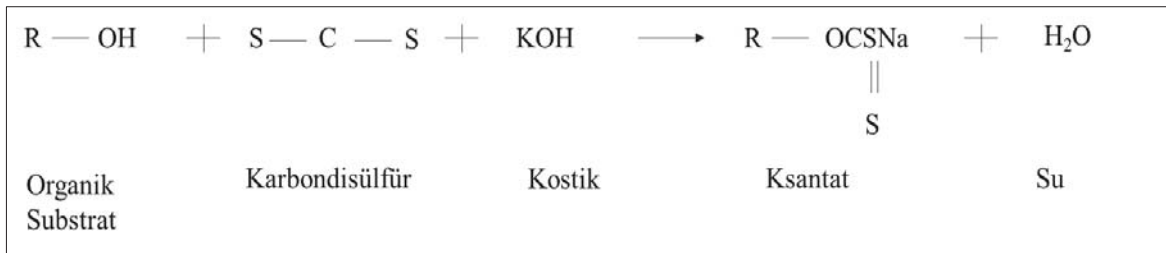
1.6. Ksantatların Yapısı ve Kullanımı

Ksantatlar, yüzey aktif madde olup hidro karbon zincirlerinden oluşup polar ve apolar uçlara sahiptirler. Madencilik sektöründe flotasyon ile sülfürlü cevherlerin zenginleştirmede yaygın olarak kullanılan iyonlaşan anyonik sülfidril grubu (kollektör) toplayıcılardandır. Ksantatlar, iki oksijen atomunun kükürt ile değiştirildiği ve bir alkil grubunun bir hidrojen atomunun yerine geçtiği bir karbonik asit ürünüdür (Bulatovic, 2007; Bulut ve Göktepe, 2012). Şekil 1.20’de ksantatların kimyasal yapısı yer almaktadır.



Şekil 1.20. Ksantatın kimyasal yapısı (Me: K⁺, Na⁺ or H⁺) (Bulatovic, 2007).

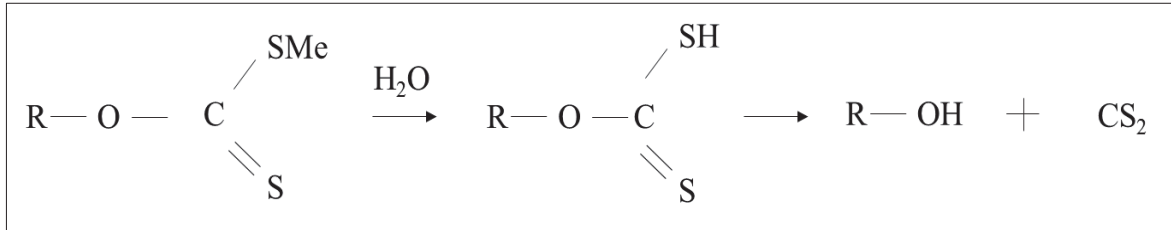
Ksantatlar; hazırlanması kolay ve ucuz olduklarından avantajlıdır. Hidroksil grubunu barındıran substratların CS₂ (karbondisülfür) ile muamele edilmesi neticesinde ksantatlar kolaylıkla hazırlanabilmektedir (Şekil 1.21) (Ünlü, 2004).



Şekil 1.21. Ksantat oluşumu (Wills ve Napier-Munn, 2006; Atak, 1990).

Ticari olarak ksantatlar toz, tanesal ve solüsyon haldedir. Tanesal halde olanların depolamasının kolay ve toz problemlerinin az olmasından dolayı daha çok tercih edilmektedir. Ksantatların tozunun zehirli ve rahatsız edici olmasından dolayı nakledilmeden önce çoğunlukla peletlenmektedir (Bulut ve Göktepe, 2012). Nemin

varlığında, ksantat hidrolize olur ve kararsız ksantik asitleri oluşturur, bu da karbon disülfür ve buna karşılık gelen alkole ayrıştır (Bulatovic, 2007). Bu nedenle ksantatlar yanma potansiyelleri yüksek kimyasallardır (Bulut ve Göktepe, 2012).



Şekil 1.22. Ksantatın hidrolizi (Bulatovic, 2007).

Flotasyonda yaygın olarak kullanılan ksantatlar, endüstride Potasyum Etil Ksantat (Z₃, C₃H₅KOS₂), Sodyum Etil Ksantat (Z₄, C₃H₅NaOS₂), Sodyum İzopropil Ksantat (Z₉, C₄H₇NaOS₂), Potasyum Amil Ksantat (Z₅, C₆H₁₁KOS₂) gibi bazı ticari isimler ve numaralar ile bilinmektedir (Atak, 1990).

Ksantatlar, adsorbanlar arasında ucuz olmasının yanı sıra en etkili olanlarından biridir. Sülfür bileşikleri içerdiğinden ağır metal tutmada etkilidir. Bu nedenle işlem kolaylığı ve adsorpsiyon kapasitesi bakımından literatürde çözünmeyen nişasta ksantatlar kullanılmış olup performanslarının etkin olduğu bulunmuştur (Tare vd., 1992; Alyüz ve Veli, 2005). Ksantatların kararlılığı pH 8 ila 13 arasındadır (Fuerstenau vd., 1985).

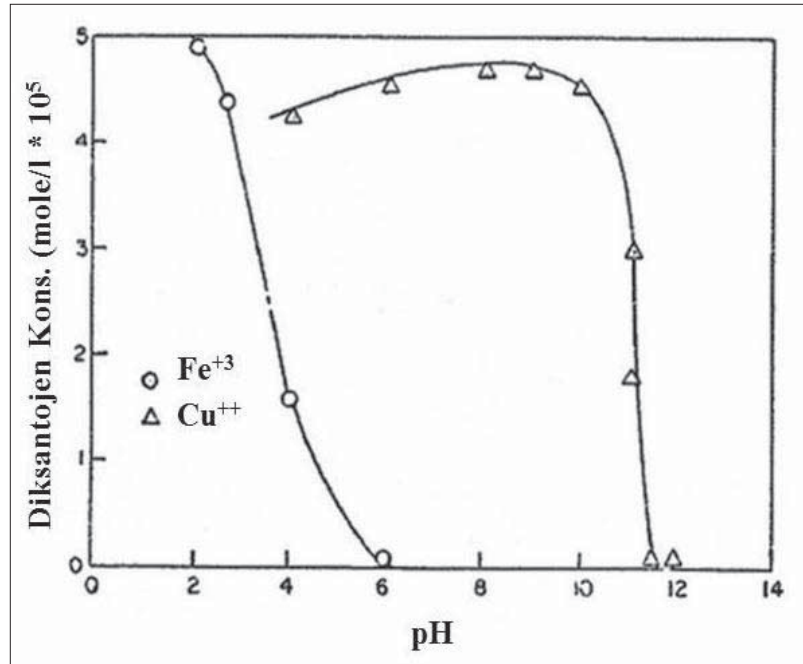
Ağır metaller, pulp içindeki kollektör ile reaksiyona girerek çözünmeyen bir metal ksantatın çökmesine neden olur (Bulatovic, 2007). Sülfürler ve tiyol toplayıcılar arasındaki etkileşimler elektrokimya veya iyon değişimi ile açıklanmıştır. Ksantattan mineral yüzeyine elektron transferi, çeşitli derecelerde hidrofobiklik, örneğin Hg₂X>CuX₂>PbX₂>ZnX₂ gibi değişken bir hidrofobiklik derecesine sahip metal ksantatların sabit yüzey bileşikleri üreten başka kimyasal tepkimeleri katalize edebilen kimyasallaştırma sırasında gerçekleşir. Metal ksantat türlerinin çözünürlüğü ters sıradadır (Nguyen, 2007).

Ortamda Cu⁺², Fe⁺³ ve oksijenin bulunması ksantatların, bir dimer (iki monomerden oluşan molekül) olan diksantojene oksitlenmesine neden olabilmektedir (Fuerstenau vd., 1985; URL- 18, 2019). Yani oksijen, Cu⁺² ve Fe⁺³ iyonlarının çözeltide bulunması ile ksantat ayrışması nedeniyle bozulma ürünü olan diksantojen ve bakır(II)ksantat oluşumu meydana gelmektedir. Oluşan bakır(II)ksantat kararlı olmayıp bakır(I)ksantat ve diksantojen oluşumuna neden olur. Oksijen varlığında bakır(I)ksantat tekrar oksitlenerek

bakır(II)ksantat dönüşmektedir ki, bu durumda flotasyon çalışmalarında olumsuzluğa neden olmamaktadır. Aşağıda ayrışma reaksiyonları verilmektedir (Denklem 1.13-1.15) (Fuerstenau vd., 1985; Reyes vd., 2009).



Çözünmüş oksijen ile ksantatın oksitlenmesi her ne kadar termodinamik açıdan uygun olsa da kinetik açıdan yavaştır. Bu nedenle flotasyon sisteminde bu koşullar altında oluşmayacağı farz edilmektedir. Fakat Cu^{+2} ve Fe^{+3} ile diksantojen oluşumu kinetik olarak oldukça hızlıdır. Fe^{+3} ile pH=2'de ksantat tamamıyla diksantojene oksitlenmektedir. Fakat pH=6 ve üzerinde oksitlenme gerçekleşmemektedir. Cu^{+2} iyonlarının varlığında ise pH=10'a kadar ksantatın oksitlenmesi olmaktadır, fakat yaklaşık pH=11 ve üzerinde oksitlenmenin olmadığı belirtilmektedir (Şekil 1.23) (Fuerstenau vd., 1985).



Şekil 1.23. 10 dk reaksiyon süresi içerisinde 1×10^{-4} M kuprik ve ferrik türlerinin tarafından 1×10^{-4} M Etil ksantatın oksidasyonunda pH'nin etkisi (Fuerstenau vd., 1985).

Sonuç olarak ksantatların alkali ortamda bozulmasının yavaş olduğu belirtilmektedir. Fakat asidik ortamda ksantik asit olmakta ve oluşan ksantik asit bozularak karbon disülfür ve alkole (Denklem 1.16) dönüşmektedir (Fuerstenau vd., 1985).



Tablo 1.7’de metal iyonlarının ksantat ile kompleksleri ve çözünürlük çarpımı sabitleri ($K_{çç}$) yer almaktadır. Tablo incelendiğinde cıvanın ksantat ile oluşturduğu bileşiğin çözünürlük çarpımı sabitinin düşük olduğu ve diğer metal bileşiklerine nazaran çok daha kararlı olduğu görülmektedir.

Tablo 1.7 Metal iyonlarının ksantat ile kompleksleri ve çözünürlük çarpımı sabitleri (Bulatovic, 2007).

Ksantat Türleri	Çözünürlük Çarpımı Sabitleri ($K_{çç}$)					
	Zn	Cd	Hg	Au	Ag	Cu
Etil	$4,9 \times 10^{-9}$	$2,6 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-38}$	$6,0 \times 10^{-30}$	$5,0 \times 10^{-19}$	$5,2 \times 10^{-20}$
Propil	$3,4 \times 10^{-10}$	-	$1,1 \times 10^{-39}$	-	$1,4 \times 10^{-19}$	-
Butil	$3,7 \times 10^{-11}$	$2,10 \times 10^{-16}$	$1,2 \times 10^{-40}$	$4,8 \times 10^{-31}$	$3,6 \times 10^{-20}$	$4,7 \times 10^{-21}$
Amil	$1,55 \times 10^{-12}$	$8,50 \times 10^{-19}$	-	$1,0 \times 10^{-31}$	$1,5 \times 10^{-20}$	-
Hekzil	$1,25 \times 10^{-13}$	$9,40 \times 10^{-20}$	-	$3,5 \times 10^{-32}$	$2,4 \times 10^{-21}$	-
Heptil	$1,35 \times 10^{-14}$	$9,20 \times 10^{-22}$	-	$1,0 \times 10^{-32}$	-	-
Oktil	$1,50 \times 10^{-16}$	-	-	-	$1,4 \times 10^{-22}$	$8,8 \times 10^{-24}$
Izo-propil	$2,20 \times 10^{-10}$	-	-	-	$1,0 \times 10^{-19}$	-
Izo-butil	$2,75 \times 10^{-11}$	-	-	-	$1,6 \times 10^{-20}$	-
Izo-amil	$3,10 \times 10^{-12}$	$1,6 \times 10^{-17}$	$1,0 \times 10^{-41}$	-	$5,4 \times 10^{-21}$	-

1.7. Tezin Gerekçesi, Amacı ve Özgün Değeri

Dünyada ve ülkemizde altın üretimi hızla gelişmekte ve yaklaşık %80 oranında siyanür liçi kaçınılmaz olarak kullanılmaktadır. Altın ve gümüş cevherlerinin siyanür ile muamele edilmesi esnasında cıva da altın ve gümüş ile birlikte çözünmektedir. Bu durum, bir siyanür liç prosesinde siyanür tüketiminin artması, altın için kullanılacak aktif karbonun adsorplanması için gerekli yüzey kapasitesinin azalması, liç çözeltisinde birikme ve kirliliğe neden olması, ısıtma işlemi uygulanan proseslerde (aktif karbonun rejenerasyonunda, katotların

ergitilmesinde, rafinasyon işlemlerinde vb.) sağlığa zararlı olan cıva buharının oluşmasına ve altın saflaştırmada uygulanan Merrill-Crowe prosesinde altının sementasyon etkinliğinin azalması gibi birçok olumsuzluğa neden olmaktadır. Bu nedenle; cıvanın toksik etkisinden dolayı emniyetli bir şekilde yok edilmesi için cıva içeren metal siyanür çözeltilerinden, özellikle altın cevherlerinin siyanürlemesinden kaynaklanan siyanür çözeltilerinden seçimli olarak ayrılması için hızlı, enerji açısından verimli, düşük maliyetli, seçimli, kararlı, tehlikeli olmayan ayırma yöntemlerinin ve reaktiflerinin araştırılması önem arz etmektedir.

Cıva liç çözeltilerinden seçimli bir şekilde uzaklaştırılırsa gümüş ve altın kayıpları büyük ölçüde azaltılabilir. Bu nedenle nihai metal kazanımlarından önce cıvanın seçimli bir şekilde liç koşulları altında gümüş ve altından uzaklaştırılması için bir yöntem bulunması ekonomik ve çevresel açıdan da önemli derecede faydalı olacaktır.

Literatürde yapılan çalışmalar incelendiğinde 'S' tabanlı organik ve inorganik reaktifler ile çöktürme ile siyanürlü çözeltilerden Hg uzaklaştırmaya yönelik çalışmaların gerçekleştirildiği görülmüştür. Sonuç olarak organik çöktürücüler ile oluşturulan çökeleklerin daha kararlı olduğu belirtilmiştir. Bu nedenle organik çöktürücüler ile benzer yapıya sahip olan ksantatlar için sadece suda çözünmeyen nişasta ksantatı formunda bir adsorban üretilerek Hg adsorbsiyonunda kullanıldığı birkaç çalışma bulunmakla beraber suda iyonlaşan ve flotasyon reaktifi olarak kullanılan ksantat formunun siyanürlü çözeltilerden Hg uzaklaştırılması için kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Bu yönüyle ilk kez araştırılacak olması çalışmayı özgün kılmaktadır. Kullanılacak reaktifin ucuz ve madencilikte yaygın bir şekilde kullanılmakta olan bir reaktif olması da çalışmaya dikkat çekici bir özellik kazandırmaktadır.

Bu çalışmada, sülfür tabanlı yüzey aktif madde olan ve madencilikte yaygın olarak kullanılan ksantatlar ile siyanürlü liç çözeltilerinden cıvanın çöktürme ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada altın cevherlerinin siyanür ile liçinde altın, gümüş ve cıvanın da birlikte çözünmesinden dolayı, altın (Au) ve gümüş (Ag) varlığı durumunda cıvanın (Hg) uzaklaştırılmasının seçimli olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceğinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Çalışma sonuçlarının olumlu olması durumunda siyanürleme tesisinde çok fazla değişiklik yapmadan sadece ilave bir ünite ile Hg uzaklaştırılmasının sağlanacağı bir prosesin geliştirilmesi amaçlanmaktadır. Böylelikle altın madenciliğinde önemli bir soruna pratik bir çözüm bulunmuş olacaktır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu çalışmada yüzey aktif reaktifler ile siyanürlü liç çözeltilerinden cıvanın çöktürme ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Çalışmada altın cevherlerinin siyanür ile liçinde gümüş ve cıvanın da birlikte çözünmesinden dolayı, altın (Au) ve gümüş (Ag) varlığı durumunda cıvanın (Hg) uzaklaştırılmasının seçimli olarak gerçekleştirilip gerçekleştirilemeyeceğinin ortaya çıkarılması amaçlanmıştır.

Çalışmalar dört aşama olacak şekilde planlanmıştır. Tablo 2.1’de yapılan çalışmalar özet olarak verilmiştir. İlk üç aşamada sentetik çözeltiler kullanılırken dördüncü aşamada cevherin liç edilmesi ile elde edilen gerçek çözeltiler kullanılmıştır.

Birinci aşamada; ön test çalışmaları yapılmıştır. Bu kapsamda organik (KAX, APDC, Na-DDC) ve inorganik (Na_2S) çöktürücüler kullanılarak çöktürme ile çöktürme sonrasında koagülasyon-flokülasyon testleri yapılmıştır. Literatürde yer alan bilgiler ve Hg uzaklaştırma verimleri ışığında detaylı çalışmalarda kullanılacak çöktürücü belirlenmiştir.

İkinci aşamada; flotasyonda yaygın olarak kullanılan ksantatlar ile cıvanın çöktürmeyle uzaklaştırılması üzerine detaylı olarak etkili parametreler (dozaj ve sürenin, başlangıç konsantrasyonun, koagülasyon ve flokülasyonun, pH, Cu konsantrasyonun, ksantat türlerinin, siyanür konsantrasyonunun ve sıcaklığın etkisi) incelenmiştir. Ayrıca üçüncü aşamada ise oluşan çökeleğin karakterizasyonunun belirlenmesi için mikroskopik görüntü, FT-IR, SEM-EDS, spektrofotometrik, XRD ve tane boyut analizleri yapılmıştır.

Dördüncü aşama ise altın cevherinin liç edilmesi ile elde edilen gerçek çözeltilerden Hg’nin uzaklaştırılmasıdır. Cevher olarak Sudan’da bulunan ve amalgamasyon atığı olan, ekonomik miktarda altın içeren cevher/atık numunesi kullanılmıştır. Gerçek çözeltinin oluşturulmasında kullanılan Sudan’daki altın cevherine öncelikli olarak liç işlemi uygulanmıştır. Cevherin liç edilmesi sonrası Hg, Au, Ag ve Cu gibi metalleri içeren yüklü liç çözeltisinden Hg’nin uzaklaştırılabilirliğinin belirlenmesi için farklı ksantat türleri ile testler yapılmıştır.

Tablo 2.1. Yapılan çalışmalar

Sentetik Çözeltilerden Hg uzaklaştırma	Ön Test Çalışmaları	Na ₂ S ⁽¹⁾	ile çöktürme
		KAX ⁽²⁾	
		APDC ⁽³⁾	
		Na-DDC ⁽⁴⁾	
	Çöktürme ile uzaklaştırma testleri	Na ₂ S	Çöktürme, Koagülasyon, Flokülasyon
		KAX	
		APDC	
		Na-DDC	
		Dozaj ve Süre Etkisi	
		Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	
Çökelek Karakterizasyonu	Koagülasyon ve Flokülasyon Etkisi		
	pH Etkisi		
	Cu Konsantrasyonunun Etkisi		
	Ksantat türlerinin etkisi		
	Siyanür Konsantrasyonunun Etkisi		
	Sıcaklığın Etkisi		
	Mikroskopik görüntü		
FT-IR analizi			
Spektrofotometrik analiz			
SEM-EDS analizi			
XRD analizi			
Tane Boyut analizi			
Gerçek Çözeltilerden Hg uzaklaştırma	Çöktürme ile Uzaklaştırma Testleri	KAX	ile çöktürme
		KEX ⁽⁵⁾	
		SIPX ⁽⁶⁾	
		KAX	Çöktürme, Koagülasyon, Flokülasyon
		KEX	
		SIPX	
⁽¹⁾ Na ₂ S, Sodyum sülfür ⁽²⁾ KAX, Potasyum amid ksantat ⁽³⁾ APDC, Amonyum pirrolidin ditiyo karbamat ⁽⁴⁾ Na-DDC, Sodyum dietil ditiyo karbamat ⁽⁵⁾ KEX, Potasyum etil ksantat ⁽⁶⁾ SIPX, Sodyum izopropil ksantat			

2.1. Materyal

2.1.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasallar

Deneysel çalışmalarda, analitik saflıkta ve ticari olarak kullanılan kimyasal maddeler ile saf su kullanılmıştır. Hazırlanan stok ve standart çözeltiler cam balon jodelerde buzdolabında saklanmıştır. Bu kapsamda deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 2.2’de verilmiştir.

Tablo 2.2. Deneyselerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri

Kimyasal Adı	Formül	Mol.Ağ. (g/mol)	Üretici	Safılık	Amaç
Cıva (II) Nitrat.MonoHidrat	$Hg(NO_3)_2 \cdot H_2O$	342,62	Sigma- Aldrich		Sentetik çözelti hazırlama (Stok çözelti: 1000 ppm/L)
Altın Standart	Au	1000 mg/L	Sigma- Aldrich		Sentetik çözelti hazırlama ve Alevli AAS için kalibrasyon çözeltisi hazırlama
Gümüş Standart	Ag	1000 mg/L	Sigma- Aldrich		FIAS 100 için kalibrasyon çözeltisi hazırlama
Cıva Standart	Hg	1000µg/mL	High Purity Standards		Sentetik çözelti hazırlama ve Alevli AAS için kalibrasyon çözeltisi hazırlama
Bakır Standart	Cu	1000 mg/L	Merck		FIAS 100
Hidroklorik Asit	HCl	36,46	Sigma- Aldrich	%36,5- 38	pH ayarlama, seyreltme ve asitlendirme
Nitrik Asit	HNO_3	63,01	Sigma- Aldrich	%≥65	pH ayarlama ve FIAS 100
Sodyum Hidroksit	NaOH	40	Merck	%≥ 97,0	AAS-FIAS
Sodyum bor hidrür	$NaBH_4$	37,83	Kimetsan		Çözücü
Sodyum siyanür	NaCN	49,01	Merck	%≥ 95,0	CN tayini
Gümüş nitrat	$AgNO_3$	169,87	Sigma- Aldrich	%>99,5	Çöktürücü
Sodyum sülfür.nonahidrat	$Na_2S \cdot 9H_2O$	240,18	Sigma		Çöktürücü
Sodyum dietil ditiyo karbamat (Na-DDC)	$C_5H_{10}NS_2Na$	225,31	Merck		Çöktürücü
Amonyum pirrolidin ditiyo karbamat (APDC)	$C_5H_{12}N_2S_2$	164,25	Sigma		Çöktürücü
Potasyum amil ksantat (KAX)	$C_6H_{11}KOS_2$		ECS Kimya LTD. ŞTİ:		Çöktürücü

Tablo 2.2. Deneyleerde kullanılan kimyasallar ve bazı özellikleri (Devam)

Kimyasal Adı	Formül	Mol.Ağ. (g/mol)	Üretici	Saflık	Amaç
Sodyum izopropil ksantat – ticari (SIPX)	$C_4H_7NaOS_2$		NES Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti.	%90	Çöktürücü
Potasyum etil ksantat (KEX)	$C_3H_5KOS_2$		NES Madencilik San. ve Tic. Ltd. Şti.		Çöktürücü
Demir(III)klorür heksahidrat *Superfloc A130	$FeCl_3.6H_2O$	270,33	Merck Cyanamid	%99,0 – 102,0	Aglomerat oluşturma

*Superfloc A130, cevher zenginleştirme işleminde kullanılan orta hidroliz derecesine ve orta moleküler ağırlığa sahip bir tür anyonik topaklaştırıcı (flokulant)

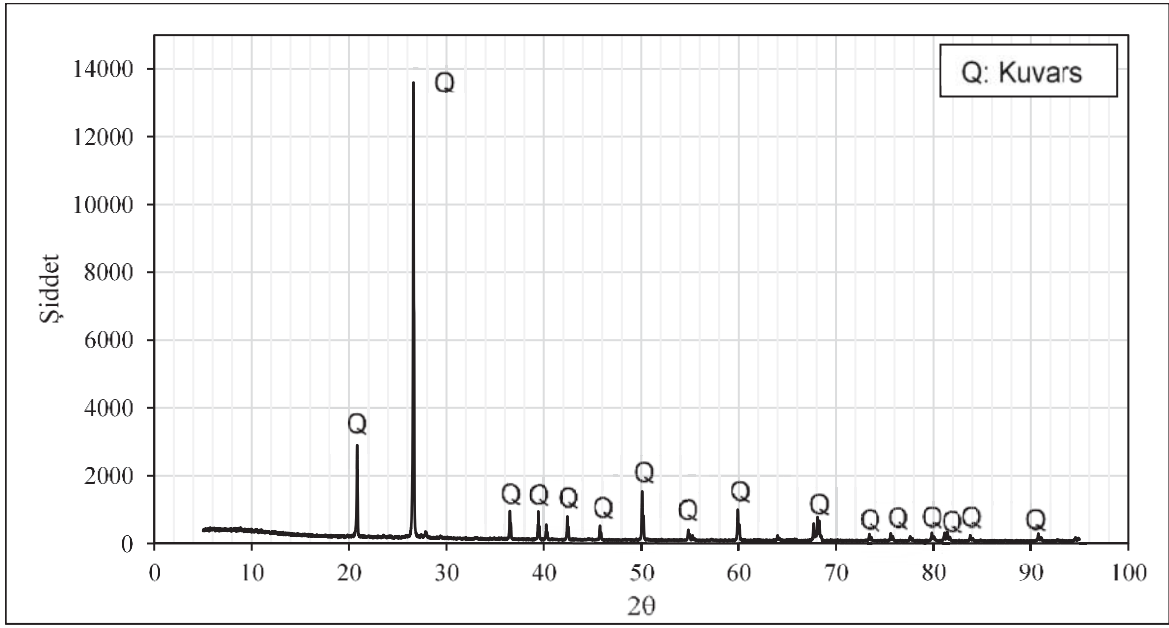
2.1.2. Kullanılan Cihazlar

Deneysel çalışmalarda ve analizlerde kullanılan cihazlar Tablo 2.3’de verilmiştir. Karakterizasyon testleri için nano ve mikrometre tane boyut analiz cihazı, X-Işını Difraktometre, Taramalı Elektron Mikroskobu, Fourier Dönüşümü Kızılötesi Spektrofotometresi ve UV-Vis Spektrometresi kullanılırken sentetik ve liç çözeltilerin hazırlanmasında orbital çalkalayıcı, manyetik karıştırıcı, pH metre, mekanik karıştırıcı, masaüstü santrifüj cihazı, hassas terazi ve terazi kullanılmıştır. Cevherin ve çökeleklerin kurutulması için de etüv (Hg buharlaşması olmaması için 40 °C) kullanılmıştır. Elde edilen çözeltilerdeki metallerin analizi için AAS ve FIAS-100 kullanılmıştır.

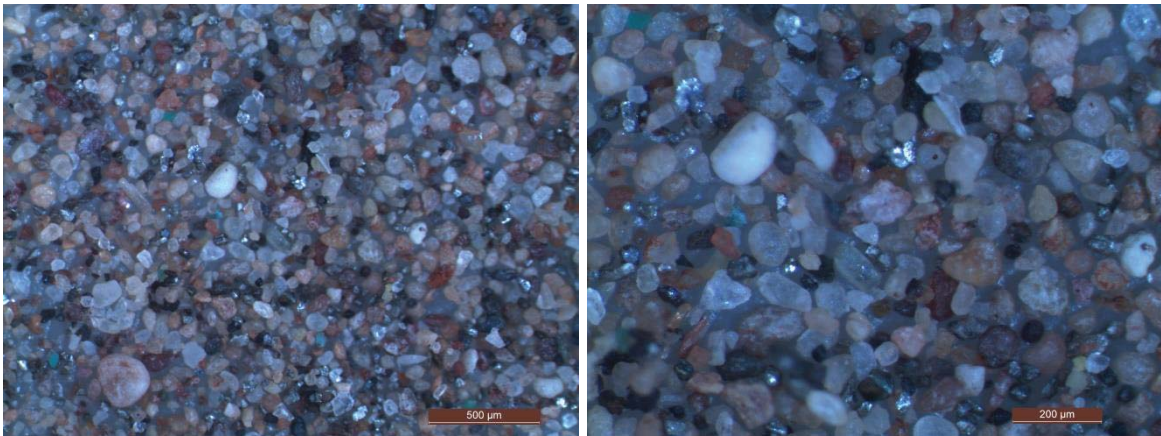
Tablo 2.3. Deneyleerde ve analizlerde kullanılan cihazlar

Cihazın Adı	Marka/Model	Bölüm / Laboratuvar
Nano Tane Boyut Analiz Cihazı	Malvern / Zetasizer Nano Series Nano-ZS90	KTU Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon
Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS)	Perkin Elmer/ AAS AAnalst 400	KTU Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon
Orbital Çalkalayıcı	Wise Shake	KTU Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon
pH Metre	Hanna / HI 2211 pH/ORP Meter	KTU Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon
Manyetik Karıştırıcı	SH-5 Heating Stirrer	KTU Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon
X-Işını Difraktometre (XRD)	PANalytical X’Pert ³ Powder	KTU Merkez Laboratuvarı, Trabzon
Soğuk Buhar Tekniği	Perkin Elmer/FIAS100	KTU Maden Mühendisliği Bölümü, Trabzon

Cevherin XRD ve mikroskobik analizlerine göre; cevherin çoğunlukla kuvars mineralinden oluştuğu görülmektedir (Şekil 2.1, Şekil 2.2). Temsili cevher numunesinin kimyasal analizleri sonucunda cevherde altın (5,434 ppm) ve gümüşün (3,3 ppm) yanısıra önemli miktarda cıvanın da (48,26 ppm) bulunduğu belirlenmiştir. Bu nedenle mineralojik ve kazanım açısından altın ve gümüşün yanı sıra cıva için de detaylı çalışılması amaçlanmış olup cevher mikroskobu ve SEM-EDS (elektron mikroskobu) ile incelemeleri yapılmıştır.

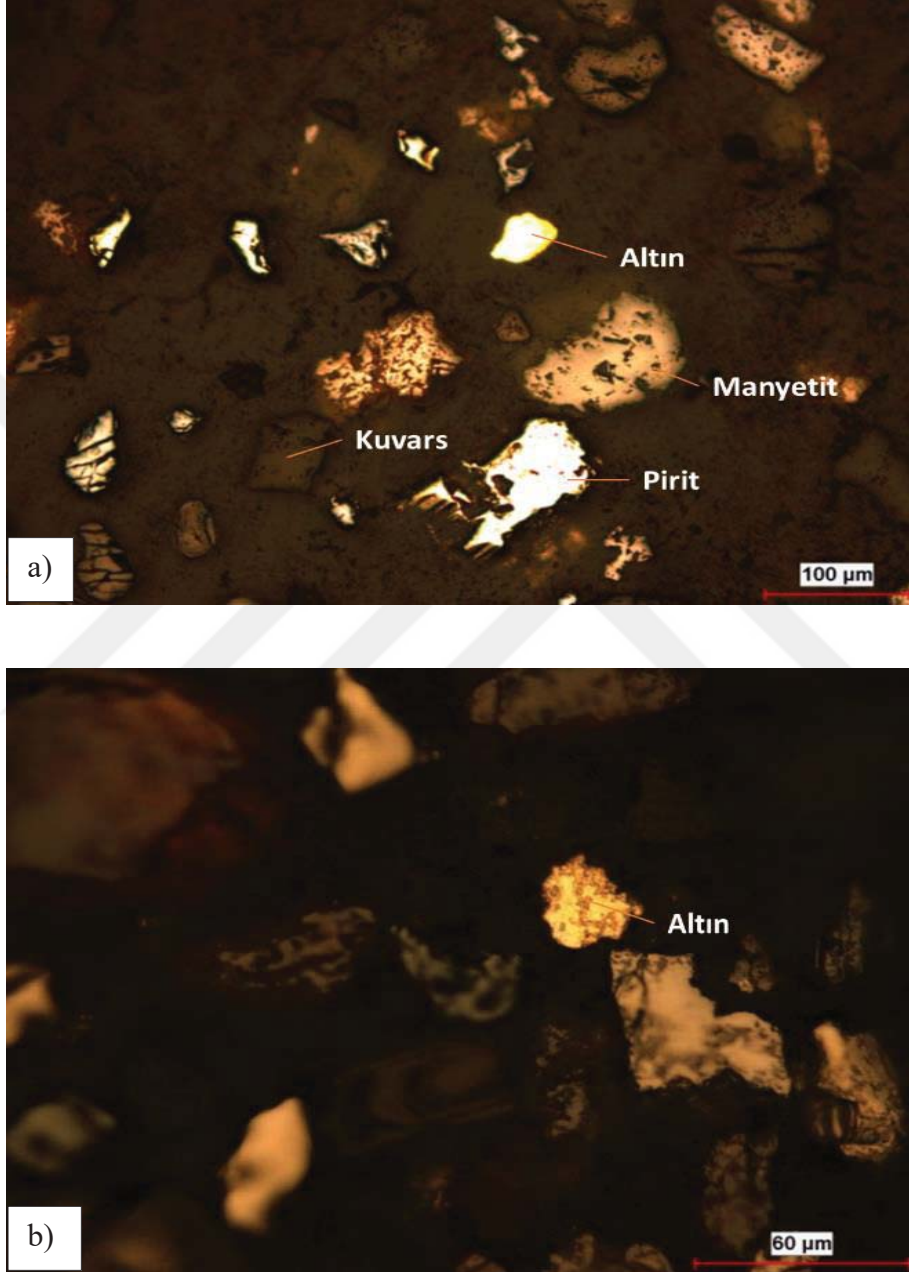


Şekil 2.1. Cevher numunesinin XRD analizi



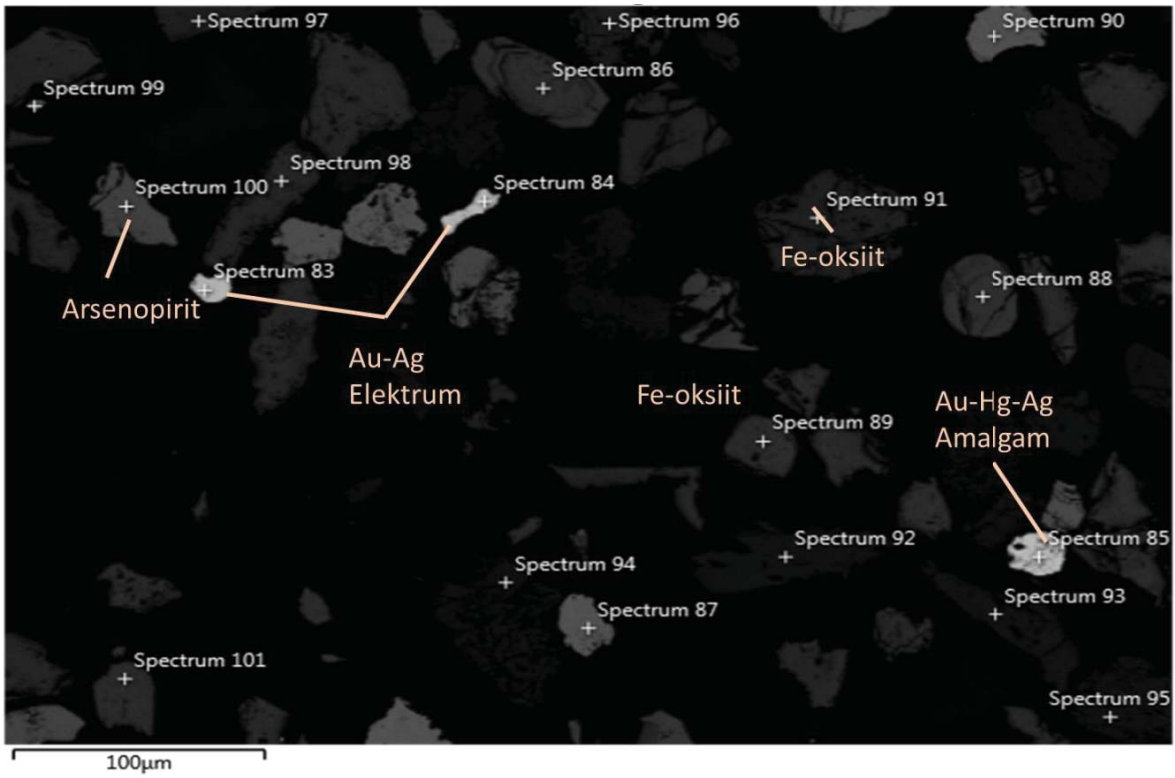
Şekil 2.2. Cevher numunesinin stereo mikroskobik görüntüleri

Polarizan mikroskop görüntülerine göre, altın tanelerinin cevherde metalik olarak, manyetit, pirit ve kuvars mineralleri ile birlikte bulunduğu ve boyutlarının 30-200 μm arasında değiştiği belirlenmiştir (Şekil 2.3).



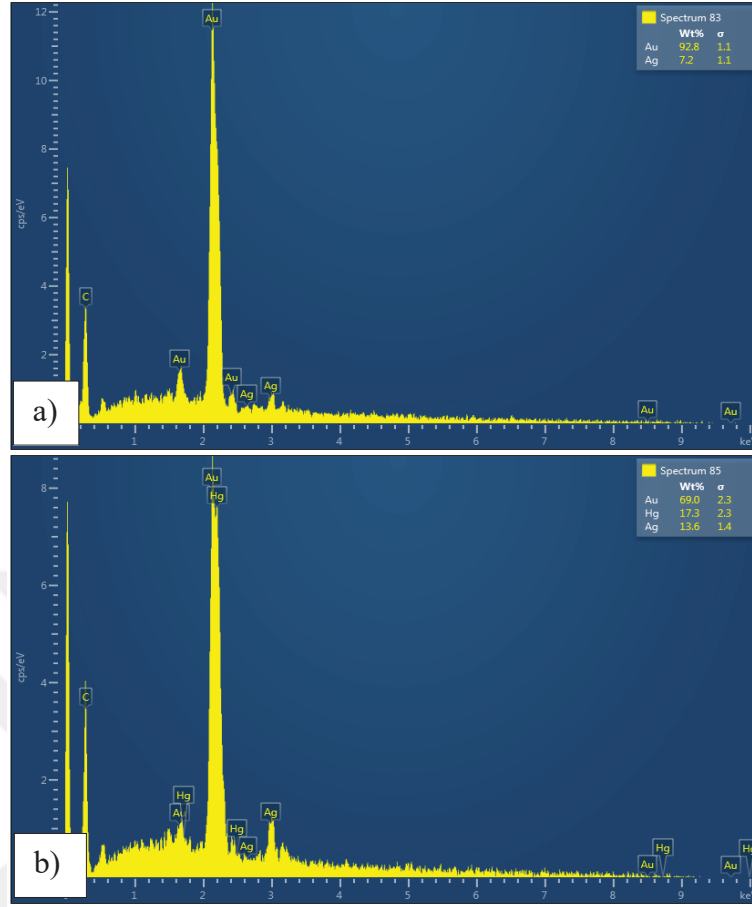
Şekil 2.3. Cevher numunesinin cevher mikroskobu görüntüleri, altın taneleri ve boyutları a) 70 μm altın b) 30 μm altın

SEM-EDS analizleri neticesinde cevherde altın minerallerinin (Au-Ag Elektrum (Au-Ag) ve Au, Hg, Ag Amalgam (Au-Hg, Ag-Hg)) yanı sıra pirit, demir oksit mineralleri (hematit, manyetit gibi), zirkonyum silikat, arseno pirit, barit ve titanyum mineralleri (rutil, ilmenit) gibi minerallerin de bulunduğu belirlenmiştir (Şekil 2.4). Cevher numunesindeki altın taneciğinin EDS analizine göre spektrum incelemeleri sonuçlarına göre, elektrum halindeki altın tanelerinin %92,8'i altın iken %7,2'si gümüştür. Amalgam tanelerinde ise %69 Au, %17,3 Hg ve %13,6 Ag bulunmaktadır (Şekil 2.5).

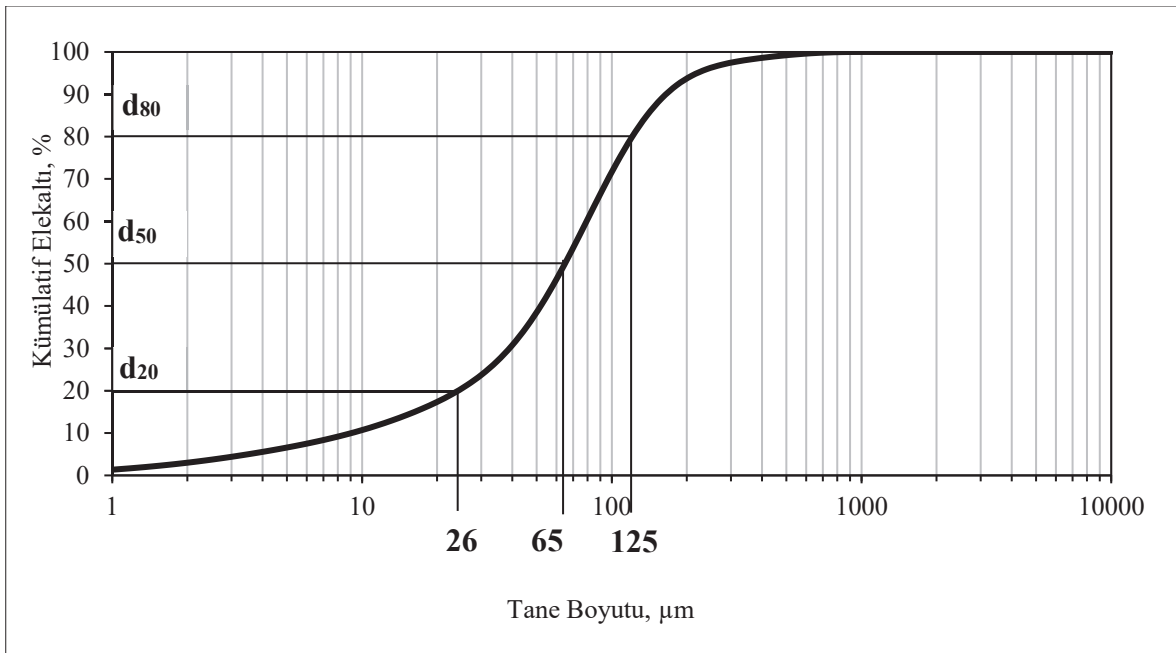


Şekil 2.4. SEM görüntüsü ve EDS analizi için spektrum noktaları

Tane boyut analizine göre malzemenin ortalama tane boyutu $65 \mu\text{m}$ altında, %80'inin geçtiği tane boyutu $125 \mu\text{m}$ ve %20'sinin geçtiği tane boyutu ise $26 \mu\text{m}$ olarak belirlenmiştir (Şekil 2.6).



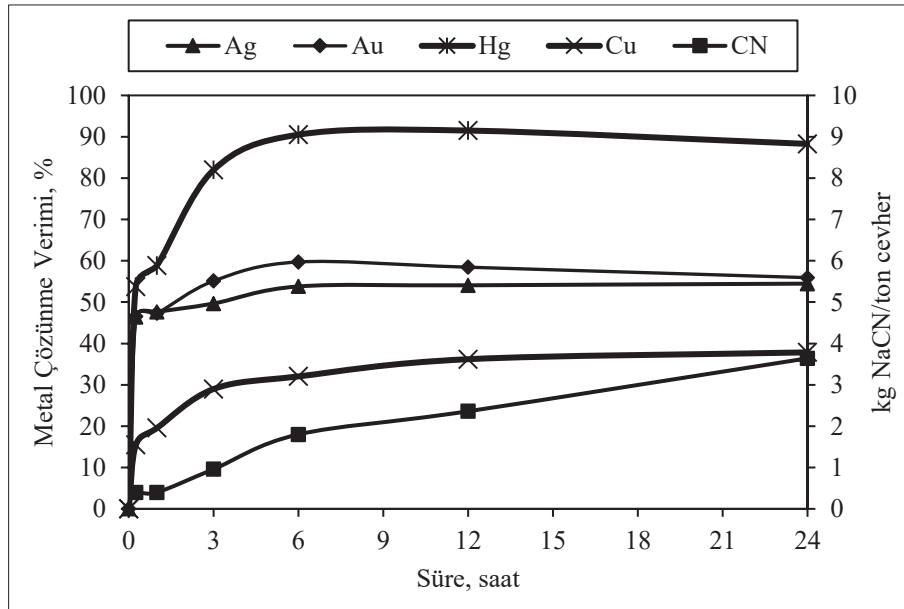
Şekil 2.5. EDS analiz sonuçları a) Au-Ag elektrik b) Au-Hg-Ag amalgam



Şekil 2.6. Cevher numunesinin elek analizi

2.1.3.1. Sudan Amalgam Atığının Siyanürleme Sonuçları

Gerçek yüklü siyanür liç çözeltilerinin hazırlanması için Sudan'daki bir maden ocağından temin edilen atık cevher için tipik koşullarda (1,5 g NaCN/L) uygulanan 24 saat içerisinde %20 katı oranında liç işlemi sonunda; %60 verimle Au'nun çözüldüğü belirlenmiştir. Literatürde de belirtildiği gibi, altının çözünmesinin yanı sıra gümüş, bakır ve cıva çözümleri de gerçekleşmiştir. Cevherden gümüş, bakır ve cıva çözünmesi ilk 6 saat içerisinde sırasıyla %54, %32 ve %90'dır. Görüldüğü üzere cıvanın çözünme verimi oldukça yüksektir. 6 saat sonrasında liç veriminde artış çok fazla görülmemiştir. Literatürde cıvanın %10 ila %30 verimle çözüldüğü belirtilmektedir (Gabby, 2013; Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984). Hg'nin yaklaşık %90 verimle çözünmesinin nedeninin, cıvanın cevherde bulunuş şekli ile ilgili olduğu düşünülmektedir. Çünkü cevherde cıva çözünürlüğü düşük olan zinober (HgS) minerali şeklinde olmayıp amalgam (Au-Hg-Ag) halinde olmasından kaynaklıdır. Siyanür tüketimine bakıldığında; siyanür tüketimi süre arttıkça artmakta olup 24 saat sonunda 3,6 Kg NaCN/ton cevher tüketim gerçekleşmektedir (Şekil 2.7). 24 saat sonunda elde edilen nihai çözeltilinin Au konsantrasyonu 0,724 ppm, Ag konsantrasyonu 0,429 ppm, Hg konsantrasyonu 10,54 ppm ve Cu konsantrasyonu ise 17,9 ppm'dir.



Şekil 2.7. Sudan cevherinin siyanür liç esnasında metal çözünme verimi (pH=11; 20 °C, Katı oranı: %20; 1,5 g/L NaCN; 450 dev/dk)

Altın ve Gümüş verimlerinin düşük çıkmasının, besleme numunesi olmasından kaynaklı olarak tane boyutunun iri olması, cevherin %90'ının kuvarstan oluşmasından dolayı kuvars içerisinde altının çok küçük boyutlu taneler halinde kapanım şeklinde bulunabileceği ve bu nedenle siyanürün çözmesi için temas yüzeyine ulaşamamasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.

2.2. Yöntem

2.2.1. Sentetik Çözeltiler ile Yapılan Çalışmalar

2.2.1.1. Sentetik Çözeltilerin Hazırlanması

Deneysel çalışmalarda kullanılmak üzere sentetik çözeltiler her deney öncesinde günlük hazırlanmıştır. Belirli Hg, Au ve Ag başlangıç konsantrasyonuna sahip sentetik çözeltilerin hazırlanmasında 1000 ppm Au standardı, 1000 ppm Ag standardı ve HgNO₃.H₂O ile 1000 ppm Hg içerikli 1000 mL olarak hazırlanmış stok çözeltisi kullanılmıştır. pH ayarlamada sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi ve %2'lik Nitrik asit (HNO₃) çözeltisi kullanılarak Hanna HI 2211-02 masa tipi pH metre ile test çözeltilerinin pH değeri ölçülmüştür. Alkali pH'ı ayarlanan çözeltilere deney koşullarına göre belirli konsantrasyonda NaCN ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak sentetik çözelti hazırlanmıştır.

Özellikle Hg'nin son derece uçucu olduğu iyi bilinmektedir. Sulu çözeltiler açık kaplarda veya organik polimerlerden yapılmış kaplarda saklandığında, numune alma, saklama ve numune hazırlama sırasında kaybolabilir. Ayrıca, Hg, polietilen veya polipropilen gibi plastiklerden yapılmış numune kaplarına hızla nüfuz eder. Bu nedenle, Hg'nin belirleneceği numuneler, numune veya kirlilikten dolayı oluşabilecek Hg kayıplarını önlemek için plastik kaplarda saklanmamalı veya taşınmamalıdır (Alfassi, 1994). Depolama alanlarındaki sıcaklık mümkün olduğunca düşük tutulmalı, tercihen 21 °C sabit sıcaklıkta tutulmalıdır (UNEP, 2011). Bu nedenle standartlar ve stok çözeltiler ağzı kapalı hava almayacak ve ışık görmeyecek şişelerde buzdolabında saklanmıştır.

2.2.1.2. Ön Test Çalışmaları

Bu aşamada; her bir deney için üzeri parafilm ile kapatılmış 100 mL'lik erlen içerisine 50 mL başlangıç konsantrasyonu 8000 ppb Hg, 2000 ppb Au ve 2000 ppb Ag içeren siyanürlü liç çözeltilerinden (pH=11) konularak Hg:Çöktürücü molar oranı 1:4 olacak şekilde çöktürücü (Na₂S, Na-DDC, APDC ve KAX) ilave edilmiştir. Sonrasında, 200 dev/dk'da orbital çalkalayıcıda 30 dk süre içerisinde çöktürme ile cıva uzaklaştırma araştırılmıştır.

Na₂S, Na-DDC, APDC ve KAX ile çöktürme deneyleri sonrasında koagulant ve flokulant etkisi de incelenmiştir. Bu işlem, 3 kademeli olarak gerçekleştirilmiştir.

- 1) 200 dev/dk'da 30 dk çalkalama süresinde çöktürücü ile çöktürme işlemi,
- 2) Koagulant (10,3 ppm FeCl₃) ilave edilerek 100 dev/dk'da 5 dk çalkalama ile koagülasyon işlemi,
- 3) Flokulant (0,3 ppm Superfloc A130) ilave edilerek 100 dev/dk'da 5 dk çalkalama süresi ile flokülasyon işlemi birbirini takip edecek şekilde uygulanmıştır.

Ön test çalışmaları sonucunda elde edilen veriler ve literatürdeki bilgiler ışığında; madencilikte yaygın kullanılan ve yüzey aktif madde olan sülfür bazlı ksantatlar ile siyanürlü liç çözeltilerinden Hg uzaklaştırması üzerine detaylı çalışmalar yapılmıştır. Çöktürme ile Hg uzaklaştırma yöntemlerinin değerlendirilmesinde en önemli ölçüt, uzaklaştırma verimidir (Denklem 2.1).

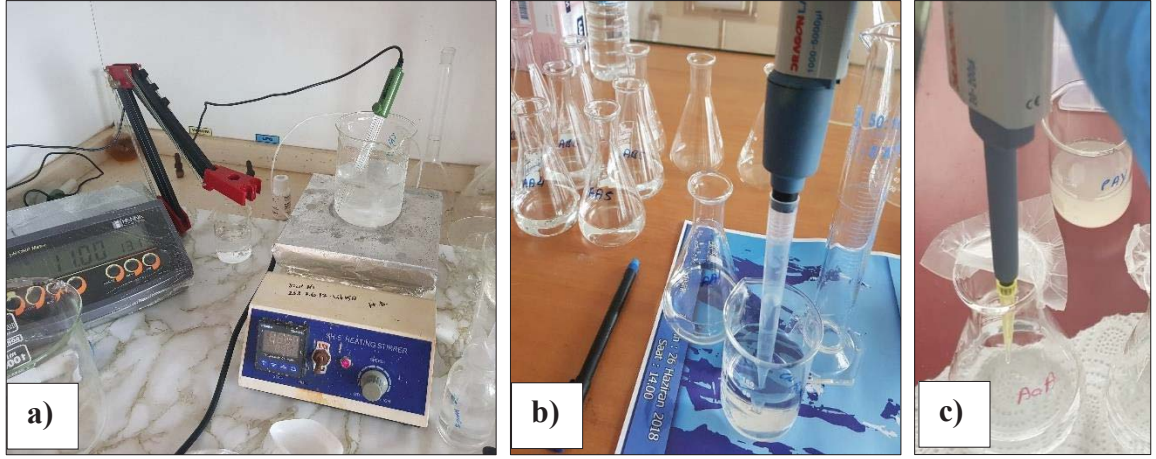
$$R = \frac{C_0V_0 - C_iV_i}{C_0V_0} \times 100 \quad 2.1$$

$$V_0 = V_i \text{ ise } R = \frac{C_0 - C_i}{C_0} \times 100 \quad 2.2$$

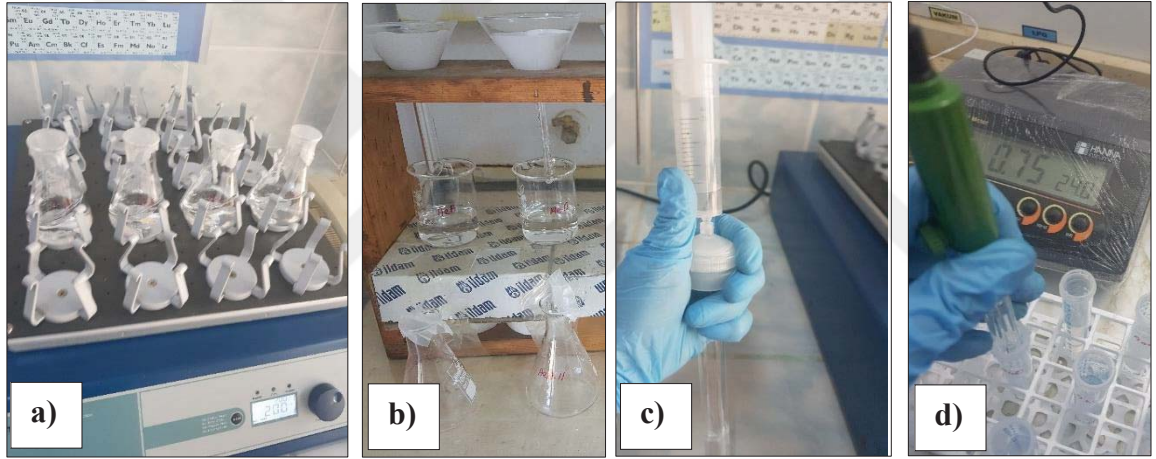
Burada; Başlangıçtaki Hg konsantrasyonu (C₀, µg/L), Herhangi bir zamandaki Hg konsantrasyonu (C_i, µg/L) ve Uzaklaştırma Verimi (R)'dir.

2.2.1.3. Sentetik Çözeltilerden Çöktürme ile Hg Uzaklaştırma Testleri

Çöktürme deneyleri 50 mL çözelti ile yapılmıştır. Hg: Çöktürücü molar oranına göre çöktürücü ilave edilmiştir. Siyanür varlığında oksijenden kaynaklı Hg çözünlüğüne engel olmak için deneylerde kullanılan erlenler parafilm ile kapatılmıştır ve WiseShake orbital çalkalayıcı ile karıştırılmıştır.



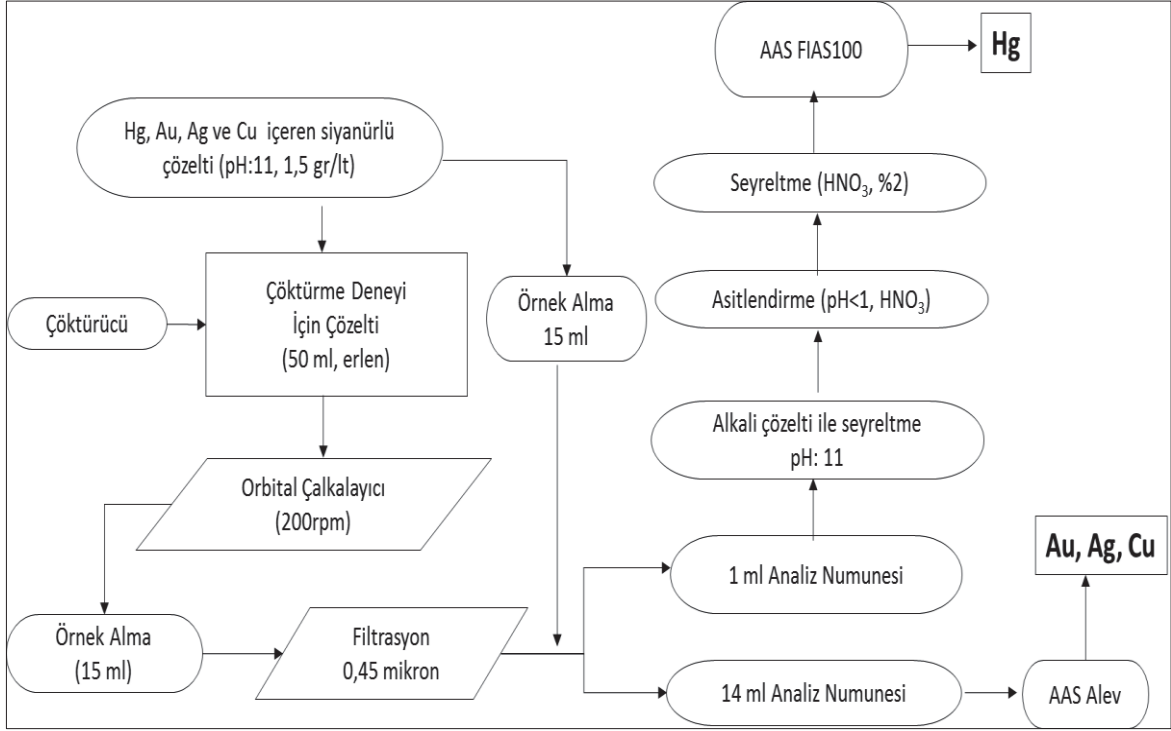
Şekil 2.8. Çöktürme ile uzaklaştırma deney düzeneği a) Siyanürlü çözelti hazırlama ve pH ayarlaması b) 50 mL'lik deney çözeltilerinin hazırlanması c) Çöktürücü ilavesi



Şekil 2.9. Çöktürme ile uzaklaştırma deney düzeneği (devam) a) Çöktürme deneyi b) Filtrasyon, 11 µm filtre kâğıdı ile c) Filtrasyon, 0,45 µm membran filtre ile d) Asitlendirme

Deney bitiminde Hg analizi için Cu içermeyen çözeltiler için 10 mL, Cu içeren çözeltiler için ise 1 mL numune alınmıştır. Alınan siyanürlü çözelti 0,45 µm membran filtre ile filtrelenmiştir. Bölüm 1.6'da ortamda bakır iyonlarının varlığının diksantojen oluşumuna neden olduğu bahsedilmektedir. Bu duruma istinaden, bakır içeren analiz numunelerinin asitlendirilmesi (pH=1'in altına) sonucu sarı ksantat bozulma çökeleklerinin olduğu gözlemlenmiştir. Bu nedenle analiz hatası meydana gelmesini minimize etmek için analiz numunesi öncelikle alkali (pH=11) çözelti ile seyreltme yapıldıktan sonra konsantre HNO₃ ile pH<1 olacak şekilde asitlendirilmiştir. Au, Ag ve Cu analizi için de 10-15 mL numune alınarak 0,45 µm membran filtre ile filtrelenmiştir. Alınan numuneler analiz yapılıncaya

kadar buzdolabında bekletilmiştir. Hg analizleri soğuk buhar teknolojisi ile Perkin Elmer/FIAS-100, Au, Ag ve Cu analizleri ise Perkin Elmer/AAS AAnalyst400 kullanılarak yapılmıştır (Şekil 2.10).



Şekil 2.10. Çöktürme ile uzaklaştırma deneyi blok diyagramı

Çöktürme deneyleri için cıva, altın ve gümüş içeren siyanürlü liç çözeltilerine KAX ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. KAX kullanarak çöktürme ile Hg uzaklaştırma deneylerinde dozaj ve süre etkisi, başlangıç konsantrasyonu ve dozaj etkisi, koagülasyon ve flokülasyon etkisi, filtrasyon etkisi, pH etkisi, bakır(I) ve bakır (II) iyonlarının etkisi incelenmiştir. Ksantat türü, CN konsantrasyonunun etkisi ve sıcaklığın etkisinde aksi belirtilmedikçe farklı Cu konsantrasyonlarındaki Hg, Au ve Ag içeren çözeltilere farklı ksantat türleri (KAX, KEX, SIPX) ilave edilerek çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir. Aksi belirtilmedikçe siyanürlü liç çözeltileri 1,5 g/L konsantrasyonda ve bakır konsantrasyonu da Cu(II) ile hazırlanmıştır (Tablo 2.5 - Tablo 2.10).

Tablo 2.5. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan dozaj etkisi ve başlangıç konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel parametreler

Çalışma	Hg:KAX	Başlangıç Konsantrasyonu, ppb			Çalkalama Süresi dk	Çalkalama Hızı Dev/dk	pH	
		Hg	Au	Ag				
Dozaj Etkisi	1:1	10000	2500	2000	5-15-30-60-120-240-420	200	11	
	1:2							
	1:4							
	1:6							
Başlangıç Konsantrasyonunun Etkisi	1:1	Düşük	625	2500	2000	30	200	11
	1:2							
	1:4							
	1:6							
	1:24							
	1:48							
	1:96							
	1:1	Orta	2500	2500	2000	30	200	11
	1:2							
	1:4	Yüksek	10000	2500	2000	30	200	11
	1:6							
	1:1	Yüksek	20000	2500	2000	30	200	11
1:2								

Tablo 2.6. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan koagülasyon ve flokülasyon etkisinin incelendiği deneysel parametreler

Test	A*	B*	C*	D*	E*
Dozaj (Hg : KAX)	-	-	1:6	1:6	1:6
Konsantrasyon, ppb	Hg		10000		
	Au		2500		
	Ag		2000		
Çalkalama Süresi, dk	-	-	0	30	30
Çalkalama Hızı, dev/dk	-	-	200	200	200
pH	11	11	1	11	11
Koagulant (FeCl ₃ .5H ₂ O), ppm	10,3	10,3		10,3	10,3
Koagülasyon Süresi, dk	10	10	-	10	10
Koagülasyon hızı, dev/dk	200	200	-	200	200
Flokulant (Superfloc A130), ppm	-	0,3	-	-	0,3
Flokülasyon Süresi, dk	-	10	-	-	10
Flokülasyon hızı, dev/dk		100	-	-	100

*A: Koagulant, B: Koagulant ve Flokulant, C: Çöktürücü, D: Çöktürücü ve Koagulant, E: Çöktürücü, Koagulant ve Flokulant

Tablo 2.7. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan filtrasyon etkisinin incelendiği deneysel parametreler

Test	A1	A2	A3	B1	B2	C1	C2	C3	C4
Dozaj, ppb (KAX)		48000		48000					
Dozaj, Hg:KAX						1:1	1:2	1:4	1:6
Konsantrasyon, ppm	Hg	0,625		1,25			10		
	Au	2,5		2,5			2,5		
	Ag	2		2			2		
Çalkalama Süresi, dk	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Çalkalama Hızı, dev/dk	200	200	200	200	200	200	200	200	200
pH	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Koagulant (FeCl ₃ .5H ₂ O), ppm		10,3	10,3	10,3	10,3			10,3	10,3
Koagülasyon Süresi, dk		10	10	10	10			10	10
Koagülasyon hızı, dev/dk		200	200	200	200			200	200
Flokulant (Superfloc A130), ppm		0,3	0,3	0,3	0,3			0,3	0,3
Flokülasyon Süresi, dk		10	10	10	10			10	10
Flokülasyon hızı, dev/dk		100	100	100	100			100	100
Filtrasyon, µm		0,45	0,45	11*	0,45	11*	0,45	11*	0,45

*A3, Çalkalayarak filtre edildi; B2, C2, C4, çalkalamadan filtre edildi.

Tablo 2.8. KAX ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan Cu konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel parametreler

Çalışma	Hg:KAX	Başlangıç Konsantrasyonu, ppb				Çalkalama Süresi dk	Çalkalama Hızı Dev/dk	pH
		Cu	Hg	Au	Ag			
Cu(II) Konsantrasyonunun ve Dozajın Etkisi		1000						
	1:6	6000						
	1:12		10000	2500	2500	30	200	11
	1:24	12000						
	1:48	24000						
Cu(I) Konsantrasyonunun ve Dozajın Etkisi								
	1:6							
	1:12	12000	10000	2500	2500	30	200	11
	1:24							
	1:48							

Tablo 2.9. Hg uzaklaştırması üzerine yapılan ksantat türlerinin ve CN konsantrasyonunun etkisinin incelendiği deneysel parametreler

Çalışma	NaCN Kons. g/L	Ksantat türleri	Hg:X	Başlangıç Konsantrasyonu, ppb				Çalkalama Süresi dk	Çalkalama Hızı Dev/dk	pH		
				Cu	Hg	Au	Ag					
Ksantat Türlerinin Etkisi	1,5	KEX SIPX	1:6 1:12 1:24 1:48	Cu(II)	1000				30	200	11	
					6000							
					12000	10000	2500	2500				
					24000							
					Cu(I)	12000						
CN Konsantrasyonunun Etkisi	0,75 3	KEX SIPX	1:6 1:12 1:24 1:48	Cu(II)	12000	1000	2500	2500	30	200	11	

Tablo 2.10. Farklı ksantat türleri ile Hg uzaklaştırması üzerine yapılan pH'n ve sıcaklığın etkisinin incelendiği deneysel parametreler

Çalışma	Ksantat türleri	Hg: X	Sıcaklık °C	Başlangıç Konsantrasyonu, ppb				Çalkalama Süresi dk	Çalkalama Hızı Dev/dk	pH
				Cu	Hg	Au	Ag			
pH Etkisi	KAX	1:6	20	6000	10000	2500	2500	30	200	10,5
										11
										11,5
										12
Sıcaklığın Etkisi	KAX KEX SIPX	1:48	20,2	12000	10000	2500	2500	30	200	11
			29,8							
			44,7							

2.2.2. Gerçek Liç Çözeltileri ile Yapılan Çalışmalar

2.2.2.1. Yüklü Liç Çözeltilerinin Elde Edilmesi

Cevherden yüklü liç çözeltisi elde etmek için; besleme numunesine pH=11'de 1,5 g/L siyanür konsantrasyonunda, 450 dev/dk karıştırma hızında ve %20 katı oranında 24 saatlik

liç yapılmıştır. Saatlik liç süresi içinde belirli saat dilimleri içerisinde (30 dk, 1, 3, 6, 12 ve 24 saat) 10 mL numune alınarak Au, Ag, Cu ve Hg çözünürlükleri takip edilmiştir. Elde edilen çözeltilerin Au, Ag, Cu ve Hg tenörleri AAS ile ölçülmüştür (Şekil 2.11).



Şekil 2.11. (a) Liç ünitesi (b) AAS alev teknolojisi ile metallerin analizi

2.2.2.2. Yüklü Liç Çözeltilerinden Çöktürme ile Hg Uzaklaştırma Testleri

Liç deneyleri sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltilerinde herhangi bir metal çökmesine ya da metal formunun bozulmasına maruz kalmaması için liç sonrası birleştirilen çözeltiler uzun süre bekletilmeden çöktürme testlerine tabi tutulmuştur. Siyanür ile yapılan liç sonrasında elde edilen yüklü liç çözeltileri; Çözelti-1 (0,794 ppm Au, 0,46 ppm Ag, 12,58 ppm Cu ve 5,460 ppm Hg) ve Çözelti-2 (0,931 ppm Au, 0,910 ppm Ag, 18,98 ppm Cu ve 9,540 ppm Hg)'dir. Çözeltilere yüzey aktif madde olan çöktürücü (KAX, KEX ve SIPX) ile farklı dozajlarda çöktürme testleri uygulanarak nihai metal konsantrasyonları belirlenmiştir ve Hg uzaklaştırma verimi araştırılmıştır. Çöktürme testleri daha önceden belirtildiği gibi yapılmıştır.

Tablo 2.11'de yüklü liç çözeltilerine uygulanan parametreler yer almaktadır. Çöktürme testleri sonrasında filtrasyon işlemleri sonrasında elde edilen berrak çözeltilerden metal tayininin AAS cihazı ile yapılmıştır.

Tablo 2.11. Yüklü liç çözeltilerine uygulanan test parametreleri

Test		A	B	C	D	E	F	G	H
Çözelti-1		x	x	x	x				
Çözelti-2						x	x	x	x
Ksantat Türü	KAX	x	x	x	x				
	KEX					x	x		
	SIPX							x	x
Dozaj	mol	Hg:X							
	1,50x10 ⁻⁵	1:6				x	x	x	x
		1:12	x	x	x	x			
	2,70 x10 ⁻⁵	1:11				x	x	x	x
		1:20	x	x	x	x			
	4,10x10 ⁻⁵	1:17				x	x	x	x
		1:30	x	x	x	x			
	8,10x10 ⁻⁵	1:34				x	x	x	x
		1:60	x	x	x	x			
Çalkalama Süresi, dk	30	x	x	x	x	x	x	x	x
Çalkalama Hızı, dev/dk	200	x	x	x	x	x	x	x	x
Koagulant, ppm	10,3			x	x		x		x
Koagülasyon hızı, dev/dk	200			x	x		x		x
Koagülasyon Süresi, dk	10			x	x		x		x
Flokulant, ppm	0,3			x	x		x		x
Flokülasyon hızı, dev/dk	100			x	x		x		x
Flokülasyon Süresi, dk	10			x	x		x		x
Filtrasyon, µm	0,45	x		x		x	x	x	x
	0,22		x						
	11				x				

2.2.3. Analitik Yöntemler

2.2.3.1. Cıva Analiz ve Karakterizasyon Yöntemleri

Endüstriyel ve kentsel kaynaklardan ağır metaller de dahil olmak üzere büyük kontrolsüz kirletici girdiler, su kirliliğini arttırmak için katkıda bulunmuş ve son on yılda nehir suyunun kalitesini ciddi şekilde düşürmüştür (Zhang vd., 2011). Sulardaki varlığı 0,1 µg/L seviyesinde olup yüzey sularında 0,1 µg/L'den 1 µg/L'ye kadar cıva bulunabilmektedir (Özdil, 2012).

Düşük konsantrasyonlarda cıva tayini için soğuk buhar absorpsiyon spektrometri (CV-AAS), soğuk buhar atomik floresan spektrometri (CV-AFS), akış enjeksiyonlu indüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (FI-ICP-OES) (Maranhão vd., 2013) ve indüktif eşleşmiş plazma kütle spektrometri (ICP-MS) gibi farklı analitik teknikler kullanılmaktadır (Dos Santos vd., 2005). FI-ICP-OES, cıva analizinde yüksek hassaslık ve

yüksek seçicilik gerektiğinde tercih edilmektedir. Ancak, bu tür cihazların maliyeti oldukça yüksektir (Dinu vd., 2013).

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon spektrometri (ICP-OES) ve hidrür üretimli sistem (FIAS) birliktte kullanılarak cıva analizi yapılabilmektedir. Yüksek hassasiyetli analizler için ultra-safılıkta reaktifler kullanılmaktadır. Bu teknikte düşük cıva konsantrasyonlar ölçülebilmektedir. Cihazın kalibrasyonu için 1000 mg/L konsantrasyonunda Merck standart çözeltisi kullanılmaktadır. Bu teknikte temizleme prosedürleri ve analiz işlemleri için; hidroklorik asit (%37, Merck vb.), sodyum borhidrür (>96, Fluka vb.), sodyum hidroksit (pellet, Merck v.b.), potasyum dikromat (Merck vb.), potasyum permanganat (Merck vb.), potasyum bromat (Merck vb.), potasyum bromür (Merck vb.), argon gazı (%99,996 saflıkta), azot gazı (%99,99 saflıkta) ve ultra saf su kullanılmaktadır (Dinu vd., 2013).

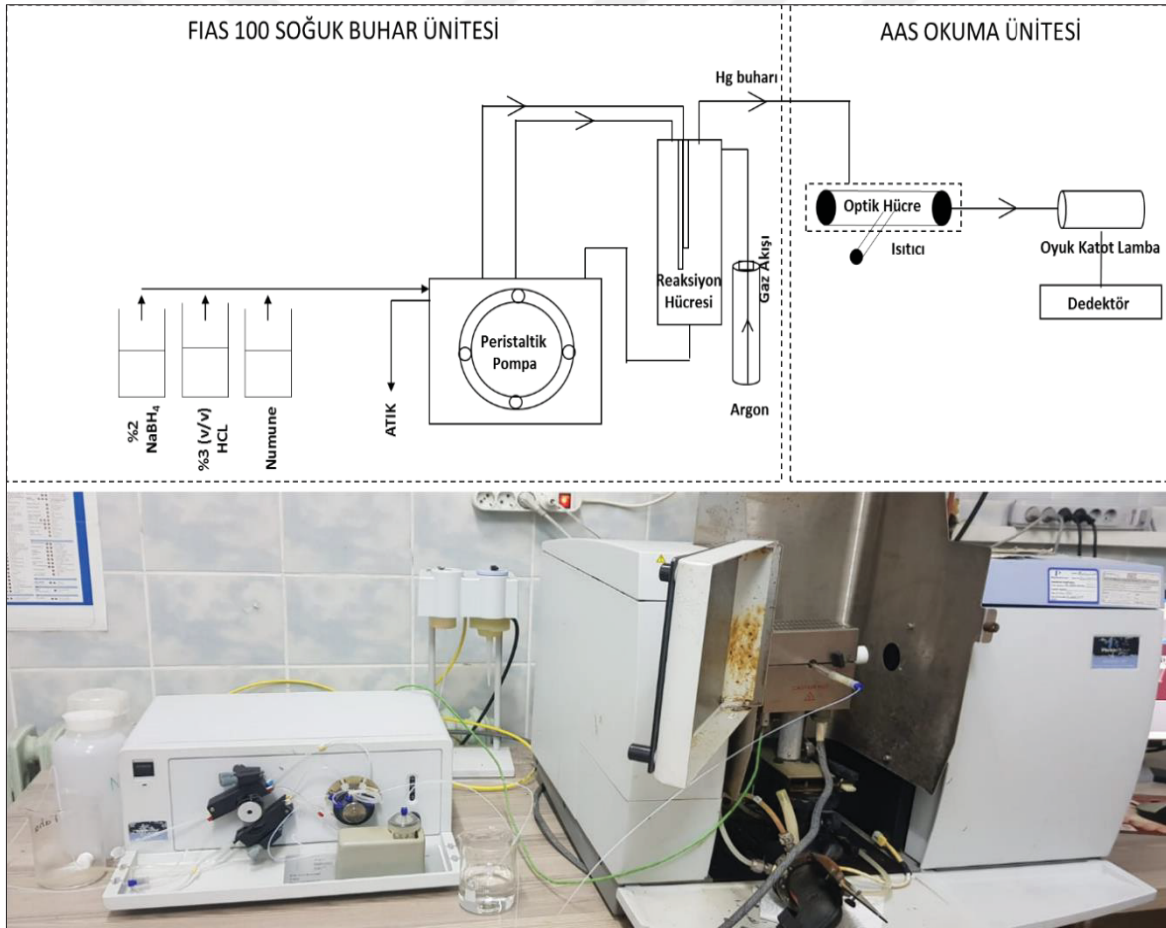
Farklı oksidasyon durumları olan metallerin türlemesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Yüksek performanslı sıvı kromatografisi (HPLC) metallerin türlemesinde kullanılan en önemli tekniktir. Rutin ve basit olan analizler ise UV-Vis (Ultraviyole ve Görünür Işık Absorpsiyon Spektroskopisi) absorpsiyon temelli olan geleneksel ölçüm tekniği de kullanılmaktadır. Kılcal elektroforezi (CE), türleme işlemlerinde nispeten yeni ve gelişmekte olan tekniktir. Kılcal elektroforezi (CE), aynı türlerin çeşitli biyomoleküler ile etkileşimi ve bağlanma mekanizmalarının açıklamasında kullanışlı bir yöntemdir. Cıva kationlarının doğrudan türlemesi, farklı türlerin çoğunun suda çözünmesinden dolayı çok kullanışlı değildir. Türleme yöntemi, organik olan veya olmayan numunenin modifikasyonu ile uygulanmaktadır. Ayrılan türler UV-Vis absorpsiyon tekniği ile ölçülmektedir. Ancak, UV-Vis bölgesindeki cıva türlerinin zayıf absorpsiyon vermesi durumunda bu teknik yetersiz kalabilmektedir. Cıva türlerinin uygun bir kompleks yapıcı kullanıldıktan sonra anyonik kompleksler halinde türlenmesi en sık tercih edilen bir yöntemdir. Kompleks yapıcı olarak genellikle L-Sistein ve 2-merkaptopikotininik asit (MNA), merkaptasetik asit (MAA), merkaptopropiyonik asit (MPA) ve glutatyon gibi merkaptobileşenleri kullanılmaktadır (Rani vd., 2011).

2.2.3.2. Soğuk Buhar Tekniği ile Hg Analizi

Cıva, atomizasyon için oda sıcaklığında bile buharlaşabilen tek metaldir, atomize etmek için harici bir ısı enerjisi gerektirmez. Bu nedenle, cıva analizleri soğuk buhar tekniği

ile hassas bir şekilde analiz edilebilir. Cıva buharı üretmek için bir reaksiyon ilk önce atomik absorpsiyon aparatının dışındaki bir hücrede gerçekleştirilir. Cıva kapalı bir sistemde sodyum borhidrür (NaBH_4) kullanılarak çözelti içerisinde indirgenir. Reaksiyon kantitatif olarak metalik cıva buharları üretir (numune çözeltisinden) ve analiz için bir AA cihazının ışık yoluna yerleştirilmiş bir kuvars absorpsiyon hücresi boyunca bir argon akımı ile taşınır (Özdil, 2012; URL-19, 2019).

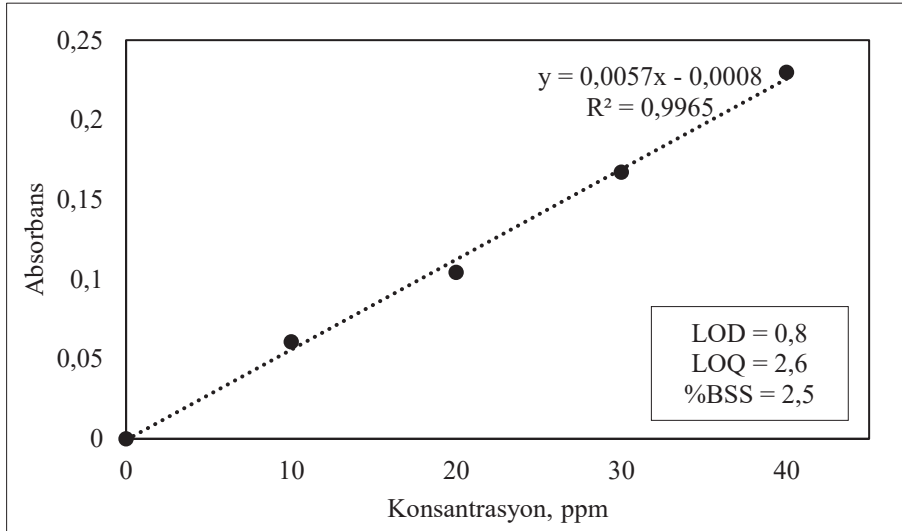
Cıva konsantrasyonunun belirlenmesi için hazırlanan çözeltilerin analizinde KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü'nde Perkin Elmer AAS AAnalyst 400 marka Atomik Absorpsiyon Spektrometre ve Perkin Elmer/FIAS100 ile soğuk buhar tekniği kullanılmıştır (Şekil 2.12).



Şekil 2.12. FIAS-100 (Perkin Elmer) soğuk buhar tekniği

Öncelikler cıva konsantrasyonlarının belirlenmesinde; High Purity Standards olan 1000 ppm Hg çözeltisi %2'lik HNO_3 çözeltisi kullanılarak 10 ppb, 20 ppb, 30 ppb ve 40 ppb konsantrasyonlarda kalibrasyon çözeltisi her analiz öncesinde hazırlanmıştır ve bu çözeltiler

ile kalibrasyon eğrileri çizilerek numunelerin adsorbanslarına karşı konsantrasyonları tayin edilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak argon gazı (%99,996 saflıkta) kullanılmıştır. Tespit limiti (LOD) ve tayin limiti (LOQ) belirlenmesinde; 10 ppb Hg konsantrasyonundaki kalibrasyon çözeltisi 20 tekrarlı olacak şekilde analiz edilerek standart sapması (s) ve ortalaması (m) alınmıştır. LOD değeri olarak $3s$ ve LOQ değeri için de $10s$ şeklinde hesaplanmıştır. Sonuçta LOD'nin 0,8 ve LOQ'nin ise 2,6 olduğu bulunmuştur. LOQ, kabul edilebilir düzeyde tespit edilebilien en düşük konsantrasyondur. Yüzde bağıl standart sapması (%BSS), s/m şeklinde hesaplanarak %2,5 olarak bulunmuştur. Kullanılan cihaz için Hg analizi kullanım şartları; dalga boyu 253,7 nm, kuvars hücre sıcaklığı 100°C, taşıyıcı çözelti olarak hacimce seyreltilmiş %3 HCl (a/a), indirgen çözelti %2 NaBH₄ ve %0,05 NaOH çözeltisi, hassasiyet 10 ppb Hg çözeltisi için 0,07 abs olacak şekildedir. Okumalarda, numunede konsantrasyonların en yüksek kalibrasyon değerinden yüksek olduğu durumlarda, çözelti matriksine uygun şekilde bu numunelere seyreltme yapılmıştır ve standart kalibrasyon aralığı değerlerine konsantrasyonları düşürülmüştür. Her analiz öncesinde kalibrasyon yapılarak her ölçümde 3 okuma yapılmıştır ve bu okumaların ortalaması alınmıştır. Şekil 2.13'da FIAS-100'de Hg için örnek kalibrasyon eğrisi ve korelasyon katsayıları verilmektedir.



Şekil 2.13. FIAS-100'de Hg için örnek kalibrasyon eğrisi

2.2.3.3. Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) ile Metal Analizi

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), çözeltilerde ppm düzeyinde bulunan çok sayıda metal ve yarı metalin analizinde kullanılan elektromanyetik ışının gaz halindeki atomlar tarafından absorplanması prensibine dayanan nicel amaçlı spektro analitik analiz yöntemidir. AAS ile ametallerin analizi ve kalitatif analiz yapılamamaktadır. Bu yöntemde her bir element için ayrı ayrı ışın kaynağı gerekmekte ve her seferinde analiz koşulların ayarlanması gerekmektedir. Bu sebep ile laboratuvarında bulunan lamba sayısı ile kalitatif analiz yapılması kısıtlı olmaktadır ve her bir element için analiz süresi zaman almaktadır. Diğer emisyon teknikleriyle karşılaştırıldığında; AAS yönteminin en önemli dezavantajı bu durumdur (Saatçi, 2011).

Çözeltideki Au, Ag ve Cu analizleri, KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü'nde Perkin Elmer AAS AAnalst 400 marka Atomik Absorpsiyon Spektrometre analiz cihazı ile yapılmıştır.

AAS ile metal tayininde 1000 (± 2) ppm Au, Ag ve Cu konsantrasyonunda Merck marka standart çözeltilerinden 0,5 ppm, 1 ppm, 5 ppm'lik Au, 1 ppm, 3 ppm, 5 ppm'lik Ag ve 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm ve 40 ppm'lik Cu kalibrasyon çözeltileri hazırlanmıştır. Her bir element için ayrı ayrı yapılan kalibrasyon işlemi için $R^2 \geq 0,99$ sağlandıktan sonra numune okumaları yapılmıştır. Her analiz öncesinde kalibrasyon yapılmıştır. Her ölçümde 3 okuma yapılarak ortalaması alınmıştır. Çözeltideki elementleri atomlaştırmak için gaz olarak 2,54 L/dk asetilen (C_2H_2) ve kompresörden elde edilen hava (10 L/dk) kullanılmıştır.

Ölçümü yapılan elementler için AAS ayarlarına bakıldığında sırasıyla dalga boyu ve slit değerleri; Cu analizleri için 324,75 nm ve 2,7/0,8, Au için 242,80 nm ve 2,7/1,35 ve Ag için 328,07 ve 2,7/0,8'dir.

2.2.3.4. Serbest Siyanür Tayini

Liç deneyleri esnasında ve sonrasında çözeltilerin siyanür tayini $AgNO_3$ (gümüş nitrat, 0,02 mol/L) çözeltisi ile titrasyon yöntemi ile yapılmıştır. Serbest siyanür tayini için uygulanan bu yöntem, serbest siyanür içeriği > 1 mg/L olan çözeltiler için daha doğru sonuçlar vermektedir. Tekniğin hassasiyeti, $\pm 0,1$ mg_{CN}/L'dir. Bu yöntemle siyanür konsantrasyonunun takibinin yapılma nedeni, çözündürme esnasında başlangıç siyanür konsantrasyonunun belirlenen zaman aralığında kontrol edilmesini sağlamak ve azalan siyanür konsantrasyonunun ilave edilerek sabit tutulmasını sağlamaktır (Celep, 2011).



Deneyle esnasında belirli aralıklarla liç çözeltilisinden 10 mL örnek alınarak santrifüj cihazı ile katı sıvı ayrımı yapılmıştır. Serbest siyanür konsantrasyonu, 30 mL saf su içerisine konulan örnek berrak liç çözeltilisi (1,4 mL) üzerine 10 damla %0,02'lik rodanin (aseton ile çözündürülür) ve 5 damla 0,1 N NaOH çözeltilisinden damlatılarak karıştırılır. Sonrasında AgNO₃ çözeltilisi büretten damlatılarak titre edilmiştir. Çözeltideki siyanür tüketildikten sonra Ag⁺ iyonları rodanin ile kompleks yapar ve renk sarıdan soğan kabuğu rengine döner. Rengin döndüğü bu nokta dönüm noktasıdır. Bu noktadaki tüketilen gümüş nitrat hacmi belirlenerek siyanür konsantrasyonu aşağıdaki formül ile hesaplanır (Denklem 2.6).

$$C_{NaCN} = (1,96) \cdot \frac{V_{AgNO_3}}{V_{Örnek}} \quad 2.4$$

Burada; C_{NaCN} : Örneğin siyanür konsantrasyonu(g/L), V_{AgNO₃} : Titrasyon için eklenen AgNO₃ hacmi (mL), V_{Örnek} : Siyanür tayini için liç çözeltilisinden alınan örnek hacmi (mL)'dir. Bu hesaplama sonucunda başlangıç konsantrasyonundan azalmış miktar çözeltiliye eklenerek siyanür işlemi başlangıçta konsantrasyondan devam ettirilir (Yoğurtcuoğlu, 2017).

2.2.3.5. Cevher ve Çökelek Karakterizasyonu

Çöktürme testleri sonucunda oluşan çökeleklerin ve gerçek liç çözeltilisi elde edilmesi için kullanılan cevherin karakterizasyonunun belirlenmesinde;

- Malzemelerin morfolojisinin ve element içeriğinin belirlenmesi için Oxford X-act PentaFET Precision marka enerji saçınımlı X-ışınları spektrometresi (EDS) donanımlı JEOL JSM-6610 marka taramalı elektron mikroskobu (SEM),
- İki malzemenin (ksantat-çökelek) aynı olup olmadığı, yapıdaki bağların durumunu ve bağların yerlerindeki değişimi belirlemek için FT-IR spektrometresi,
- Malzemelerin mineralojik bileşimini belirlemek için Cu-K_{α1} radyasyonu (λ=1,54059 Å) kullanılarak 40 mA akım ve 45 kV gerilim altında, tarama işlemi 2-θ için 5-75° aralığında PANalytical X'Pert3 Powder marka X-ışını Difraktometre (XRD),

- Nano boyutta oluşan çökeleklerin tane boyut dağılımını belirlemek için ise Malvern/Zetasizer Nano Series Nano-ZS90,
- UV-Vis spektroskopisi ile ksantatların ve çöktürme sonrası çözeltideki ksantatların varlığının belirlenmesi için yapılmış olup cihaz malzemenin emilimini, iletimini ve yansıtıcılığını karakterize etmek için kullanılmaktadır.
- Cevherin element/bileşik içeriğinin belirlenmesi için kimyasal analizi Acme Analytical Laboratuvarında (ACME, Kanada) yaptırılmıştır.
- Cevherin tane boyut dağılımını belirlemek için Malvern Mastersizer (Hidro MU2000) cihazı kullanılmıştır.

Şekil 2.14'da sentetik çözeltiler ile yapılan çöktürme deneyleri sonucu çökeleklerin görünümü yer almaktadır. Elde edilen çökeleklerin çözeltiden alınabilmesi için santrifüj yapılmıştır ve etüvde kurutulduktan sonra karakterizasyon testlerine tabi tutulmuştur.



Şekil 2.14. Sentetik çözeltiler ile yapılan çöktürme deneyleri sonucu çökeleklerin görünümü

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

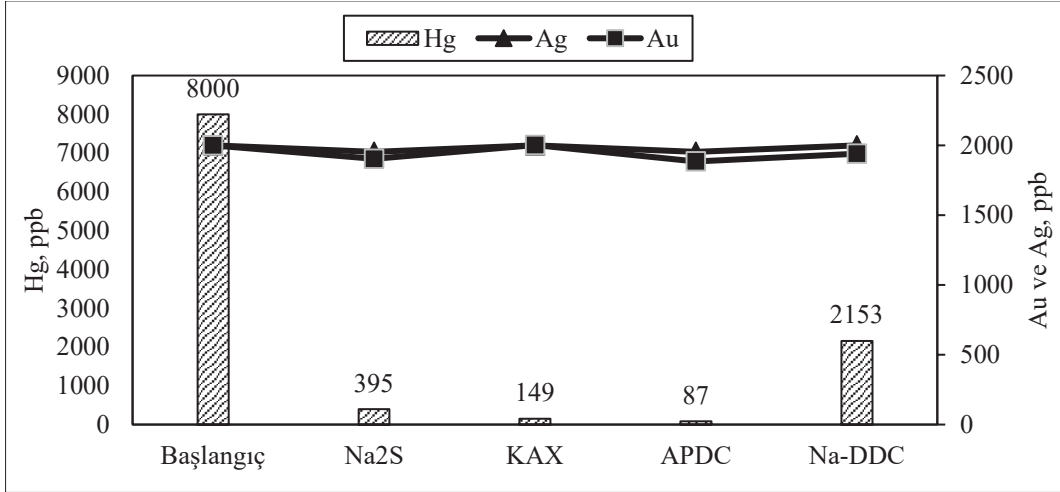
Kimyasal çökeltme işleminin etkinliği, çözeltide bulunan iyonik metallerin türü ve konsantrasyonu, kullanılan çökelticinin türü ve miktarı, reaksiyon koşulları (özellikle çözeltinin pH'ı) ve engelleyebilecek diğer bileşenlerin varlığı gibi çeşitli faktörlere bağlıdır (Dahman, 2017). Bu çalışmada da bu faktörler göz önüne alınarak detaylı çalışmalar yapılmıştır.

3.1. Sentetik Çözeltiler ile Ön Test Çalışmaları

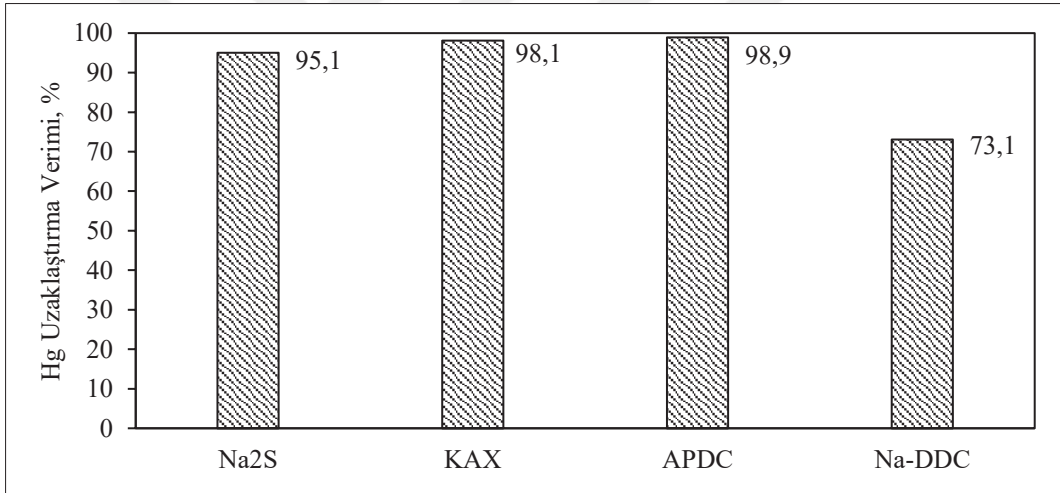
Yapısında kükürt (S) grubu olan adsorbanlar, hafif metallerle göre ağır metallerle daha kolay bağ yaparak adsorplamaktadırlar. Sülfürler, ditiyo karbamatlar, ditiyo fosfatlar, tiyoller ve ksantatlar bilinen kükürtlü bileşiklerdendir (Ünlü, 2004). Ön test çalışmalarında siyanürlü liç çözeltilerinden inorganik çöktürücü olarak Na_2S ve organik çöktürücü olarak Na-DDC, APDC ile KAX kullanılarak çöktürme yöntemiyle cıva uzaklaştırma amacıyla deneyler yapılmıştır.

Hg:Çöktürücü molar oranı 1:4 olacak şekilde Na_2S , Na-DDC, APDC ve KAX ilavesi ile yapılan deneyler sonucunda Hg konsantrasyonu 8000 ppb'den sırasıyla 395, 215, 87 ve 149 ppb'ye azaltılmıştır. Ditiyo karbamatların (Na-DDC ve APDC) kullanıldığında; Au konsantrasyonları etkilenmemiş, ancak Ag konsantrasyonlarında çok az düşüşler görülmüştür. Fakat KAX kullanımında ise Au ve Ag konsantrasyonları neredeyse hiç değişmemiştir (Şekil 3.1).

Deney sonucu Hg uzaklaştırma verimlerine bakıldığında; Na_2S , Na-DDC, APDC ve KAX için sırasıyla %95,1, %73,1, %98,9 ve %98,1'tür. APDC'nin Hg uzaklaştırma veriminin KAX, Na_2S , Na-DDC'e göre daha yüksek olduğu (APDC>KAX> Na_2S >Na-DDC) tespit edilmiştir. Fakat Au ve Ag konsantrasyon değişimleri de dikkate alındığında KAX kullanımı durumunda, Au ve Ag konsantrasyonlarında değişikliğe sebep olmadan Hg uzaklaştırma verimi daha yüksektir (Şekil 3.2)

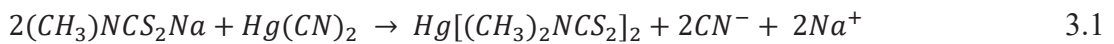


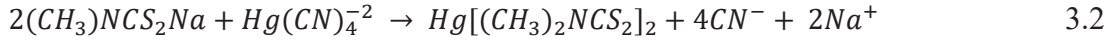
Şekil 3.1. Farklı inorganik ve organik reaktiflerle çöktürme deneyi sonrası Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi (Hg: Çöktürücü =1: 4, pH=11, Çalkalama hızı: 200 dev/dk, 30 dk)



Şekil 3.2. Farklı inorganik ve organik reaktifler ile çöktürme deneyi sonrası Hg uzaklaştırma verimleri

Misra v.d. (1998b) tarafından yapılan çalışmada ise; Na₂S:Hg molar oranının 1:1 olması durumunda pH'ın 8'den 10,5'e artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi %95'ten %90'a düşmüştür. Sodyum dimetil ditiyokarbamat (Na-DDC) kullanılması durumunda ise pH artışıyla Hg uzaklaştırma veriminin arttığı, pH'ın 8'den 10,5'e artırılmasıyla verim %30'dan %65'e artmıştır. Na-DDC ile siyanürlü Hg komplekslerini çöktürme denklemi aşağıda yer almaktadır (Denklem 3.1, Denklem 3.2).



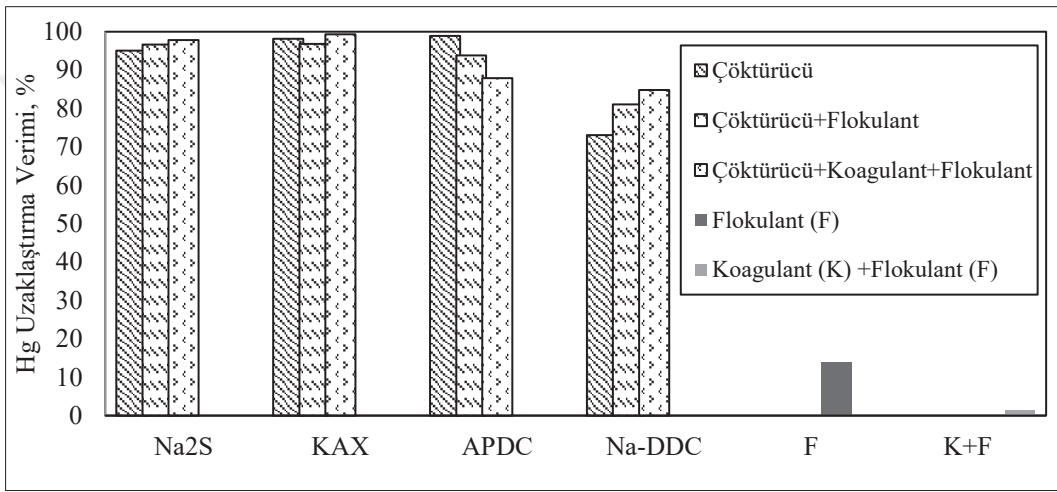


Ayrıca kalsiyum veya sodyum sülfür, siyanür çözeltilerinde Au veya Ag ekstraksiyonunu etkilemeden Hg ekstraksiyonunun baskılanmasında etkili olduğu belirtilmiştir (Sandberg vd., 1984; Staker vd., 1984; Simpson vd., 1986). Na₂S'e alternatif olarak CaS ile yapılan diğer bir çalışmada da altın, gümüş, cıva ve bakır içeren bir yığın liç çözeltisi ile yapılan testlerde, cıvanın %98 verimle çöktürüldüğü ortaya konulmuştur (Simpson vd., 1986). Başka bir çalışmada Na₂S'in cıvayı inorganik cıva nitrat çözeltisinden verimli bir şekilde uzaklaştırabildiği, fakat siyano-cıva komplekslerinden alkil dimetil ditiyokarbamatlar kadar etkili uzaklaştıramadığı belirtilmiştir. Potasyum dimetil ditiyokarbamatın (KDDC), cıva ditiyo karbamat komplekslerinin oluşumu ile cıva-siyanür çözeltilerinden cıva uzaklaştırılmasında çok etkili olduğu bulunmuştur. 6,8 ppm içeren bir altın madeninin işlem suyundan yaklaşık %98 cıva, 2:1 reaktif-cıva molar oranında kullanılan KDDC reaktifi ilavesiyle uzaklaştırılabilir. Elde edilen cıva ditiyo karbamat kompleksleri su içinde kararludur ve liç veya aktif karbon adsorpsiyonu sırasında altın liç devresi üzerinde olumsuz bir etkisi yoktur. Cıva, siyanürleme sırasında KDDC ilavesiyle de yığın içinde kararlı olabilir (Misra v.d., 1998b). Organik çöktürücüler (APDC, DDTC, ditizon gibi), çok düşük konsantrasyonlarda bulunan eser elementlerin çözeltilerden uzaklaştırılmasında yüksek seçicilik ve verimle kullanılabilir (Kuşcu, 2008). Ayrıca cıva türlerinin belirlenmesi amacıyla kromatografik/iyon tuzağı kütle spektrometrik yönteminin uygulanmasında APDC'nin ön zenginleştirme amaçlı olarak kullanıldığı görülmektedir (Houserová vd., 2007).

Çözünmüş hava flotasyonu (CHF) tekniği ile Hg uzaklaştırma üzerine yapılan çalışmalarda, Na-DDC ile koagulant (La(OH)₃ veya Fe(OH)₃) ve flokulant (Bufloc) ilavesinin uzaklaştırma verimini arttırdığı tespit edilmiştir. Ayrımın pH'ın 8,1'den 10,5'e artmasıyla daha etkili olduğu, topaklanma-çöktürme ile karşılaştırıldığında CHF'nin daha hızlı bir ayırma işlemi olduğu, Hg'nin ayrılmasında temel olarak ilk cıva konsantrasyonunun, doyma basıncının ve geri dönüşüm oranının etkili olduğu belirtilmiştir (Tassel vd., 1997; Misra vd., 1998b; Tessele vd., 1998).

Na₂S, Na-DDC, APDC ve KAX ile çöktürme deneyleri sonrasında koagulant ve flokulant etkisinin araştırılması sonucunda, Na₂S ve Na-DDC kullanımıyla çöktürme işlemi sonrasında koagulant ve flokulant ilavesi Hg uzaklaştırma verimini arttırsa da APDC kullanımı sonrasında kullanımları Hg uzaklaştırma verimini düşürmüştür. KAX

kullanımında ise sadece flokulant kullanımı verimi azaltırken flokulant ve koagulantın birlikte kullanımında ise verimde çok fazla artış olmadığı belirlenmiştir. Ayrıca flokulant ve koagulant, flokulantın çöktürücü olmadan kullanılması durumunda ise; sadece flokulant ile Hg uzaklaştırma verimi %13,9 iken koagulant ve flokulant kullanımında verim daha da düşüktür. Sonuç olarak çöktürücü olmaksızın koagulant ve flokulant kullanımının Hg uzaklaştırma veriminde tek başına yeterli olmayacağı tespit edilmiştir. Na₂S, APDC, Na-DDC ve KAX kullanımı ile çöktürme sonrası koagülasyon ve flokülasyon uygulaması ile Hg uzaklaştırma verimleri sırasıyla %97,9 , %87,9, 84,8 ve 99,3'tür (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Hg:Çöktürücü = 1:4 (200 dev/dk, 30 dk), Koagulant (10,3 ppm FeCl₃, 100 dev/dk, 5 dk) ve Flokulant (0,3 ppm Superfloc A130, 100 dev/dk, 5 dk), ilavesinin Hg Uzaklaştırma verimine etkisi

Ksantatlar, ağır metallerin bağ kurmasında etkili olan sülfür iyonları içermektedir. Adsorbanlar arasında etkili ve ucuz olmalarından dolayı atık sulardan ağır metal gideriminin de etkili sülfür bileşikleri oluşturduğu belirtilmektedir (Alyüz ve Veli, 2005). Ağır metallerin ksantatlarla giderilmesi, hidroksitlerle çöktürmeye benzer olan iyon değişimi reaksiyonu gösterir (Ünlü, 2004). Siyanür varlığında altın siyanürleme çözeltilerinden Ag(I), Au(I), Fe(II), Cu(II), Ni(II) ve Hg(II) ile ksantat arasındaki etkileşim ultraviyole spektrumu ile gözlemlendiği belirtilmektedir (Ashurst ve Rice, 1970). Ağır metal giderimine yönelik yapılan çalışmalarda çözünmeyen nişasta ksantatlarının adsorpsiyon kapasiteleri ve işlem kolaylığı açısından daha etkin olduğu bulunmuştur (Alyüz ve Veli, 2005).

Çözünmeyen ve çözünen nişasta ksantatları sentezlenerek Cd⁺², Cu⁺² ve Cr(VI) gibi ağır metallerin giderimi üzerine çalışma yapılmıştır. Çözünmeyen ksantatlar kadar

çözünenlerinde çeşitli etkili atık bertarafı için kabiliyetli olduğu belirtilmiştir. Çalışma asidik pH'ta (pH 4-5) gerçekleştirilmiştir. Çözünmeyen ksantat işleminin, özellikle kadmiyum gideriminde, adsorpsiyon kapasitesi, güvenilirliği ve kullanım kolaylığı açısından çözünür ksantat işlemine karşı üstün olduğu belirtilmiştir (Tare vd., 1992). Fakat çözünür ksantat ile Hg uzaklaştırma üzerine çalışmaya rastlanmamıştır ve bu çalışmada detaylı araştırma yapılmıştır. Çalışmada ksantat tercih edilmesinin nedenleri literatürde verilen bilgiler (Bölüm 1.5.1) ışığında özetle aşağıda maddeler halinde verilmiştir. Ayrıca Tablo 3.1'de çalışmada kullanılan çöktürücülerin ton başına fiyatları verilmiştir.

- İnorganik çöktürücü olan CaS ve Na₂S gibi çöktürücüler ile yapılan çalışmalara istinaden kıyaslama yapıldığında; Na₂S'in kullanımı sonucu oluşan çökeleğin tekrar çözünmesine ve gümüş kayıplarına neden olduğu, CaS'ün de liç sonrasında aktif karbon üzerine altının yüklenmesini az da olsa etkilediği, ayrıca Na₂S'in cıva nitrat çözeltilerinden Hg uzaklaştırmada etkin fakat cıva siyanür komplekslerinden Hg uzaklaştırmada etkin olmadığı,

- AgS, ZnS ve FeS gibi metal sülfürler ile yapılan çalışmalarda ise; FeS kullanımının siyanür kaybına neden olduğu, AgS'in yalnızca cıva çöktürmesinde kullanımının ekonomik olmadığı ve ZnS'in de verimsiz olduğu,

- Bu inorganik çöktürücülere nazaran sülfür tabanlı bileşikler ile oluşturulan çökeltilerin(HgS) daha kararlı ve çözünmeyen organo metalik bileşikleri oluşturma potansiyeline sahip olduğu,

- Organik çöktürücü olarak NaPTC, NAPDAET, BDET ve APDC kullanımının verimli olmasında karşın ekonomik olmadığı,

- Ön testler sonucunda Au ve Ag konsantrasyonunu etkilemeksizin ksantatlar ile Hg uzaklaştırma veriminin (%98,1) yüksek olması,

- Ekonomik olan Na₂S'in dezavantajlarının olması sebebiyle alternatif olabilecek ksantatların madencilikte yaygın kullanılması ve literatürde çözülmüş ksantatlar ile Hg uzaklaştırma üzerine çalışmaya rastlanmaması,

- Çökelmiş metal ksantat türlerinin çözünürlüğünün çok düşük olduğunun belirtilmesi, madencilik sektöründe çok yaygın olması, diğer organiklere nazaran daha ekonomik olması, ön test çalışmaları neticesinde Au ve Ag'yi etkilemeksizin siyanürlü liç çözeltilerinden Hg uzaklaştırmada verimli olması nedeniyle ksantatların Hg uzaklaştırma verimi üzerinden etkisi detaylı olarak araştırılmasında ksantatların kullanımına karar verilmiştir.

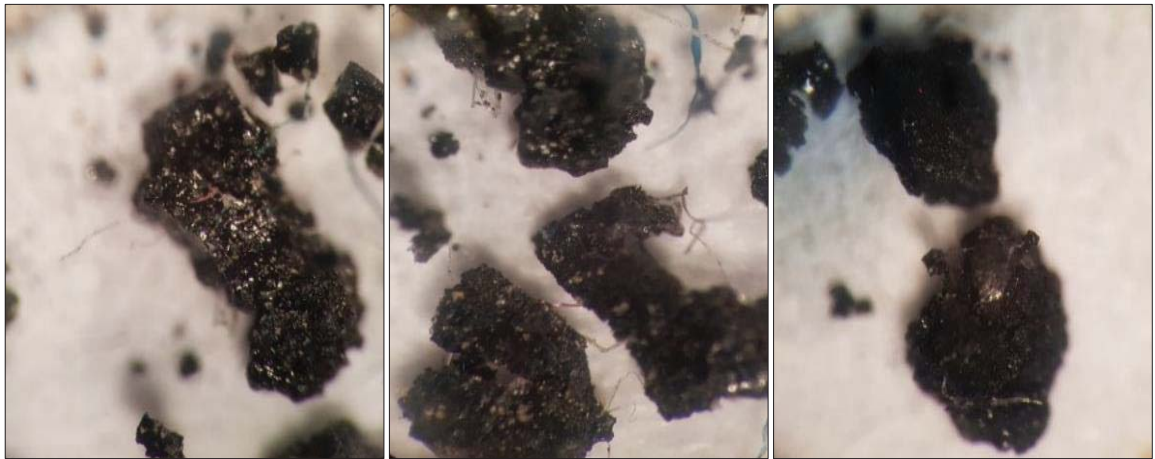
Tablo 3.1. Çöktürücü reaktifler ve ton başına satış fiyatları

Reaktif	Fiyat	Kaynak
Na ₂ S	400-450 US \$/Ton	(URL-20, 2018)
KAX	950 - 1,500 \$/Ton	(URL-21, 2020)
KEX	950 - 1,050 \$/Ton	(URL-22, 2020)
SIPX	1,000 - 1,500 \$/Ton	(URL-23, 2020)
APDC	149 EURO (167\$) /100 g = 1.670.000 \$/Ton	(URL-24, 2019)
Na-DDC	1-10 US \$/Kg = 1000-10.000 US \$/Ton	(URL-25, 2019)

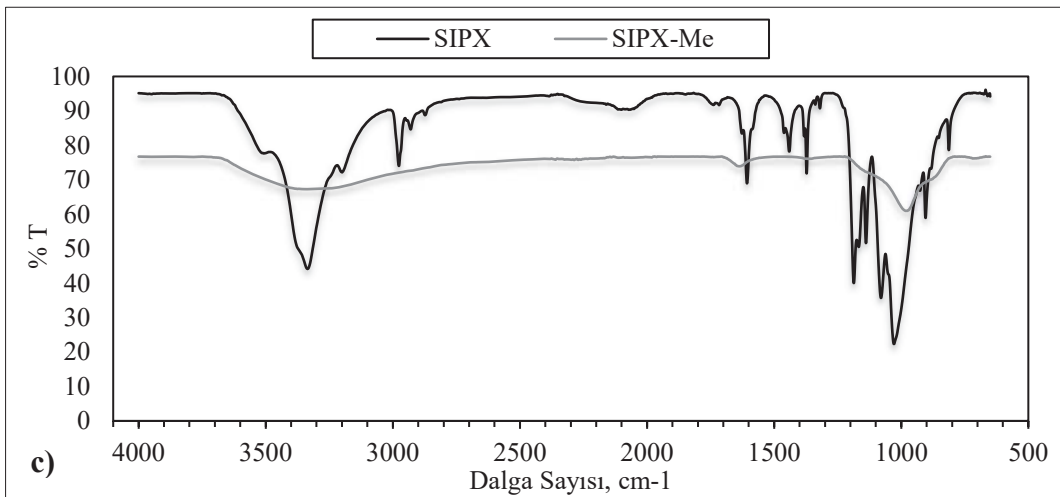
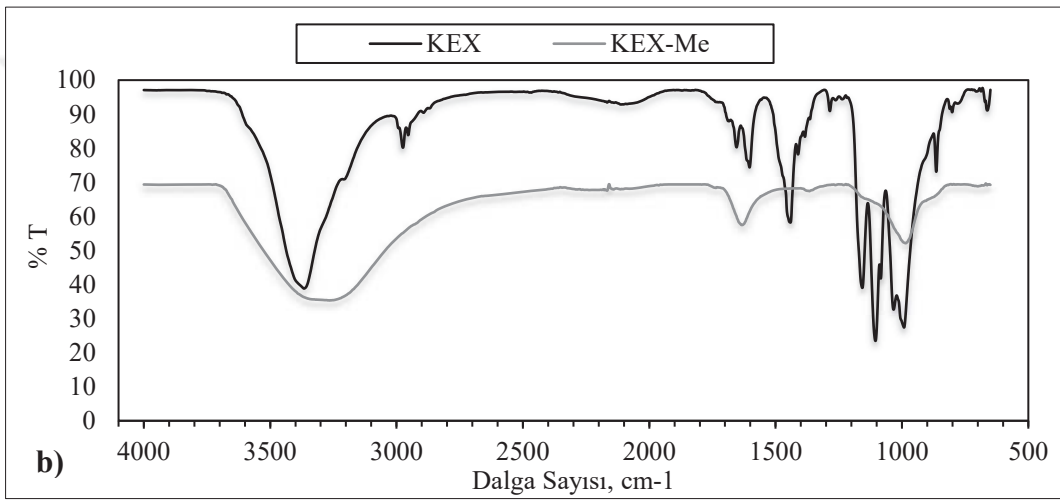
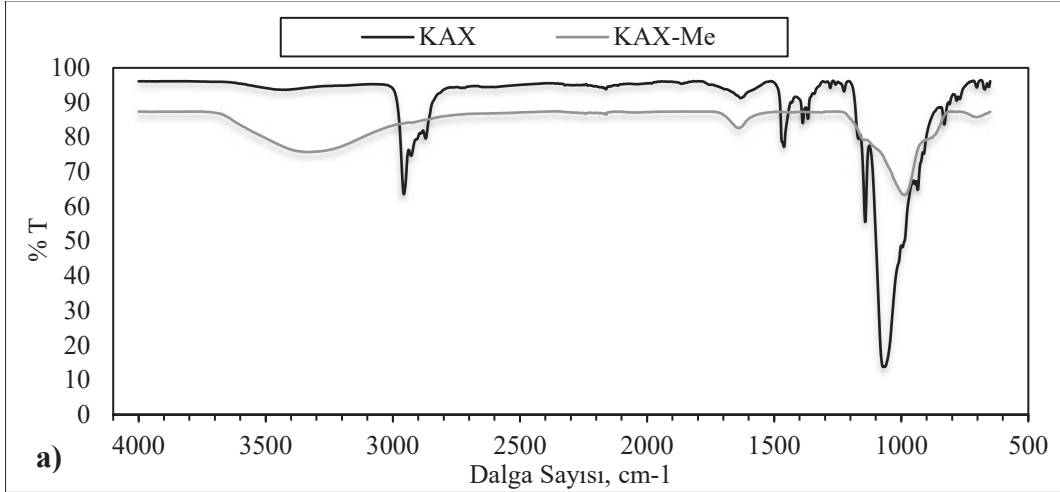
3.2. Sentetik Çözeltiler ile Çöktürme Çalışmaları

3.2.1. Çökeleklerin Karakterizasyonu

Çökeleklerin optik mikroskop görüntüleri, SEM-EDS görüntüleri ve analizleri, çöktürücü ve çökeleklerin FT-IR analizleri, çöktürücü ve çöktürücü ve metal-ksantat çökeleklerinin tane boyut dağılımları, metal-ksantat çökeleklerinin XRD analizleri yapılarak elde edilen sonuçlar tartışılmıştır. Çökeleklerin mikroskop görüntüleri incelendiğinde tanelerin yumrular halinde birleşerek aglomeratlar oluşturduğu ve siyah renkte olduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.4).



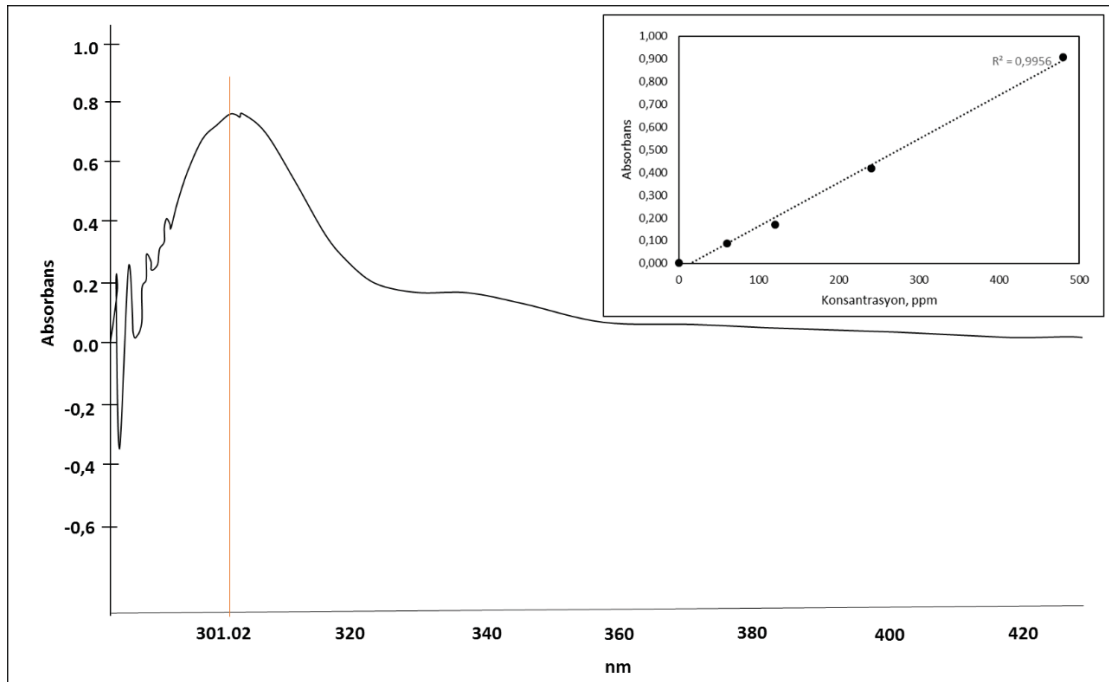
Şekil 3.4. Çöktürücü- Metal çökeleklerinin mikroskopik görüntüleri



Şekil 3.5. Çöktürücü (X) ve Çöktürücü- Metal Çökeleklerin karşılaştırmalı FT-IR analizi a) KAX b) KEX c) SIPX

Oluşan çökeleklerin FT-IR analizi ile bağlardaki değişimleri incelendiğinde ksantatların yapısının tamimiyle değiştiği ve yeni bir malzeme oluştuğu görülmektedir. Dalga sayısının >1500 olduğu bölüm tanımlayıcı bölüm olup <1500 olan bölüm parmak izi bölümüdür. $3700-3584\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısının olduğu alanda orta ve kesin şiddetteki pikler O-H gerilimi göstermekte olup Alkol bileşikleridir. $3100-3840\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip orta şiddetteki pik C-H gerilimli alken grubu bileşiklerdir. $1200-1050\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip sülfür bileşikleri C-S gerilim titreşimleri göstermektedir. $1070-1030\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına sahip sülfoksit bileşikleri ise S=O gerilim titreşimlerine sahip olup güçlü pik göstermektedir (URL-26, 2019; URL-6, 2019). Bu bilgiler ışığında ksantat bileşiklerindeki ana değişimlerin O-H bağlarında S bağlarında olduğu ve yeni bir karaktere sahip çökeleklerin oluştuğu tespit edilmiştir (Şekil 3.5).

Spektrofotometrik analiz sonucunda 480 ppm'lik KEX'li Au, Ag ve Cu içeren siyanürlü çözelti 290 nm ve 320 nm arasında bir absorbands vermekte olup maksimum pik 301,02 nm'de elde edilmiştir (Şekil 3.6). Tek dalga boyunda yapılan analizler neticesinde 240 ppm'lik KEX çözeltisi 0,419 Abs iken aynı konsantrasyonda Hg, Au, Ag ve Cu içeren çözeltiye KEX ile yapılan çöktürme deneyi sonrasında çözeltinin analizi neticesinde absorbands (-0,024 Abs) alınamamıştır. Bu durum ortamda ksantatın kalmadığını ortaya koymaktadır.



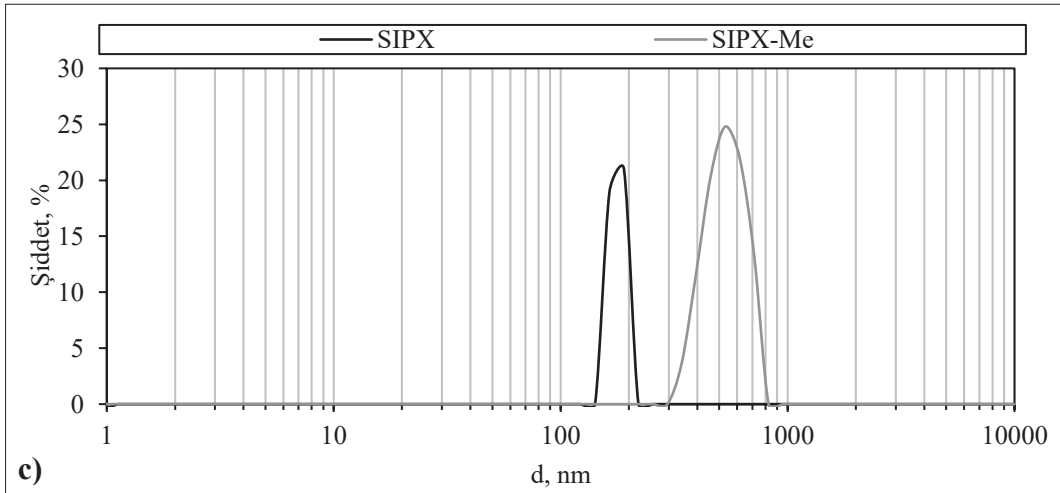
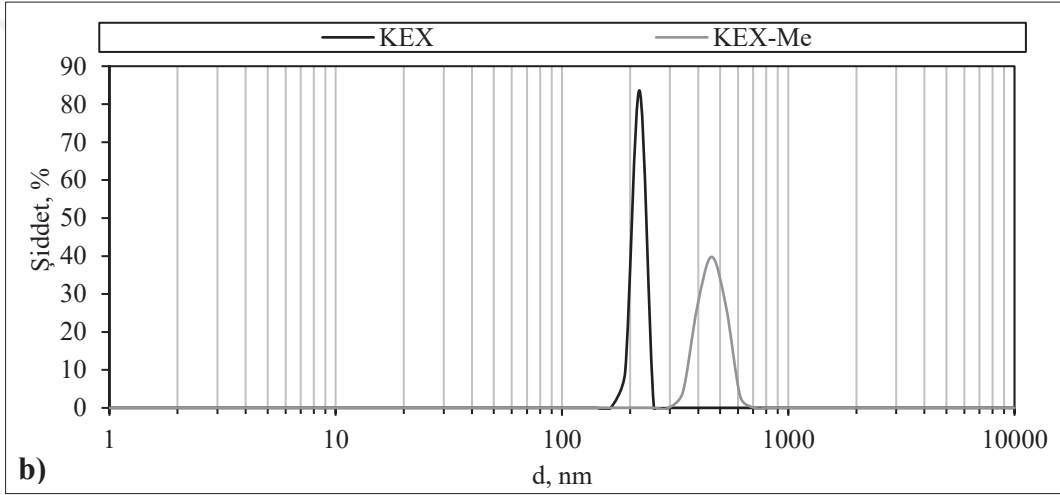
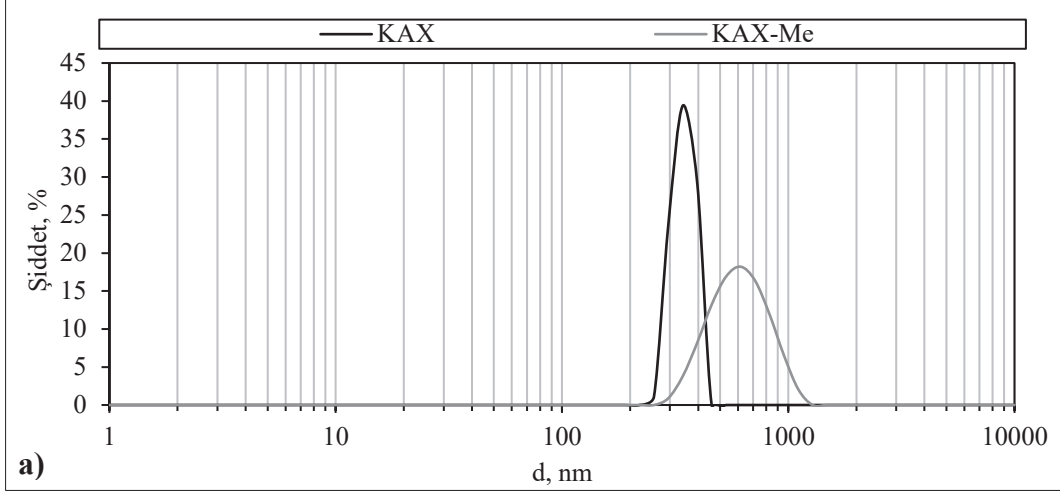
Şekil 3.6. KEX'in spektrometrik analizi

Bununla birlikte, aglomeratların su içinde dağıldığı zaman daha küçük boyutlu parçacıklar halinde oluştuğu görülmüştür. Baz çöktürücü ve çökeleklerin tane boyutları karşılaştırmalı olarak incelendiğinde (Şekil 3.7);

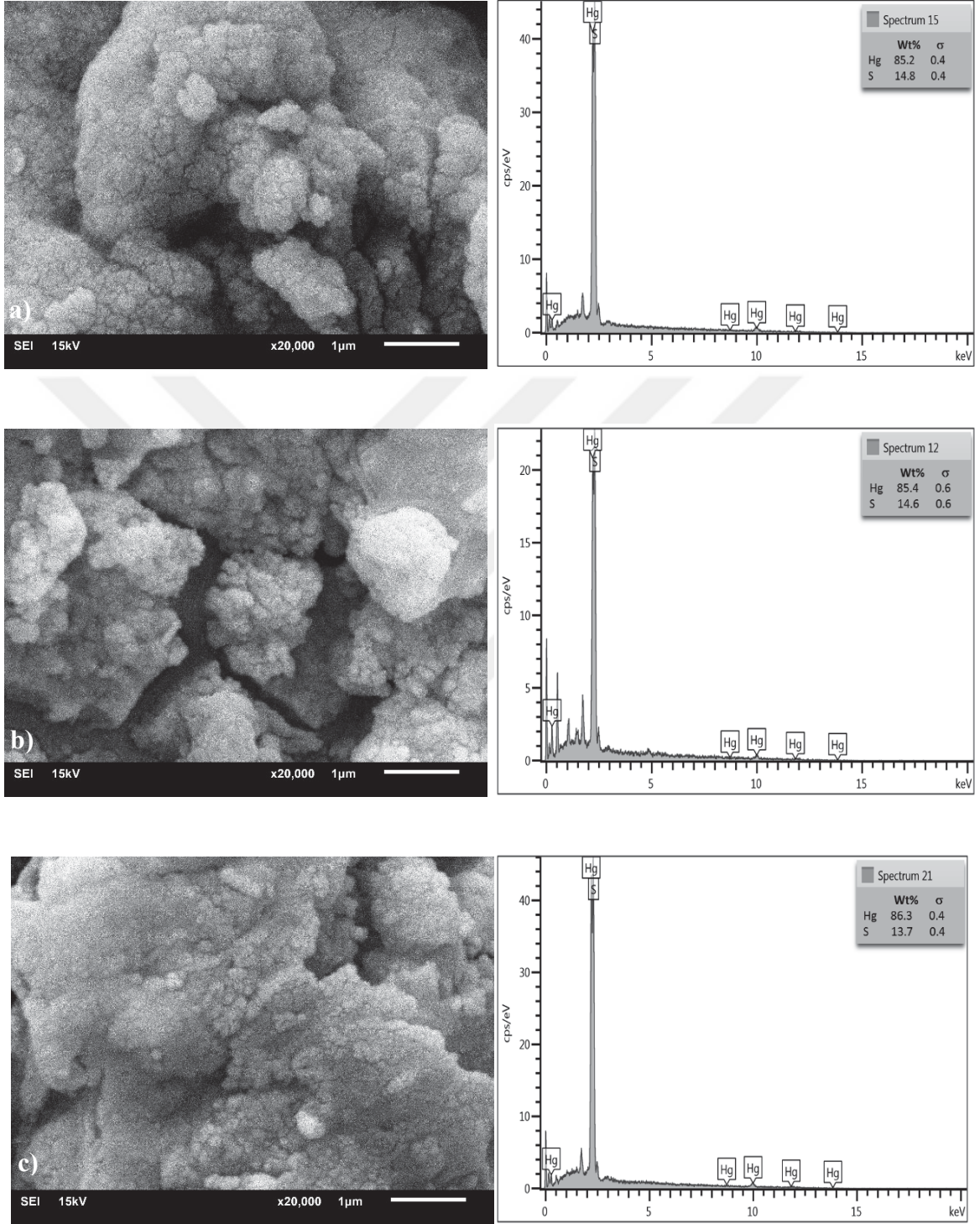
- KAX nano tanelerin boyutu 255 ila 458 nm arasında iken ortalama boyutları 342 nm'dir. Diğer yandan KAX kullanımı ile oluşan çökeleklerin nano tane boyutları ise 255 ila 1484 nm arasında olup ortalama tane boyutları 615 nm olarak belirlenmiştir.
- KEX nano tanelerin boyutu 164 ila 255 nm arasında iken ortalama boyutları 220 nm iken, çökeleklerin nano tane boyutları ise 295 ila 825 nm arasında olup ortalama tane boyutları 486 nm'dir.
- SIPX kullanımında ise nano tanelerin boyutu 141 ila 220 nm arasında iken ortalama boyutları 190 nm ölçülürken, oluşan çökeleklerin nano tane boyutları ise 295 ila 825 nm arasında olup ortalama tane boyutları 532 nm olarak ölçülmüştür.

Toz halindeki nano taneciklerin taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelenmesi sonucunda mikrometre büyüklüğünde süngerimsi şekilsiz yumrular halinde aglomeratların oluşturduğu görülmektedir. Ayrıca EDS analizlerine bakıldığında, oluşan tanelerin Hg-S formunda olduğu, komple numune taramasında tüm ksantat türleri ile oluşan çökeleklerde Au'nun bulunmadığı ve Ag'nin az miktarda bulunduğu, Cu'nun ise eser miktarda bulunduğu tespit edilmiştir (Şekil 3.8).

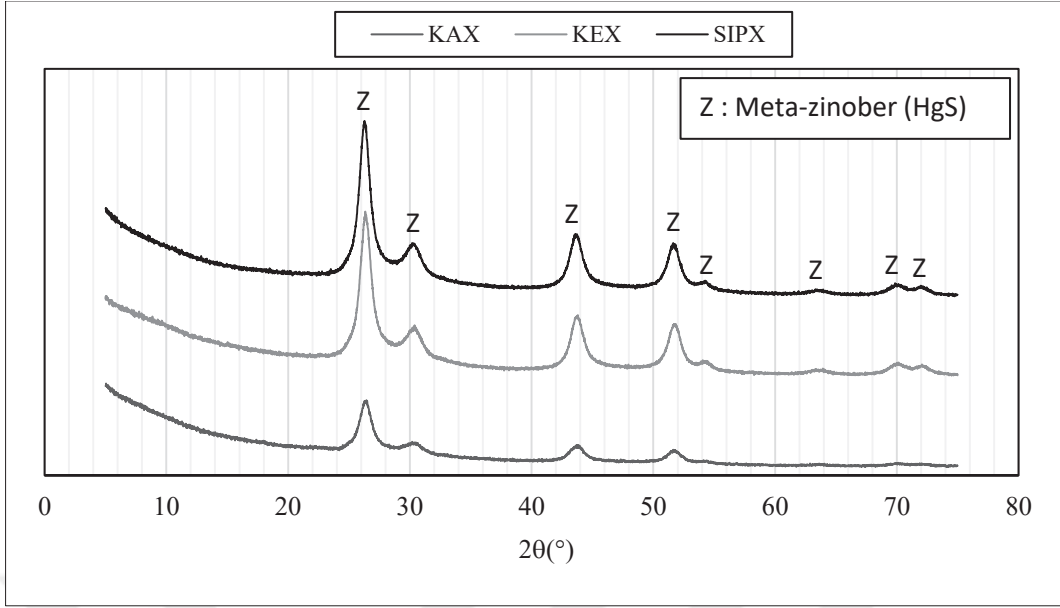
Oluşan çökeleğin XRD analizi sonucunda oluşan malzemenin kübik formlu metazinober olduğu ortaya konulmuştur (Şekil 3.9). Metazinober, cıva sülfürün (HgS) kübik şeklindedir. HgS'nin iki modifikasyonu mevcuttur: kırmızı (zinober veya α -HgS) ve siyah (metazinober veya β -HgS). Her iki form da yer kabuğunda kararlı mineral olarak bulunmuştur. α -HgS, β -HgS'e nazaran daha kararlı olup 350 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda bile (oksijen yokken) kararlıdır. Fakat bazı çalışmalarda, 350 °C'nin üzerindeki yüksek sıcaklıklarda α -HgS'in β -HgS'e dönüştüğü belirtilmektedir (Chiriki, 2010). HgS suda çözünmez ve uçucu değildir, kimyasal olarak kararlı ve reaktif değildir, sadece konsantre asitlerden etkilenmektedir (UNEP, 2011).



Şekil 3.7. Siyanür - Çöktürücü(X) ve Siyanür - Çöktürücü(X) - Metal Çökelek çözeltilerinin karşılaştırmalı tane boyut analizi a) KAX b) KEX c) SIPX



Şekil 3.8. Çöktürücü (X) ve Çöktürücü- Metal Çökeleklerinin SEM ve EDS analizi a) KAX b) KEX c) SIPX



Şekil 3.9. Çöktürücü- Metal Çökeleklerin karşılaştırmalı XRD analizleri

3.2.2. Çöktürme ile Siyanür Çözeltilerinden Cıva Uzaklaştırma

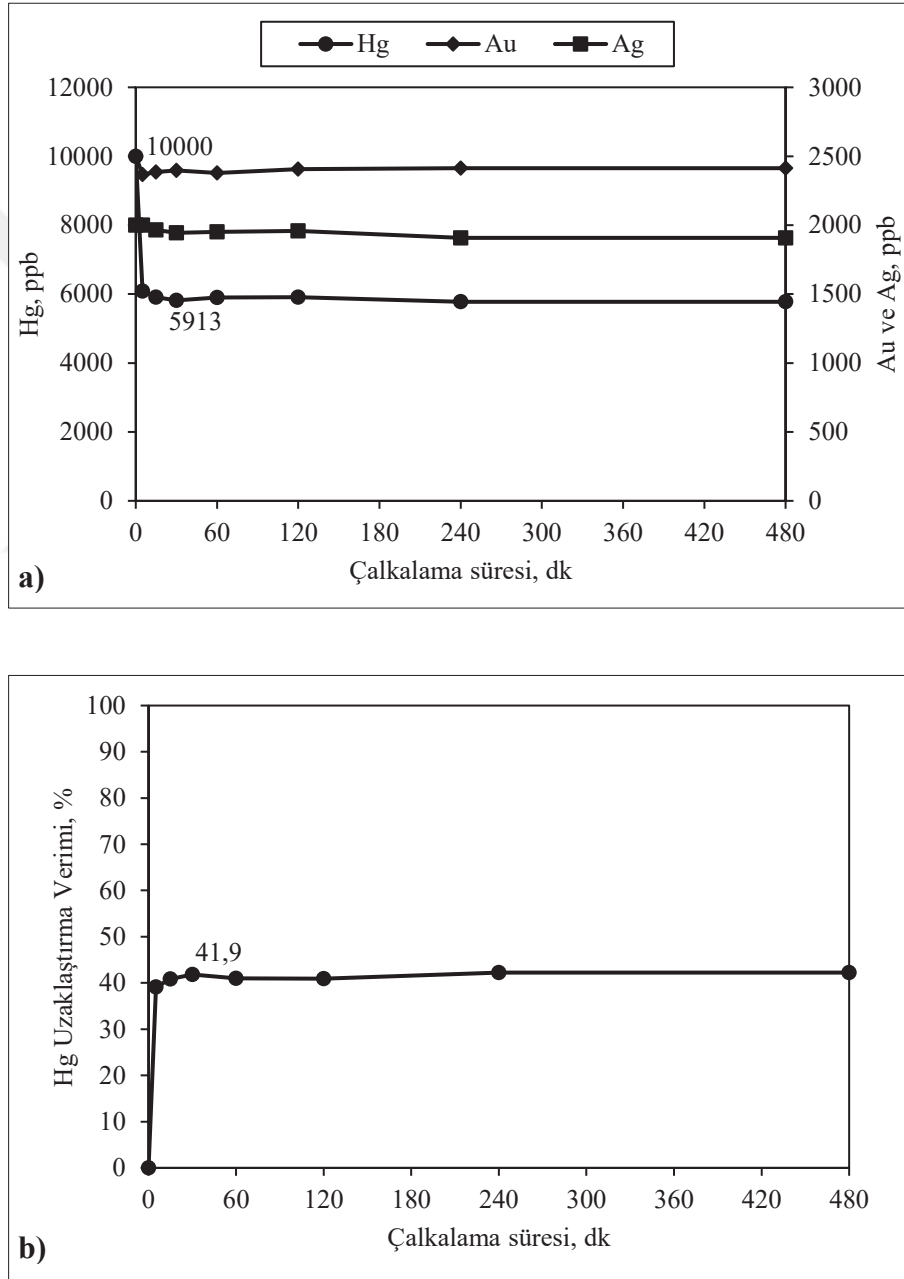
3.2.2.1. Dozaj ve Süre Etkisi

Literatürde Hg uzaklaştırmasında dozajın en önemli faktörlerden biri olduğu anlaşılmaktadır. Misra v.d. (1998b) tarafından yapılan benzer bir çalışmada Na_2S kullanımı ile siyanürlü liç çözeltilerinden Hg uzaklaştırması üzerine çalışma yapılmıştır. Cıva siyano kompleksleri içeren çözeltilere Na_2S eklendiğinde, aşağıdaki reaksiyonlara göre çözünmeyen cıva sülfür formları oluştuğu belirtilmektedir.



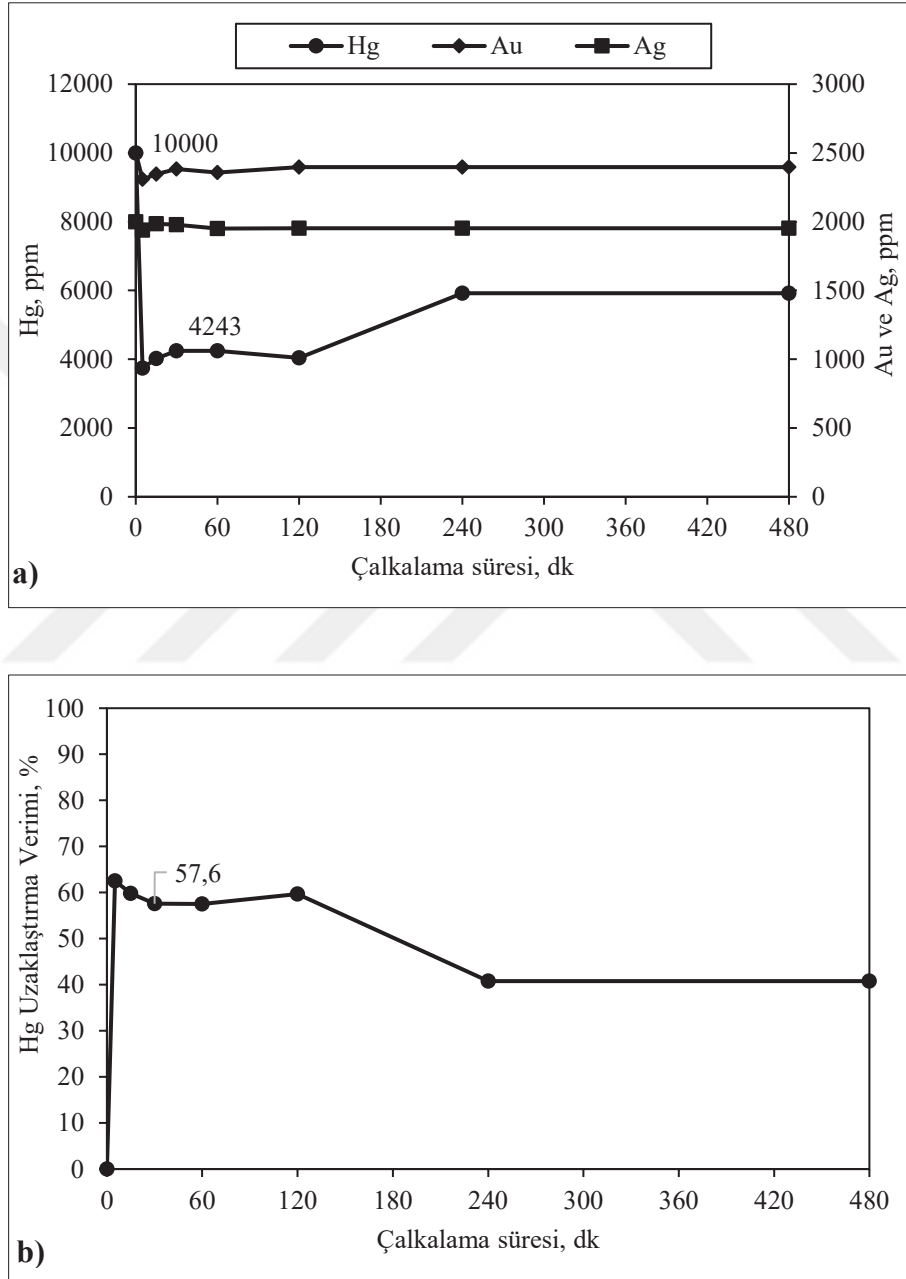
Denklem 3.2 ve 3.3'e göre HgS oluşumu için stokiyometrik Na_2S molar gereksinimi bir moldür. Fakat stokiyometrik miktarda Na_2S ilavesi ile çok az cıva uzaklaştırılması sağlanmıştır. Verimli cıva uzaklaştırma işlemi için ancak daha yüksek miktarlarda reaktif ilavesiyle elde edilebilir. Aşırı miktarda Na_2S eklenmesi, çözelti içerisinde artan miktarlarda kükürt iyonu oluşturma olasılığına yol açarak, çökelmiş HgS'nin çözünmesini arttırdığı belirtilmiştir (Misra vd., 1998b).

Ksantat kullanılarak Hg:KAX dozajının süreye göre Hg, Au ve Ag konsantrasyonları üzerine etkisi ve Hg uzaklaştırma verimleri irdelenmiştir. Farklı Hg:KAX oranı dozajlamasında sürenin çok fazla etkili olmadığı, ilk 5 dk içinde uzaklaştırma işlemi tamamlanmakta olup sürenin artması ile değişiklik meydana gelmemektedir. Bu nedenle optimum süre 30 dk olarak seçilmiştir. Au ve Ag konsantrasyonlarına bakıldığında ise reaksiyon süresinin artmasıyla çok az oranda azalma meydana gelmektedir (Şekil 3.10-3.13).



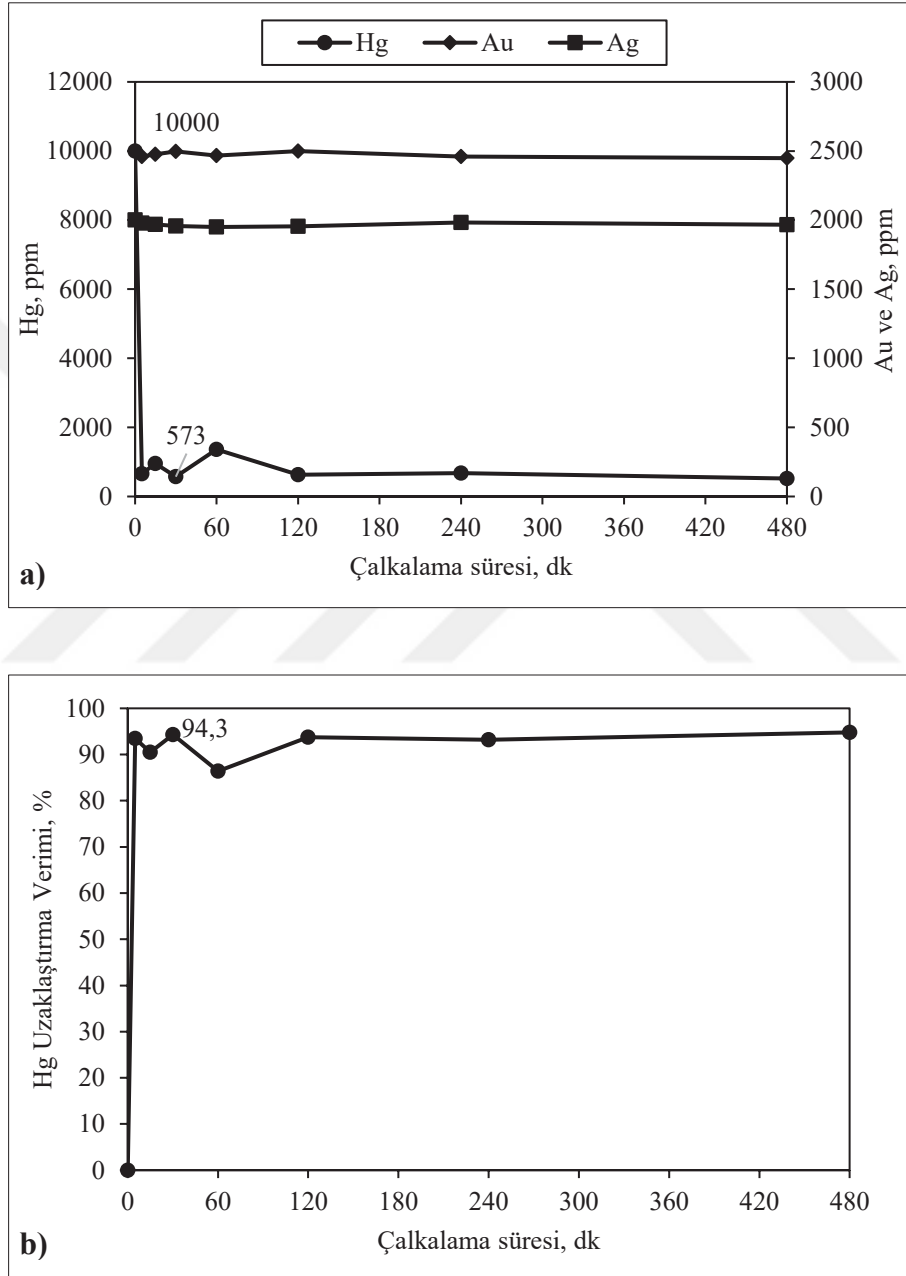
Şekil 3.10. Hg:KAX oranı = 1:1 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN)

Hg:KAX oranının 1:1 olması durumunda Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 5913 ppb'ye %41,9 verimle düşürülmektedir (Şekil 3.10). Hg:KAX oranının 1:2 olması durumunda Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 4243 ppb'ye %57,6 verimle düşürülmektedir (Şekil 3.11).

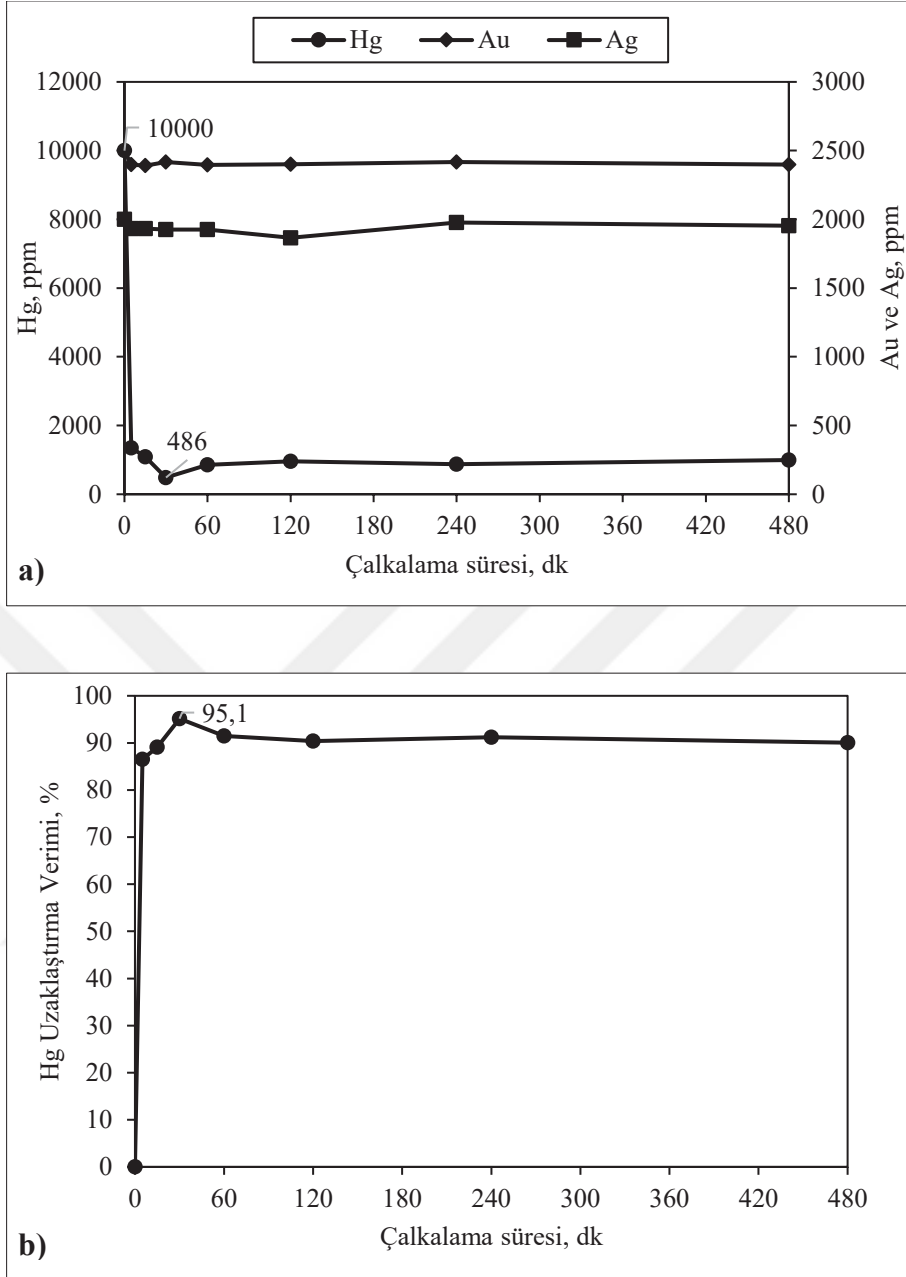


Şekil 3.11. Hg:KAX oranı = 1:2 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN)

Hg:KAX oranının 1:4 olması durumunda Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 573 ppb'ye %94,3 verimle düşürülmektedir (Şekil 3.12). Hg:KAX oranının 1:6 olması durumunda ise Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 486 ppb'ye 30 dk sonunda %95,1 verimle düşürülmektedir (Şekil 3.13).

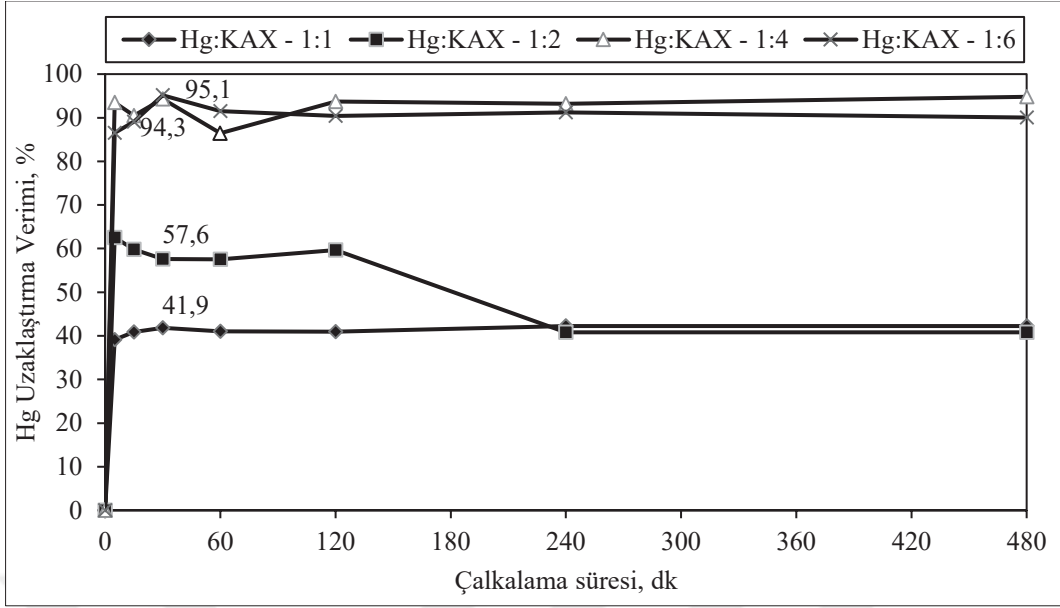


Şekil 3.12. Hg:KAX oranı = 1:4 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN)

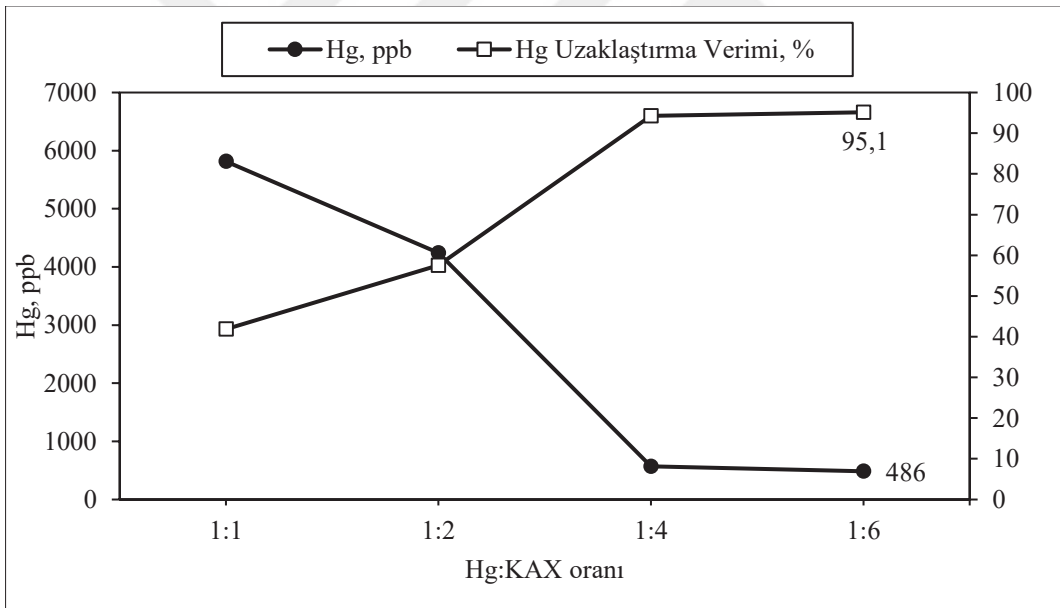


Şekil 3.13. Hg:KAX oranı = 1:6 dozajlama ile çöktürme deneyi sonunda a) Hg, Au ve Ag (ppb) değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN)

Sonuç olarak; dozajın artması ile Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır. Optimum 30 dk sürede %95,1 verimle en iyi uzaklaştırma Hg:KAX oranının 1:6 olması durumunda elde edilmiştir. (Şekil 3.14, Şekil 3.15).



Şekil 3.14. Süreye göre farklı Hg:KAX dozajlamasında Hg uzaklaştırma verimi



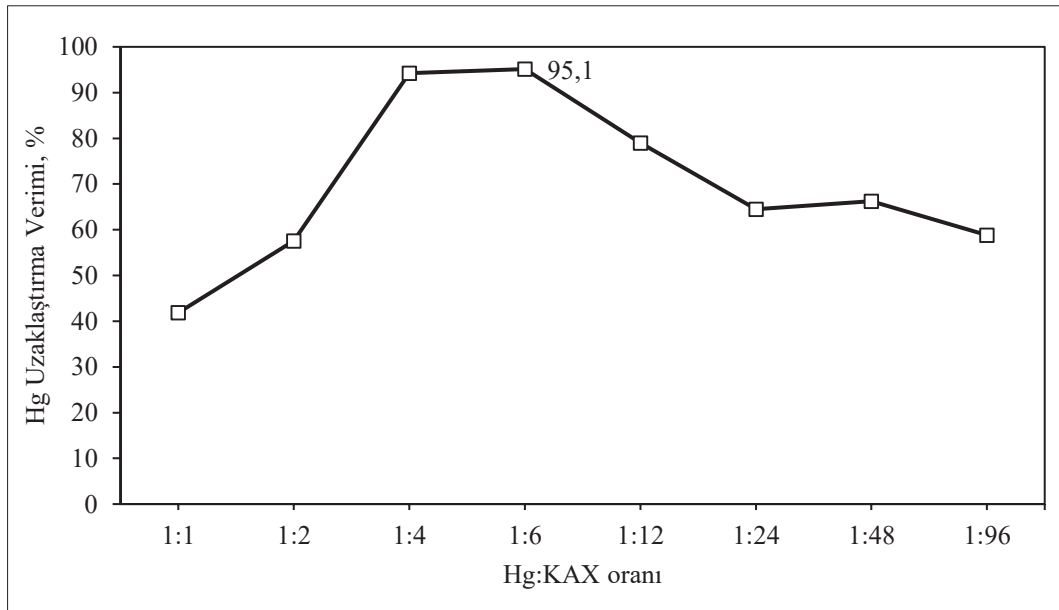
Şekil 3.15. 30 dk çalkalama süresinde farklı Hg:KAX dozajlamasına göre Hg uzaklaştırma verimi

Siyanürlü liç çözeltilerinden Hg uzaklaştırmada AgS kullanımında süre etkili olup süre arttıkça Hg uzaklaştırma verimi artmakta ve 48 saatin sonunda yaklaşık %99 verimle Hg uzaklaştırılabilmektedir (Gabby, 2013; Gabby vd., 2014). TMT (trimerkapto-s-triazin) ile yapılan çalışmada süre arttıkça Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır (Solujic vd., 1996). Bu

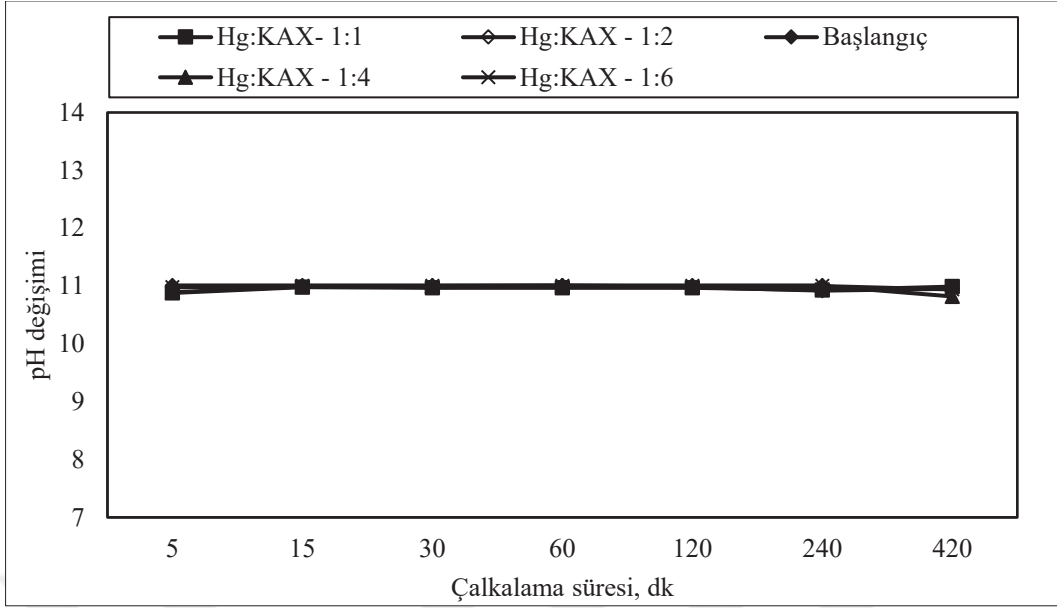
açından değerlendirildiğinde ksantat ile çöktürme kinetiğinin hızlı olması açısından avantajlıdır.

Literatürde çöktürme ($\text{Na}_2\text{S}/\text{CaS}/\text{TMT}/\text{KDDC}/\text{Na-DDC}/\text{AgS}/\text{BDET}$) ile siyanürlü çözeltilerden Hg uzaklaştırması üzerine yapılan çalışmalarda da dozajın artması ile Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır (Staker vd., 1984; Sandberg vd., 1984; Solujic vd., 1996; Misra vd., 1998b; Matlock vd., 2002) fakat reaksiyon kinetiği düşüktür. Ayrıca Na_2S 'in fazla kullanılması durumunda tekrar çözünme meydana geldiği belirtilmektedir (Staker vd., 1984). Ayrıca yaygın olarak kullanılan Na_2S ; bakır, kurşun ve çinko sülfürleme işleminde de (Bulatovic, 2007) kullanılmakta olup bu nedenle seçimli değildir.

Hg:KAX oranının 1:6 üzerine çıkması durumunda ise Hg uzaklaştırma verimi düşmektedir (Şekil 3.16). Bu durumun kritik misel konsantrasyonun kaynaklandığı düşünülmektedir. Miseller, kollektörün hidrokarbon zincirleri arasında bağlanan Van der Waals tarafından oluşturulan kolloidal büyüklükteki kollektör iyonlarının agregalarıdır. Hidrokarbon zinciri, doğada iyonik olmadığından ve polar su molekülleri ile polar olmayan hidrokarbon zinciri arasında karşılıklı bir uyumsuzluk bulunduğundan oluşurlar. Çözeltide belirli bir toplayıcı iyon konsantrasyonuna ulaşıldığında, buna kritik misel konsantrasyonu (CMC) denir (Bulatovic, 2007). Ayrıca deney öncesi ve sonrası pH değişimine bakıldığında pH'ın değişmediği belirlenmiştir (Şekil 3.17).



Şekil 3.16. 30 dk çalkalama süresinde yüksek Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

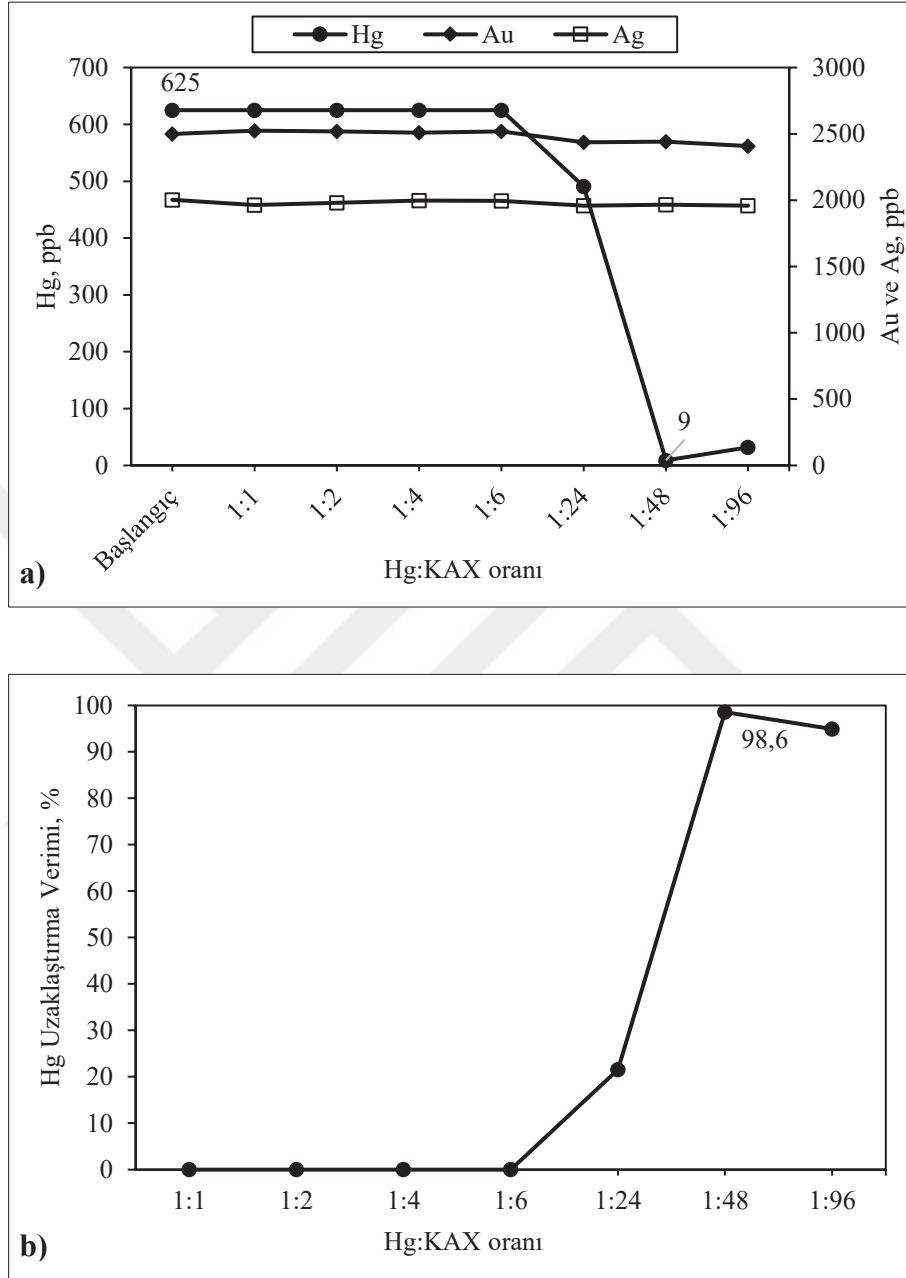


Şekil 3.17. Deney öncesi ve sonrası Hg:KAX oranına göre pH değışimi

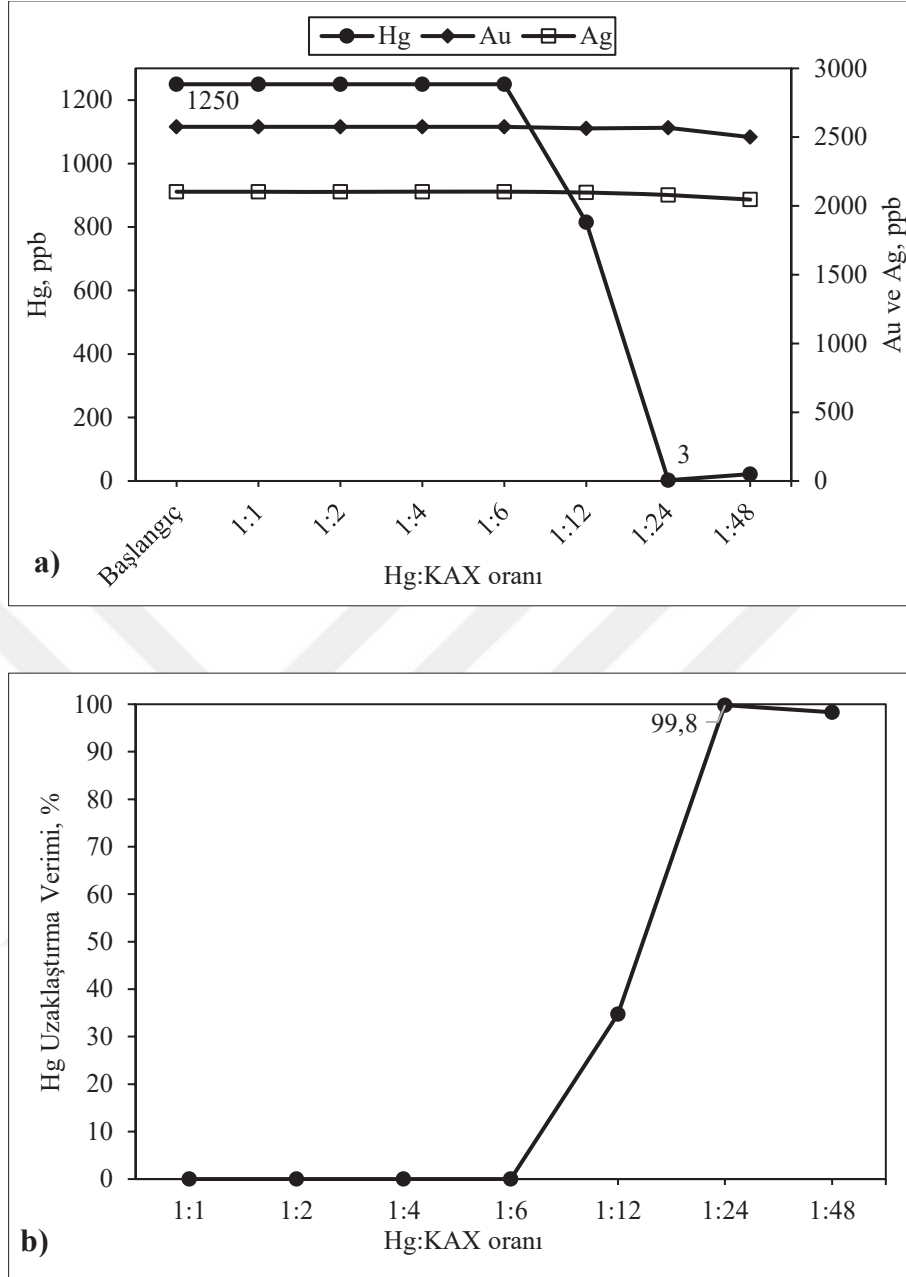
3.2.2.2. Başlangıç Konsantrasyonu Etkisi

Literatürde adsorpsiyon ile ağır metal uzaklaştırma üzerine yapılan çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun etkili olduğu ve başlangıç konsantrasyonunun artmasıyla ağır metal giderim veriminin de arttığı belirtilmektedir (Ouyang vd., 2019). Fakat çöktürücüler ile ağır metal giderimi üzerine yapılan çalışmalarda başlangıç konsantrasyonunun etkisi detaylı irdelenmemiştir. Bu nedenle bu çalışmada başlangıç konsantrasyonu detaylı incelenecektir.

Başlangıç konsantrasyonunun düşük olduğu durumda (625 ppb Hg ve 1250 ppb Hg içeren siyanürlü çözeltiler) farklı Hg:KAX dozajlamasına göre düşük dozajlamaların etkisinin olmadığı (1:1-1:6), fakat dozajlamanın artması (1:24-1:96) ile Hg uzaklaştırma verimi KAX konsantrasyonuna kadar artmıştır. Hg:KAX = 1:48 olduğunda Hg konsantrasyonu 625 ppb Hg'den 9 ppb Hg'ye %98,6 verimler uzaklaştırılmakta, Hg:KAX = 1:24 olması durumunda ise 1250 ppb Hg'den ise 3 ppb Hg'ye %99,8 verimle düşürülmektedir (Şekil 3.18, Şekil 3.19).

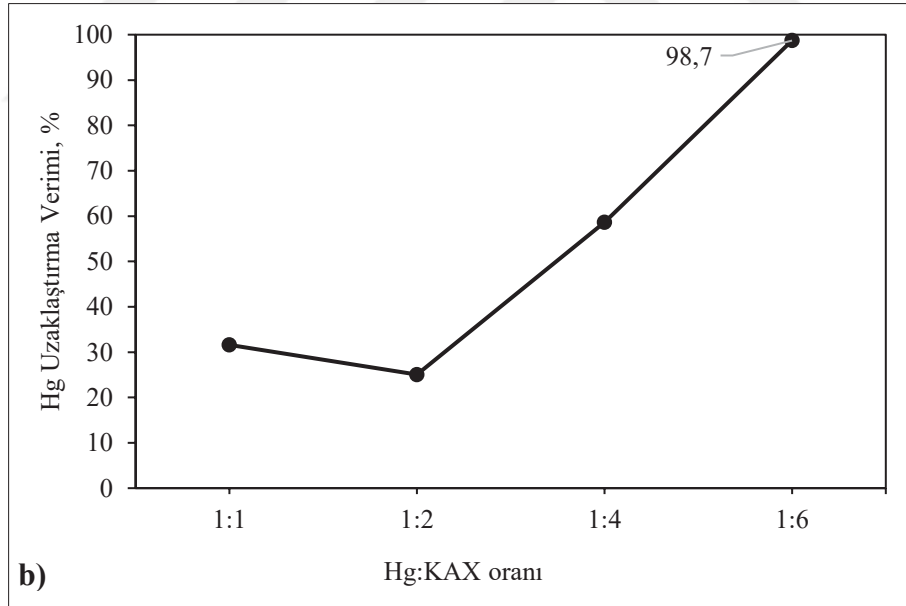
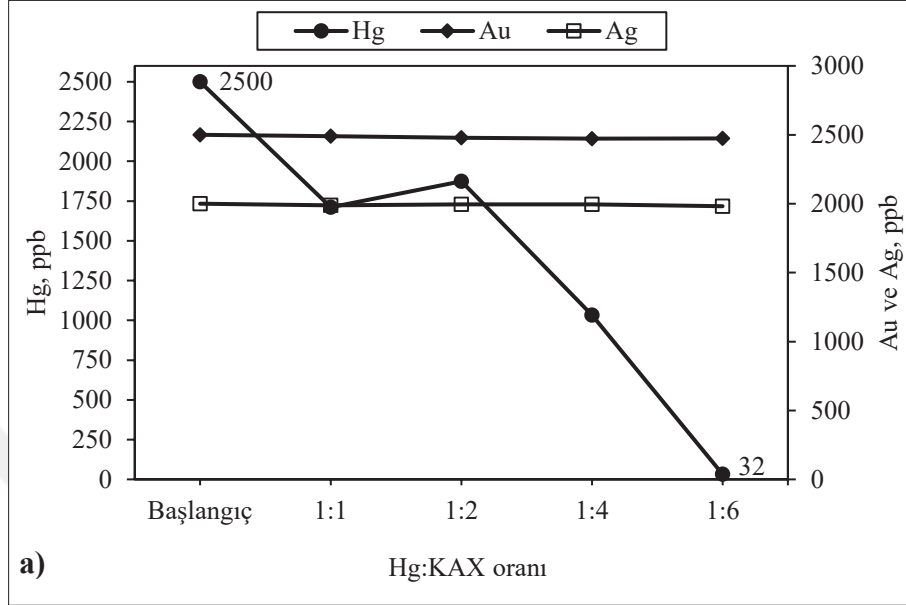


Şekil 3.18. Başlangıç konsantrasyonu 625 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk)

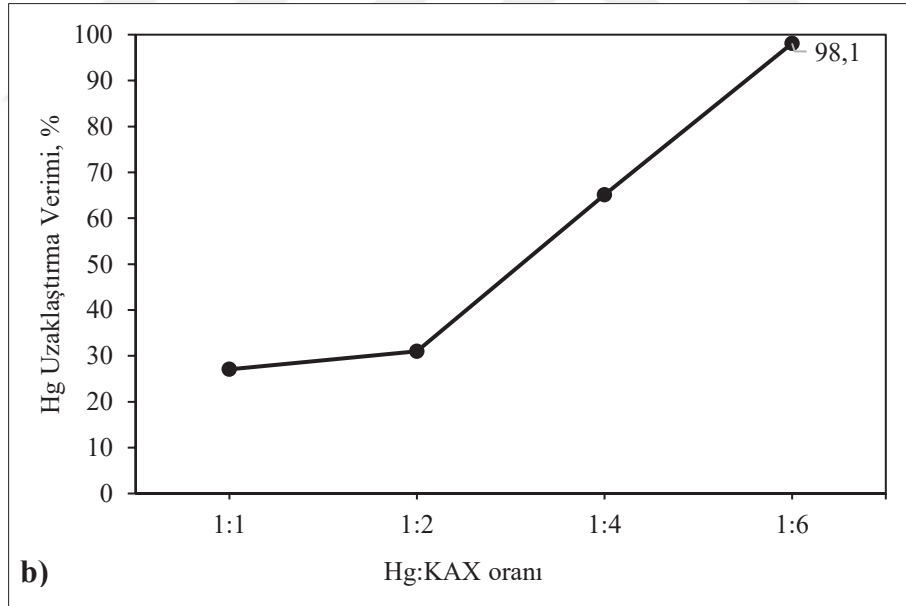
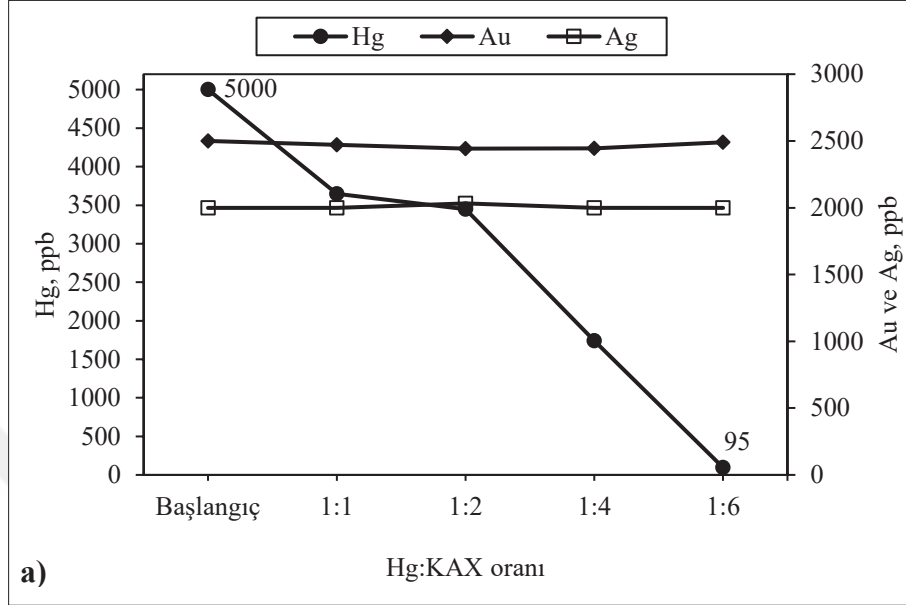


Şekil 3.19. Başlangıç konsantrasyonu 1250 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk)

Orta düzey olarak belirlenen başlangıç konsantrasyonlarında (2500 ppb Hg ve 5000 ppb Hg) ise daha düşük Hg:KAX dozajlamalarında Hg uzaklaştırılmıştır. Hg:KAX oranının 1:6 olması durumunda başlangıç Hg konsantrasyonu 2500 ppb'den 32 ppb'ye %98,7 verimle indirilebilirken, 5000 ppb'den ise %98,1 verimle 95 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.20, Şekil 3.21).

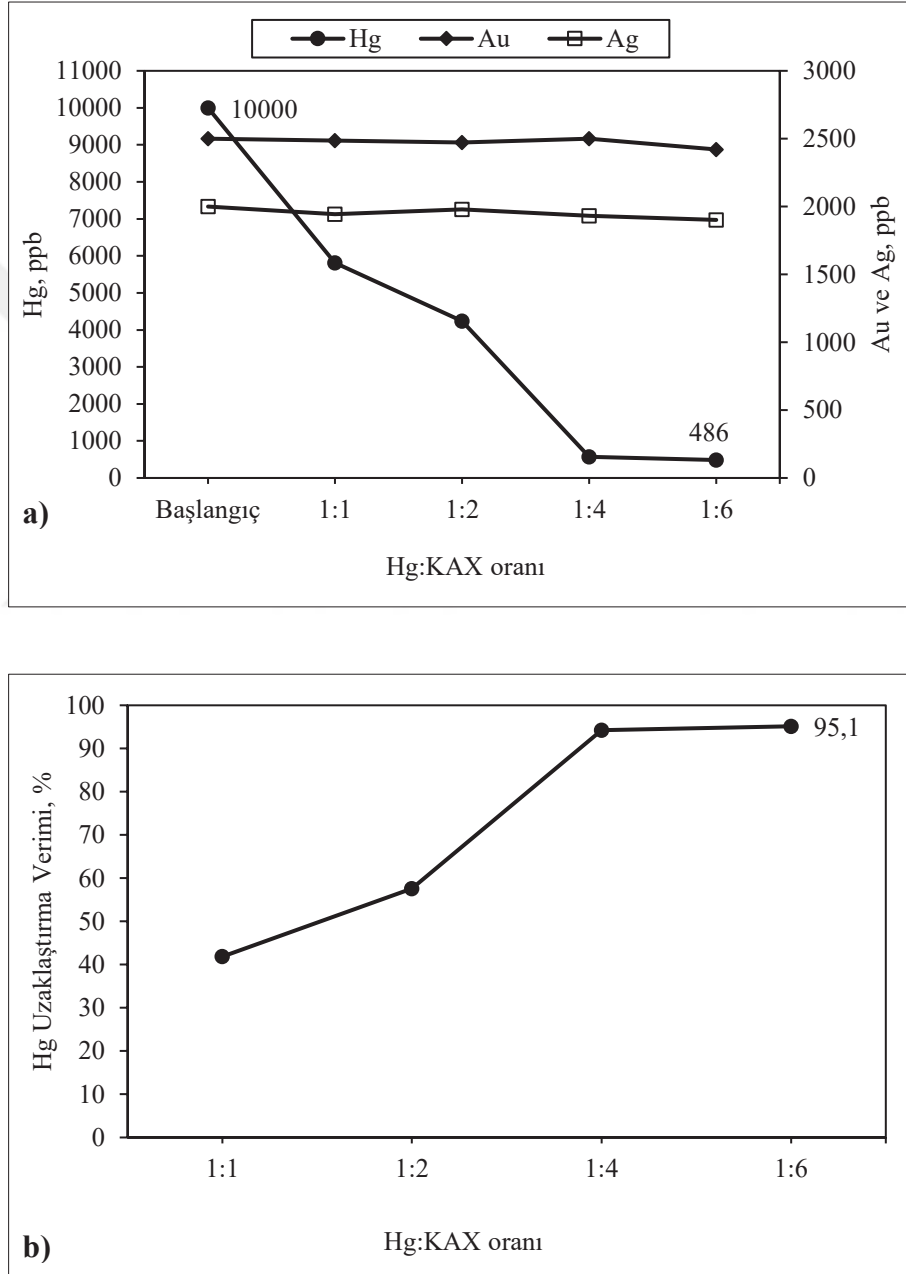


Şekil 3.20. Başlangıç konsantrasyonu 2500 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk)

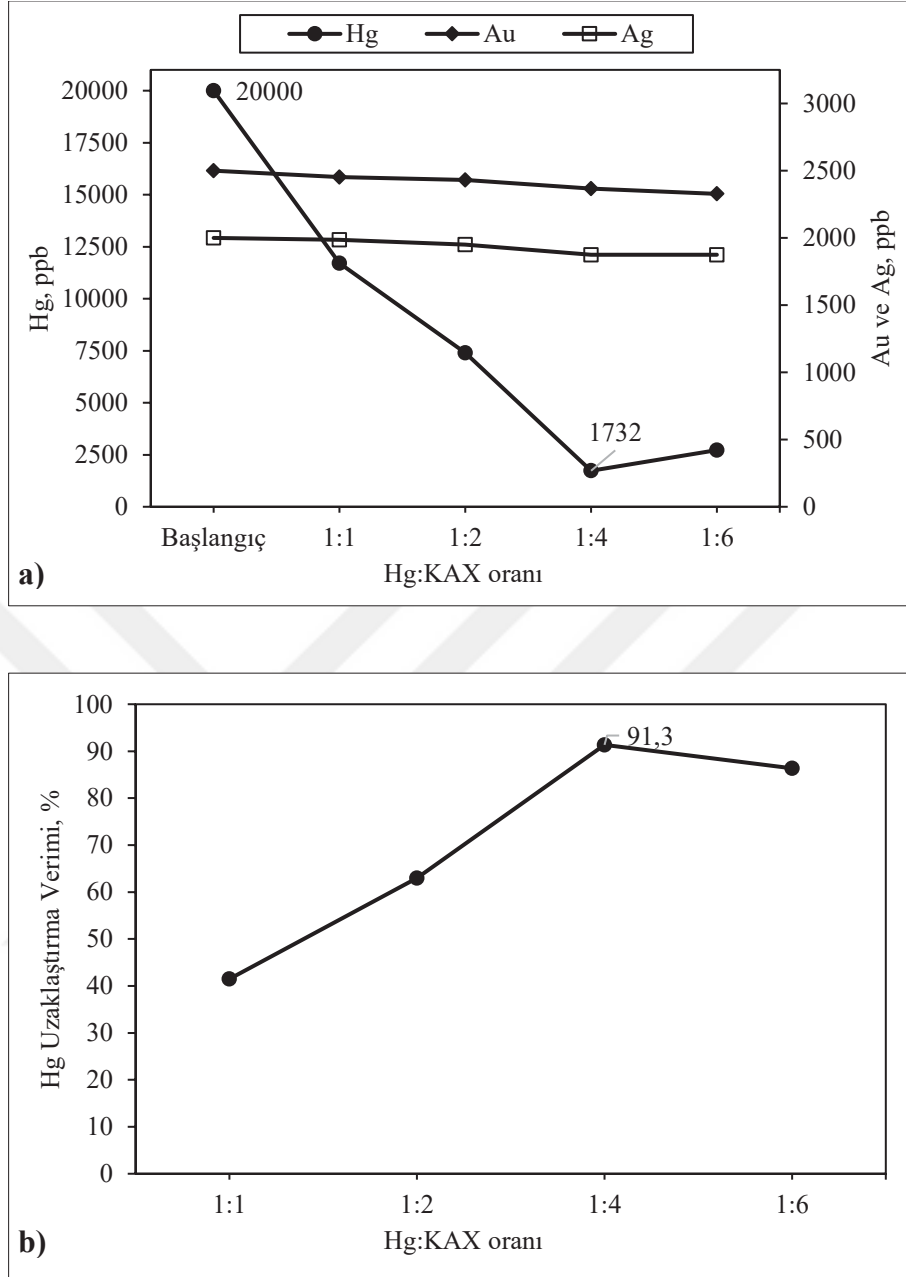


Şekil 3.21. Başlangıç konsantrasyonu 5000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk)

Başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması (10000 ppb-20000 ppb Hg) durumunda ise Hg:KAX oranının 1:4 ve 1:6 durumunda yaklaşık %90 verimle Hg uzaklaştırması sağlanmıştır. Hg konsantrasyonu (Hg:KAX oranı = 1:6) 10000 ppb'den 486 ppb'ye %95,1 verimle düşürülürken 20000 ppb olması durumunda ise Hg konsantrasyonu (Hg:KAX oranı = 1:4) %91,3 verimler 1732 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.22, Şekil 3.23).



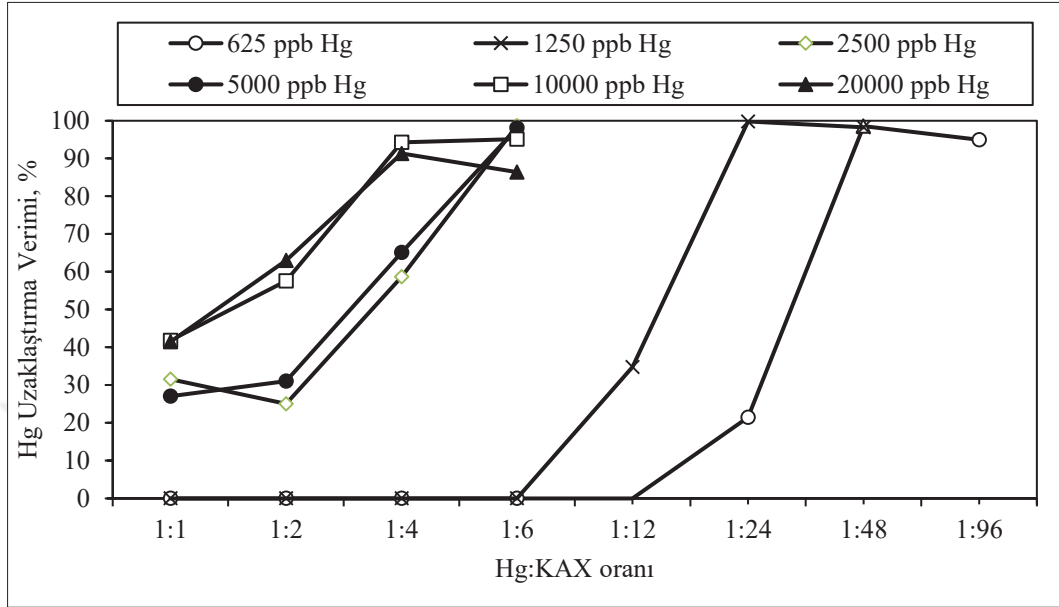
Şekil 3.22. Başlangıç konsantrasyonu 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk)



Şekil 3.23. Başlangıç konsantrasyonu 20000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan çözeltinin farklı Hg:KAX dozajlamasına göre çöktürme deneyi sonrası a) Hg, Au ve Ag değişimi b) Hg uzaklaştırma verimi (pH=11, 200 dev/dk, 1,5 g/L NaCN, çalkalama süresi: 30 dk)

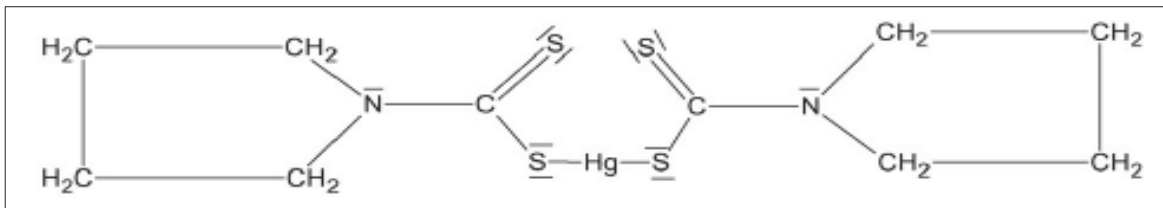
Başlangıç konsantrasyonuna göre yapılan deneylerde Hg:KAX dozajlama oranının artması Au ve Ag konsantrasyonlarının çok az oranda azalmasında neden olmuştur. Sonuç olarak; başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması durumunda daha düşük Hg:KAX dozajlamalarıyla cıva uzaklaştırılması sağlanabilmektedir (Şekil 3.24). Bu durum başlangıç konsantrasyonunun artması ile Hg^{+2} iyonlarını bağ yapmaya daha elverişli KAX'ın "S"

iyonları sarmış olması ve bu nedenle Hg^{+2} iyonların KAX tarafından daha fazla çökelek oluşturabilmesiyle açıklanabilir.

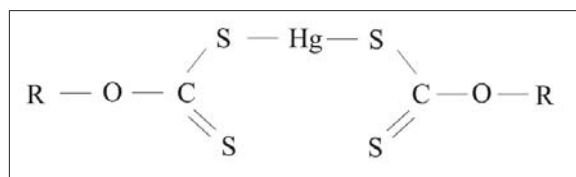


Şekil 3.24. Farklı Hg:KAX oranlarına göre başlangıç konsantrasyonunun Hg uzaklaştırma verimine etkisi

Literatürde organik çöktürücü olan APDC ile Hg'nin oluşturduğu bağ yapısı Şekil 3.25'de verilmiştir (Houserová vd., 2007). Bu duruma istinaden APDC'deki gibi serbest S bağına sahip olan ksantatlar ile Hg^{+2} iyonlarının aşağıdaki gibi bir bağ yaparak çökeleceği düşünülmektedir (Şekil 3.26).



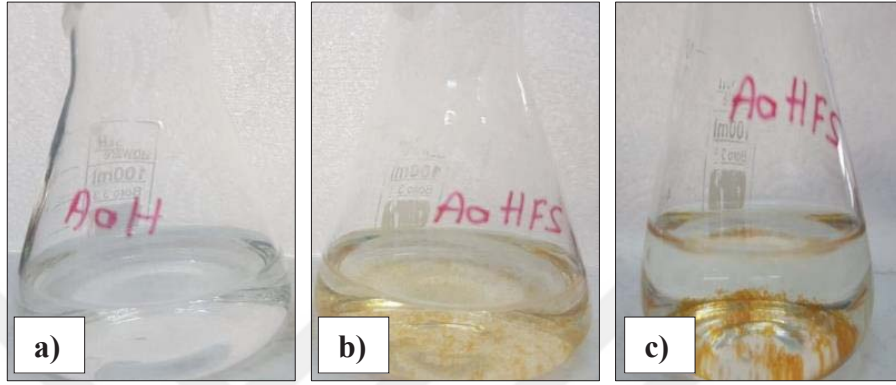
Şekil 3.25. APDC kullanımı sonucu oluşan $\text{Hg}(\text{PDC})_2$ çökeleği (Houserová vd., 2007).



Şekil 3.26. Ksantatlar ile Hg^{+2} iyonlarının bağ oluşturması

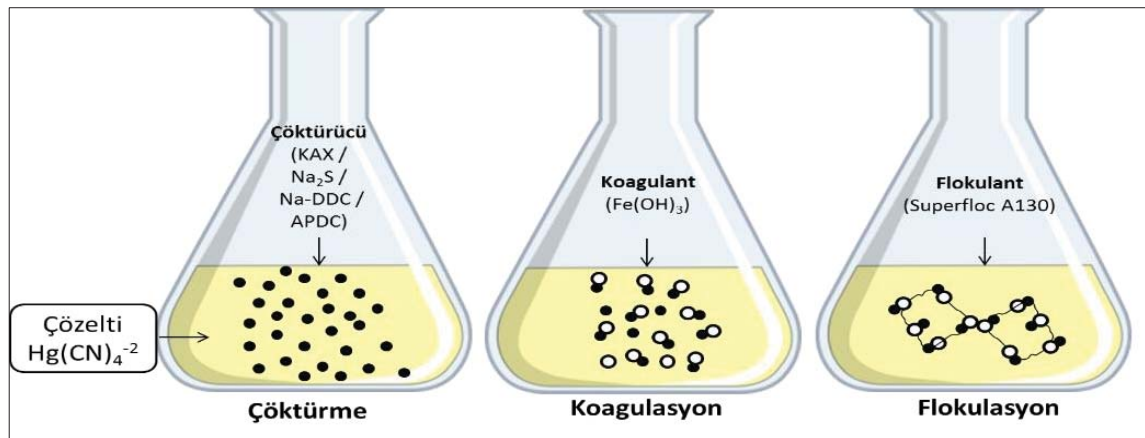
3.2.2.3. Koagülasyon ve Flokülasyon Etkisi

Ön test çalışmaları neticesinde olumlu etkisi tespit edilen koagülasyon ve flokülasyon etkisi ve bunun filtrasyona etkisi birlikte incelenmiştir. Aşağıda deneyler sırasında elde edilen çökeleklerin resimleri yer almaktadır (Şekil 3.27).



Şekil 3.27. a) Çözelti, KAX b) Çözelti, KAX, Koagulant c) Çözelti, KAX, Koagulant, Flokulant

Koagulant (FeCl_3 , 10,3 ppm) kullanımıyla birçok sayıda tane bir araya gelerek daha iri taneleri oluşturmuşlardır. Bunun yanı sıra koagulant ve flokulant (Superfloc A130) kullanımıyla daha da iri taneler aglomeratların olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 3.28'de koagulant ve flokulant ilavesinin tanelere etkisi görülmektedir.



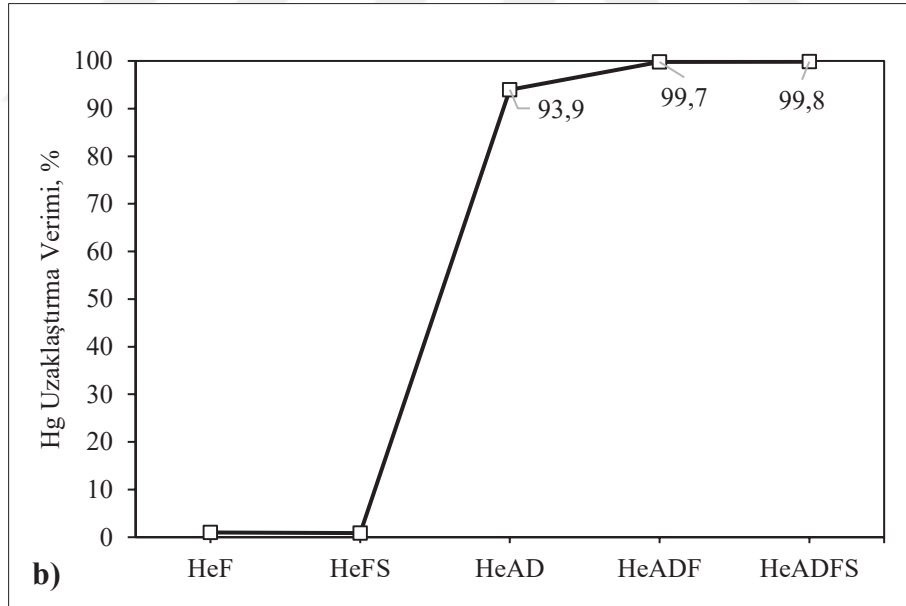
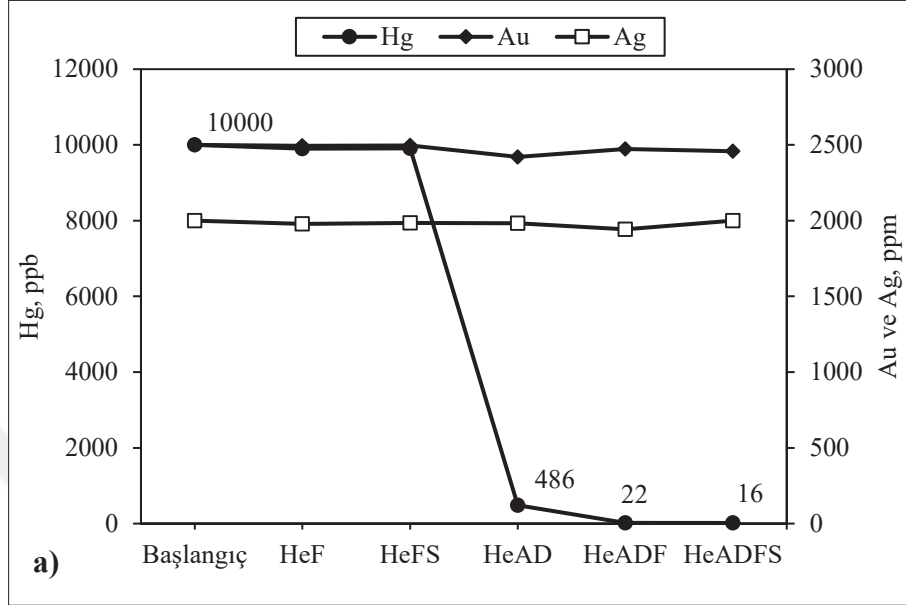
Şekil 3.28. Koagulant ve flokulant ilavesinin tanelere etkisinin şematik gösterimi

Koagulant (FeCl_3) ilavesi sonrasında çalkalama 10 dk süre içerisinde 200 dev/dk hızla yapılırken flokulant (Superfloc A130) ilavesi sonrası çalkalama işleme 10 dk'da 100

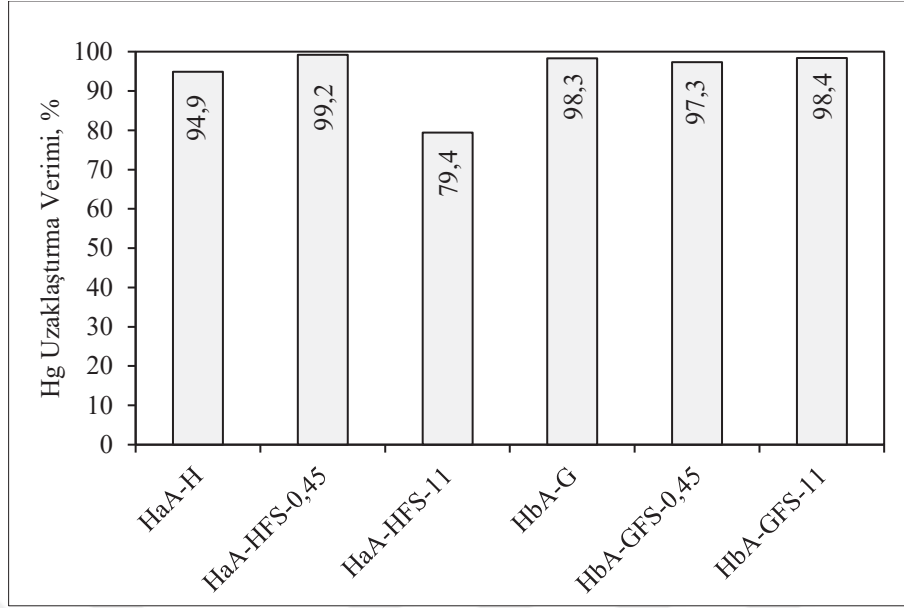
dev/dk'da yapılmıştır. Çöktürücü olarak Hg:KAX oranı 1:6 olacak şekilde 200 dev/dk'da 30 dk süre içerisinde çalkalama ile çöktürme işlemi gerçekleştirilmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag içeren çözeltiye çöktürücü, koagulant ve flokulant ilavelerin etkisi araştırılmıştır. Çöktürücü olmaksızın sadece koagulant (10,3 ppm FeCl₃) ilave edilmesi (HeF) ya da sadece koagulant (10,3 ppm FeCl₃) ve flokulantın (0,3 ppm Superfloc A130) ilave edilmesi (HeFS) Hg uzaklaştırma verimi üzerine etkin olmamıştır. Fakat çöktürücü ilavesi ile birlikte koagülasyon ve flokülasyon uygulanması durumunda verim artmıştır. Hg:KAX oranının 1:6 olması durumunda Hg uzaklaştırma verimi %93,9 (HeAD) iken; çöktürme işlemi sonrasında 10,3 ppm koagulant (FeCl₃) ilave edilmesi durumunda verim %99,7 (HeADF)'e yükselmiştir. Çöktürme işlemi sonrasında 10,3 ppm koagulant (FeCl₃) ve 0,3 ppm flokulant (Superfloc A130) ilavesi durumunda %99,8 (HeADFS) verimle Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 16 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.29). Ayrıca flokulant ilave ile çökelek tane çaplarının daha da büyüdüğü gözlenmiştir. Bu durum Tassel v.d. (1997) tarafından Na-DDC ile Hg uzaklaştırması üzerinde yapılan çalışma da belirtilmektedir.

Düşük konsantrasyonlar için Hg:KAX oranı 48000 ppm olacak şekilde çöktürme işlemi sonrasında uygulanan 0,45 mikron ve 11 mikron açıklıklı filtrasyonun koagülasyon ve flokülasyon etkisiyle Hg uzaklaştırma verimine etkisi de incelenmiştir. Siyanürlü (1,5 g/L NaCN) çözelti konsantrasyonunun 625 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2000 ppb Ag olduğu ve 48000 ppm KAX (200 dev/dk +30 dk) çöktürücü kullanılması durumunda Hg uzaklaştırma verimi %94,9 (HaA-H), çöktürücüye ilave olarak koagulant (10,3 ppm FeCl₃) ve flokulant (0,3 ppm Superfloc A130) kullanılması ve sonrasında 0,45 mikron açıklıklı membran filtre ve 0,11 mikron açıklıklı filtre kâğıdı ile filtreleme işlemi sonucunda Hg uzaklaştırma verimi sırasıyla %99,2 (HaA-HFS-0,45) ve %79,4 (HaA-HFS-11) elde edilmiştir. Aynı işlem çözelti konsantrasyonunun 1250 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2000 ppb Ag olduğu durumda da uygulanmıştır fakat 11 mikron açıklıklı filtreleme öncesinde numune 5 dk dinlendirmeye bırakılarak süzölmüştür. Sonuç olarak sadece çöktürücü kullanılması durumunda Hg uzaklaştırma verimi %98,3 (HbA-G), çöktürme, koagülasyon, flokülasyon, 0,45 mikron açıklıklı filtreleme sonucu verim %97,3 (HbA-GFS-0,45) ve koagülasyon, flokülasyon, 11 mikron açıklıklı filtreleme sonucu verim ise %98,4 (HbA-GFS-11) belirlenmiştir. Sonuç olarak; koagülasyon ve flokülasyon işlemleri sonucu Hg-KAX çökeleklerinin tane boyutunun büyüdüğü ve daha iri tane açıklığına sahip filtre kâğıdı ile de Hg'nin %98'inin uzaklaştırıla bilindiği ortaya konulmuştur (Şekil 3.30).



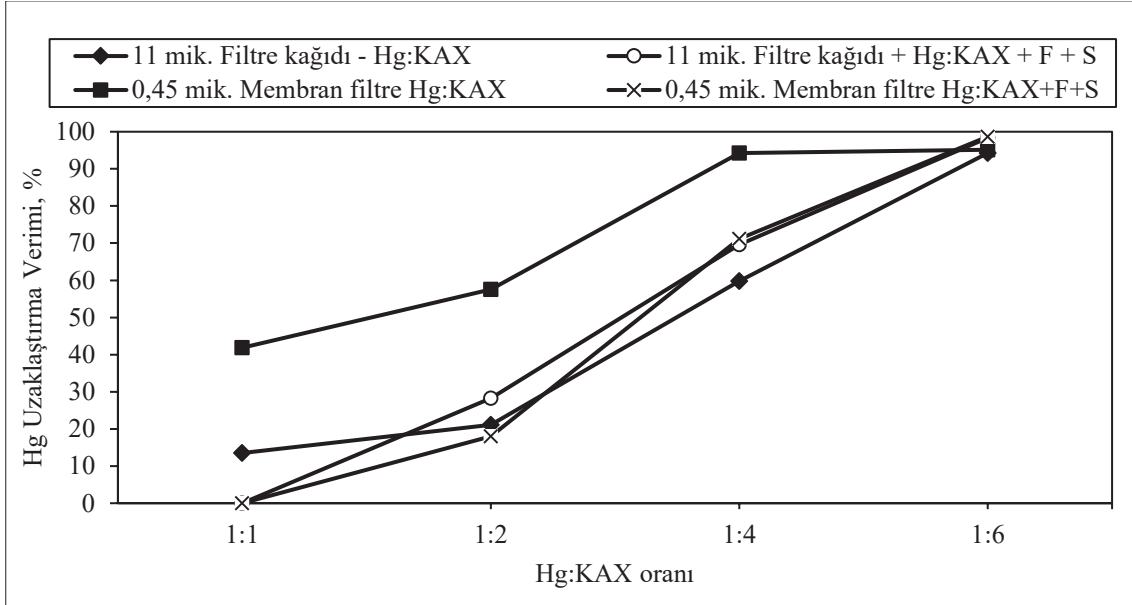
Şekil 3.29. Başlangıç konsantrasyonu 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2000 ppb Ag olan siyanürlü çözeltiye koagulant ve flokulant ilavesinin etkisi a) Hg, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim b) Hg uzaklaştırma verimi



Şekil 3.30. Düşük başlangıç Hg konsantrasyonlarına sahip siyanürlü çözeltilere 48000 ppm KAX ve koagülasyon, flokülasyon ilavesinin etkisiyle Hg uzaklaştırma verimine filtrasyonun etkisi

Yüksek başlangıç konsantrasyona sahip siyanürlü (1,5 g/L NaCN) çözeltilerden (10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2000 ppb Ag) Hg uzaklaştırmasına aynı konsantrasyonlarda koagulant (F) ve flokulant (S) ilavesinde filtrasyonun ve Hg:KAX dozajının etkisi de etkisi incelenmiştir.

Başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması durumunda Hg:KAX oranının artması ile Hg uzaklaştırma verimi artmıştır. Bunun yanı sıra çöktürücü kullanımı ve sonrasında 0,45 mikron açıklıklı membran filtre ile katı sıvı ayrımı sonrasında Hg uzaklaştırma verimi (Hg:KAX = 1:6) %95,1 iken çöktürücü sonrasında koagulant ve flokulant kullanımı durumunda Hg uzaklaştırma verimi %98,4 artmıştır. Ayrıca Hg:KAX oranının daha düşük konsantrasyonda olası (1:4) durumunda da yaklaşık %95 uzaklaştırma verimi ile Hg uzaklaştırılabilmektedir. Çöktürücü sonrasında koagulant ve flokulant kullanımı hem Hg uzaklaştırma verimi arttırmakta hem de daha iri boyutta çökelekler oluşturula bilindiğinden daha iri açıklıklı filtre kâğıdı ile ya da dinlendirme ile katı sıvı ayrımının yapılabilmesini sağlamaktadır (Şekil 3.31). Fakat, sadece KAX ile kantitatif ayırma sağlandığından koagulant ve flokulant ilavesine gerek yoktur.



Şekil 3.31. Yüksek başlangıç Hg konsantrasyonlarına sahip çözeltilere farklı Hg:KAX konsantrasyonlarında çöktürücü, koagülasyon ve flokülasyon ilavesinin etkisiyle Hg uzaklaştırma verimine filtrasyonun etkisi

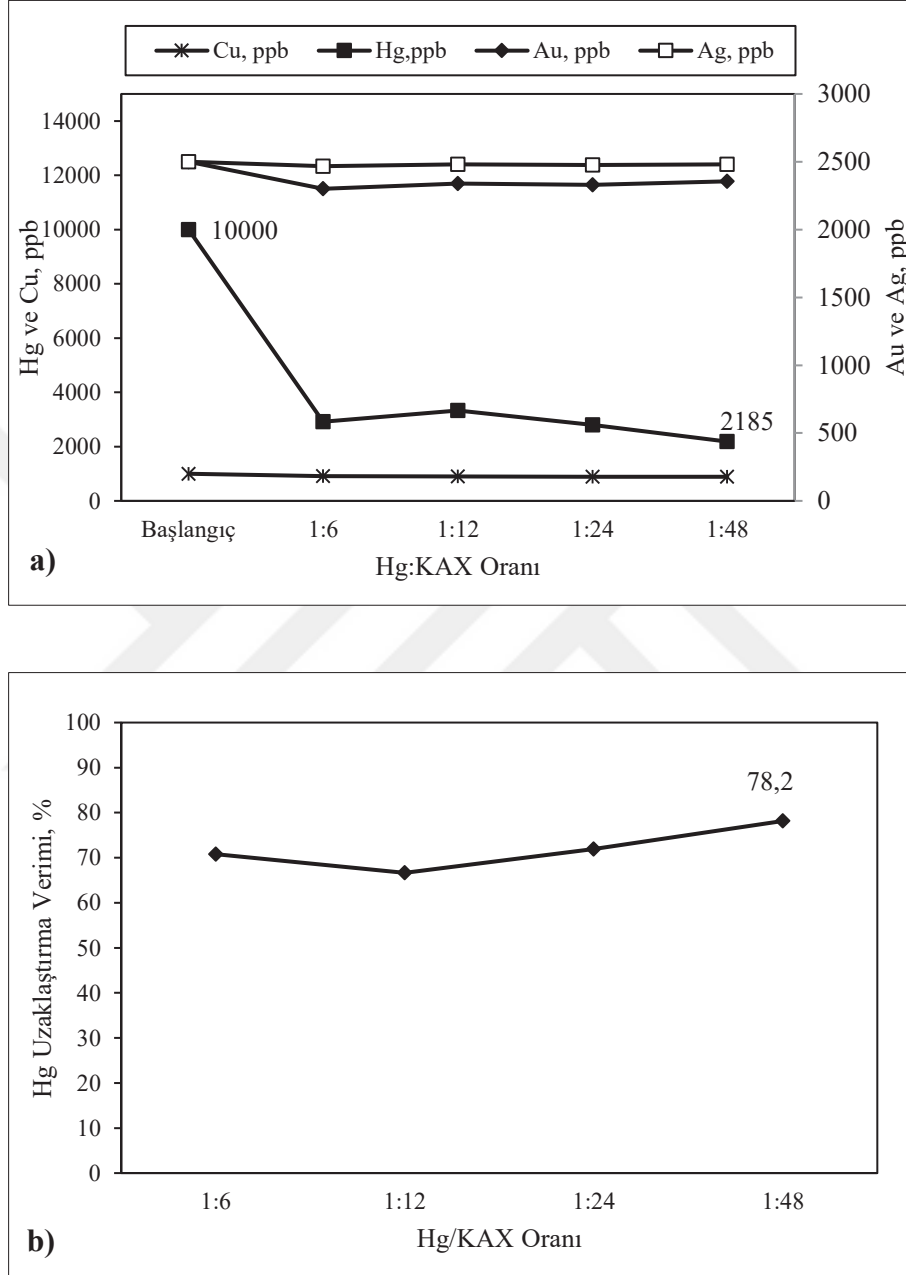
3.2.2.4. Cu Konsantrasyonunun Etkisi

Hg uzaklaştırmada BDET kullanılmış olup çalışmada bakır konsantrasyonlarının yüksek olması durumunda BDET'in bakırla etkileşim içinde olduğu, bakır kompleksleri oluşturduğu ve altın ile gümüşün çok az etkilendiği belirtilmiştir (Matlock vd., 2002). TMT ile Hg uzaklaştırma üzerine yapılan diğer bir çalışmada ise TMT'nin başlangıçta Hg, Cu ve Zn olması durumunda yapılan testlerde Hg yüksek verimle uzaklaştırılmaktadır. Fakat Cu ve Zn çökmesine de neden olmaktadır. Bu nedenle seçimliliğinin düşük olduğu tespit edilmiştir (Solujic vd., 1996). Bu durumda istinaden KAX kullanımı durumunda Cu konsantrasyonunun Hg uzaklaştırmasında etkili olup olmadığı araştırılmıştır.

Bölüm 1.3'te belirtilen Tablo 1.5'e göre kompleks bileşiklerin iyonlaşma sabitlerine bakıldığında $Cu(CN)_2^-$ ve $Ag(CN)_2^-$ komplekslerinin iyonlaşma sabitleri büyük olduğundan ksantat ile reaksiyon hızı fazla olacağı düşünüldüğünden Hg uzaklaştırmasında etkili iyonlardan bazılarıdır. Bu nedenle farklı başlangıç bakır konsantrasyonlarına (1000 ppb, 6000 ppb ve 12000 ppb Cu (II)) göre Hg uzaklaştırma verimleri incelenmiştir.

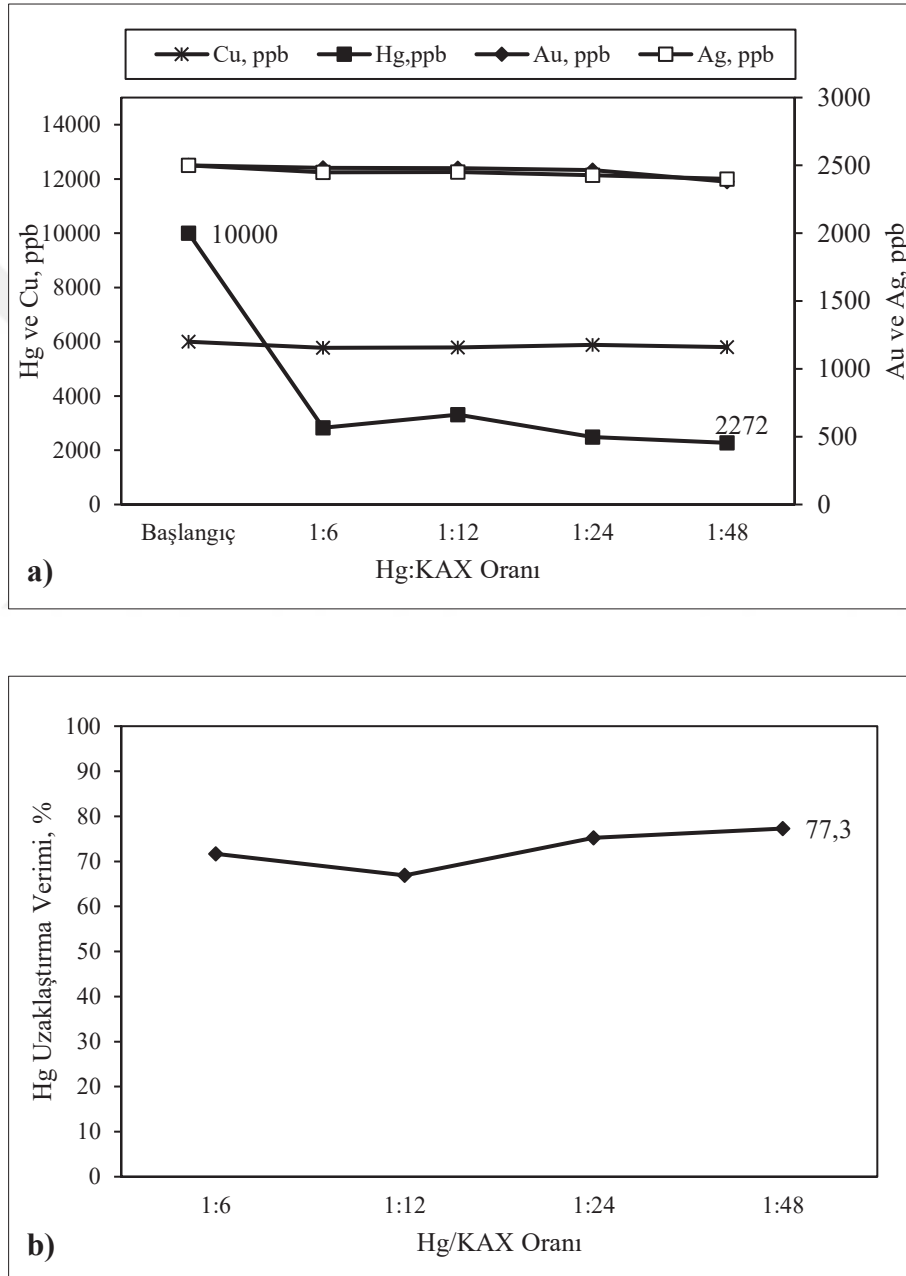
1000 ppb Cu (II) bulunan siyanürlü çözeltilere çöktürme işlemi sonrası Hg, Cu (II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi araştırıldığında; Hg:KAX oranı arttıkça Hg uzaklaştırma veriminin arttığı ve Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim

olmadığı belirlenmiştir. Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den %78,2 verimle 2185 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.32).



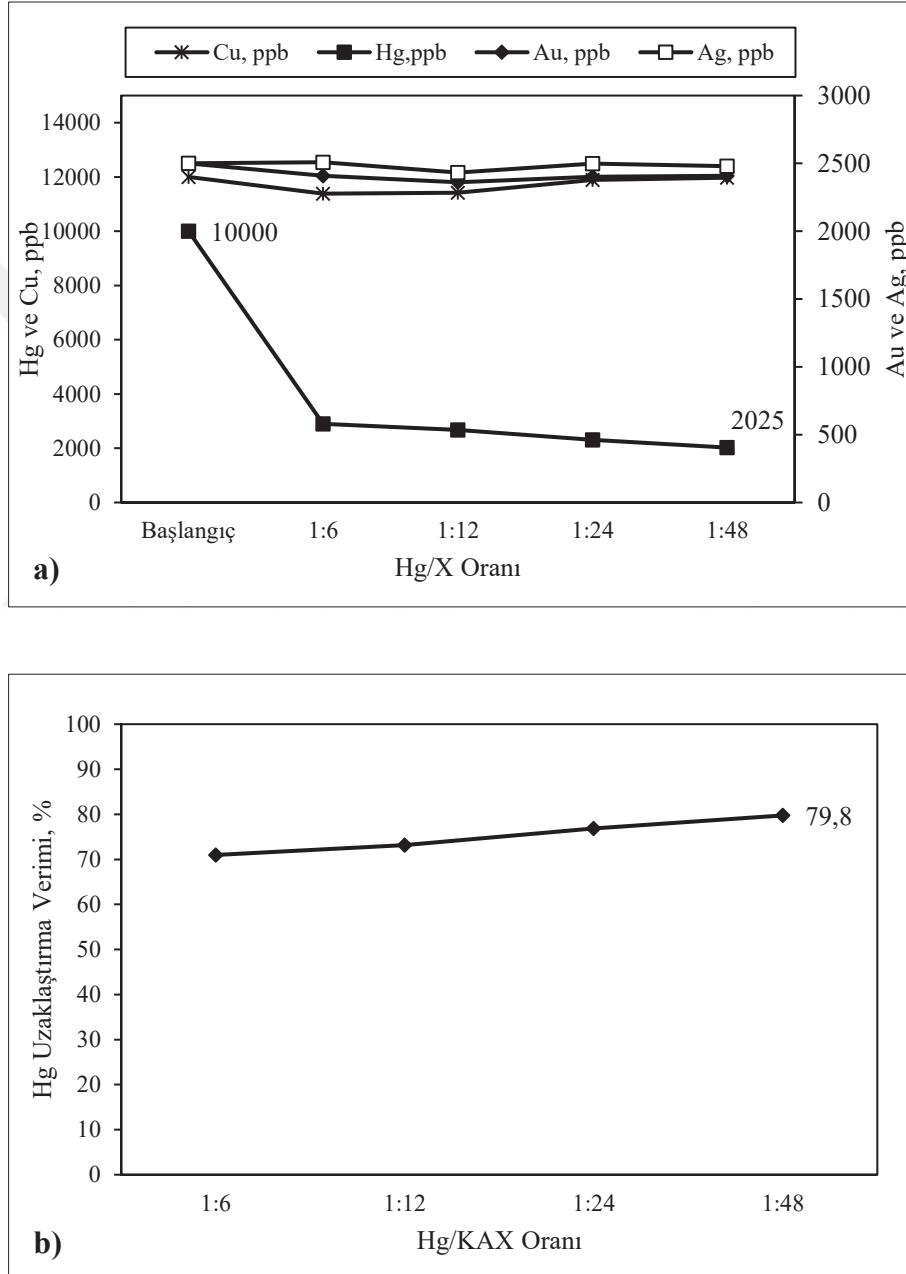
Şekil 3.32. 1000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11)

6000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyona Hg:KAX oranının etkisi araştırıldığında; Hg:KAX oranı arttıkça Hg uzaklaştırma veriminin arttığı, Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı belirlenmiştir. Hg:KAX oranının 1:48 olması durumunda Hg 10000 ppb'den %77,3 verimle 2272 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.33).



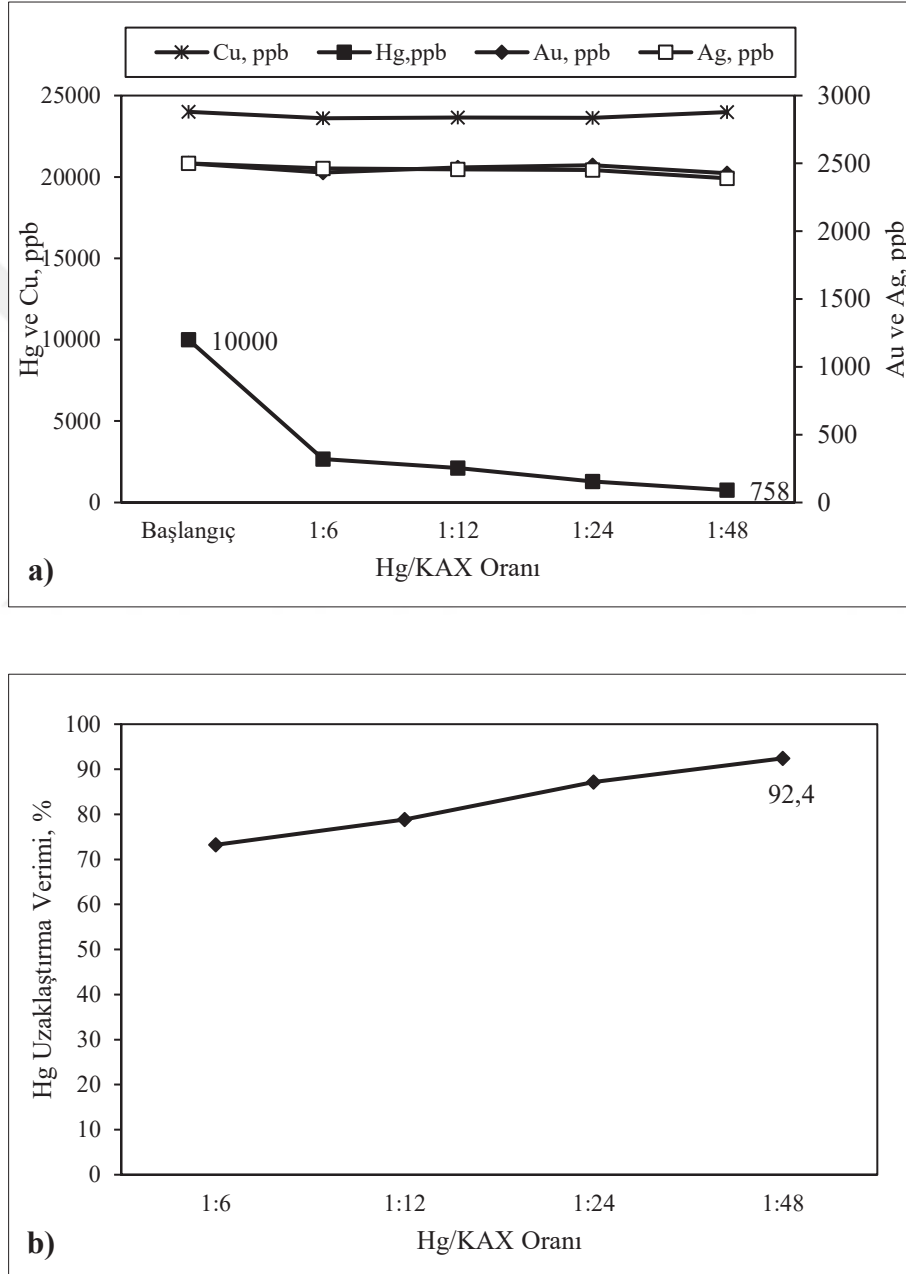
Şekil 3.33. 6000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyona Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11)

12000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine uygulanan çöktürme işlemi sonrası Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi araştırıldığında; Hg:KAX oranı arttıkça Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır. Hg:KAX oranının 1:48 olması durumunda Hg 10000 ppb'den %79,8 verimle 2025 ppb'ye düşürülmüştür Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı belirlenmiştir (Şekil 3.34).

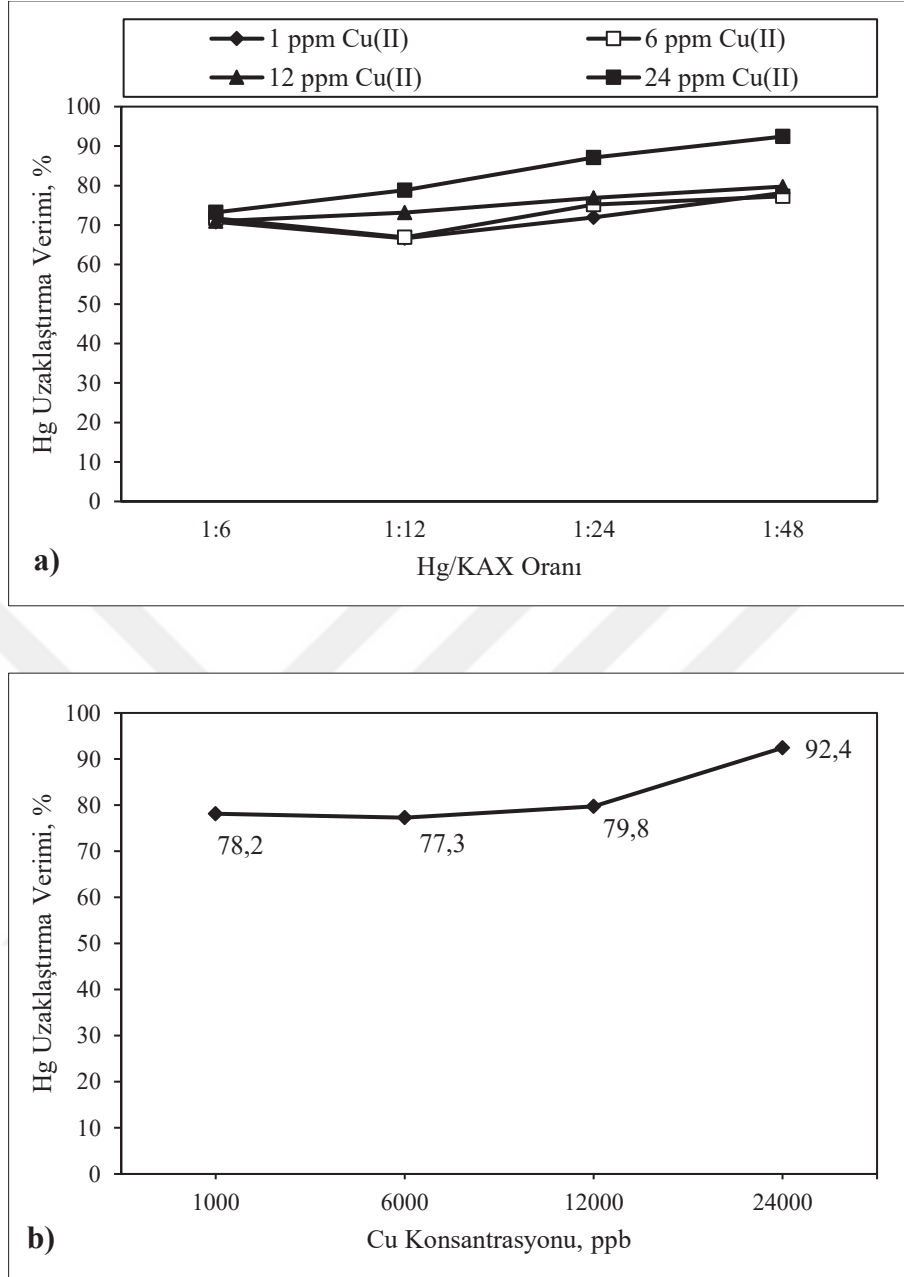


Şekil 3.34. 12000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11)

24000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine uygulanan çöktürme işlemi sonrası Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg: KAX oranının etkisi araştırıldığında; Hg:KAX oranı arttıkça Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır. Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı belirlenmiştir. Hg:KAX oranının 1:48 olması durumunda Hg 10000 ppb'den %92,4 verimle 758 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.35).



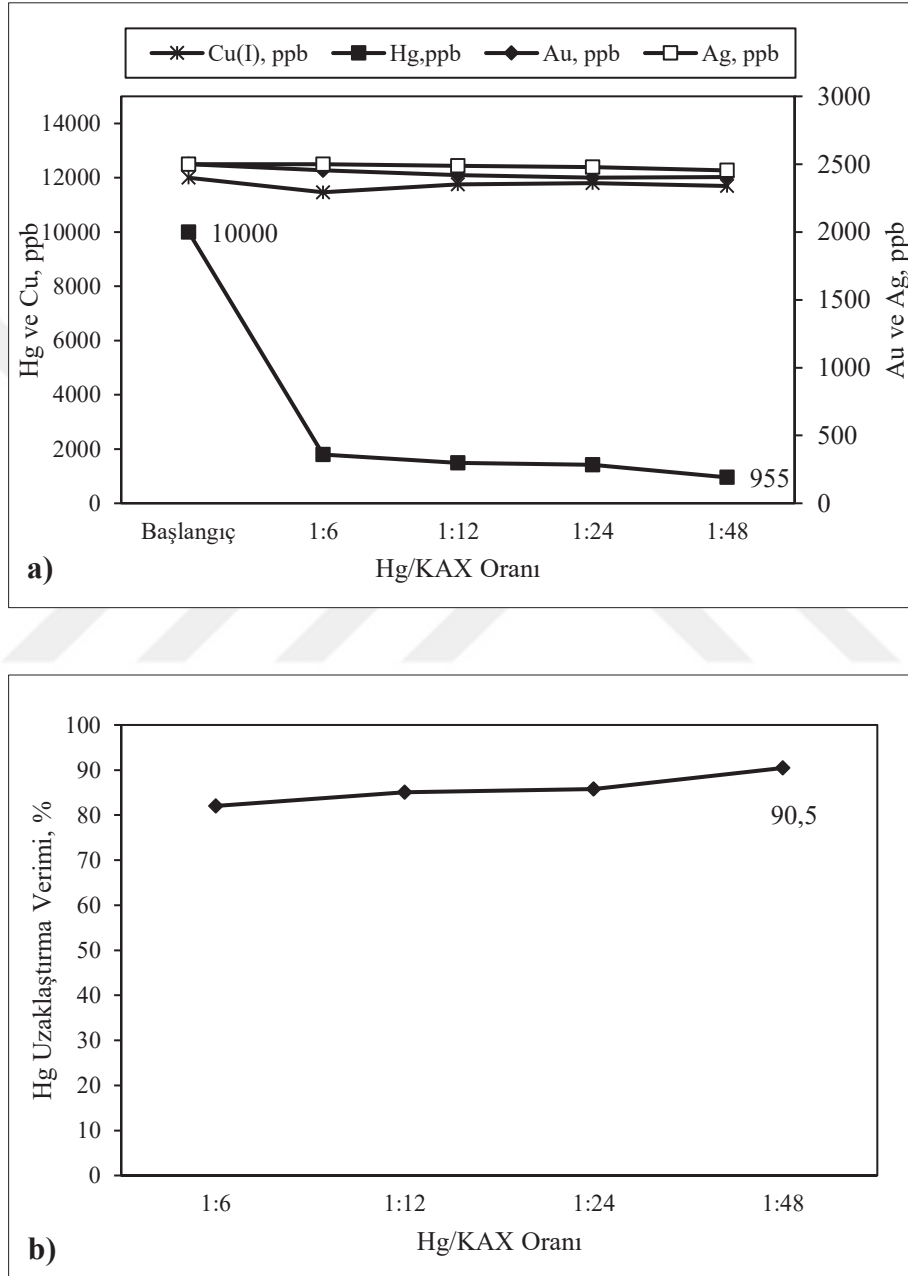
Şekil 3.35. 24000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi (1,5 g/L NaCN, 200 dev/dk, pH=11)



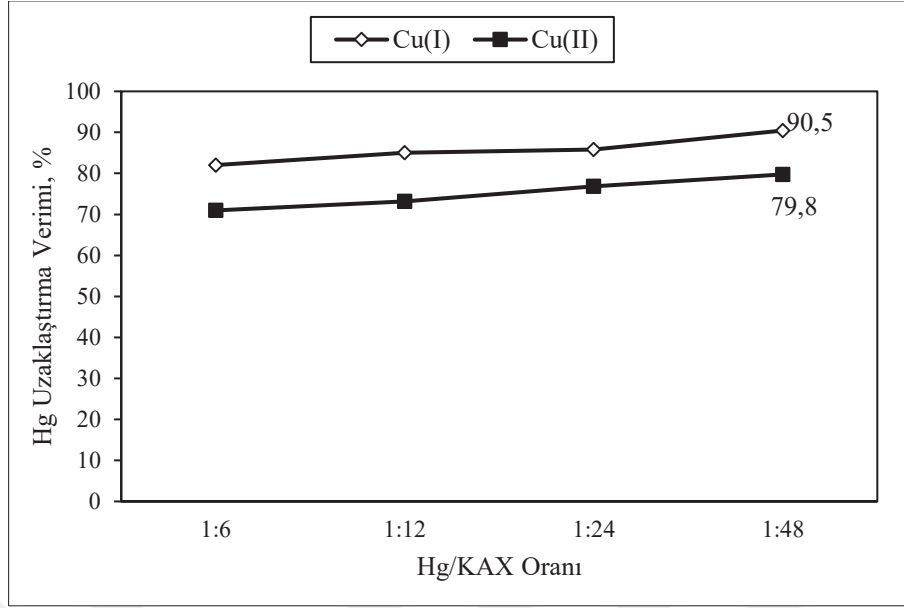
Şekil 3.36. Farklı Cu(II) başlangıç konsantrasyonlarına sahip siyanürlü çözeltilere için a) Farklı Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi b) Cu(II) başlangıç konsantrasyonlarına göre Hg uzaklaştırma verimi (Hg:KAX oranı = 1:48)

Ayrıca 12000 ppb Cu bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası bakır türlerinin (Cu(I) ve Cu(II)) Hg uzaklaştırma verimine etkisi kıyaslanmıştır. Cu(I) için yapılan deney sonucunda Cu konsantrasyonunda düşük Hg:KAX oranların da dahi %80'nin üzerinde Hg uzaklaştırma sağlanırken Au ve Ag konsantrasyonunda çok fazla azalma olmamıştır. Hg konsantrasyonu Hg:KAX oranının 1:48 olması durumunda %90,5 verimle

10000 ppb'den 955 ppb'ye düşürülmüştür (Şekil 3.37). Cu(I) ve Cu(II) türleri kıyaslandığında ise Hg:KAX oranı arttıkça Cu(I) türü için Hg uzaklaştırma verimi Cu(II)'ye nazaran daha yüksektir (Hg:KAX = 1:48, Cu(I) için Hg uzaklaştırma verimi 90,5> Cu(II) için Hg uzaklaştırma verimi 79,8) (Şekil 3.38).



Şekil 3.37. 12000 ppb Cu(I), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg, Cu(I), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX oranının etkisi b) Hg:KAX oranına göre Hg uzaklaştırma verimi



Şekil 3.38. 12000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 25000 ppb Au, 2500 ppb Ag konsantrasyonunda bakır türlerinin (Cu(I) ve Cu(II)) Hg uzaklaştırma verimi üzerinde etkisi

Ortamda bakır varlığı, olmadığı durumla kıyaslandığında Hg uzaklaştırma verimlerinin düştüğü görülmüştür. Fakat bakır konsantrasyonunun ve Hg:KAX dozajının artmasının Hg uzaklaştırmada etkin olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Cu (II) konsantrasyonunun artmasıyla ve Hg:KAX dozajının artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmakta olup Au, Ag ve Cu (II) konsantrasyonunda çok değişim olmamaktadır. Cu konsantrasyonu arttıkça Hg uzaklaştırma verimlerindeki artışın nedeninin; bakır iyonlarının siyanürü daha fazla meşgul ederek cıvanın siyanürden daha kolay uzaklaştırmasını ve ksantat ile daha kolay bağ kurmasını sağlaması olabileceği düşünülmektedir.

3.2.2.5. Ksantat Türlerinin Etkisi

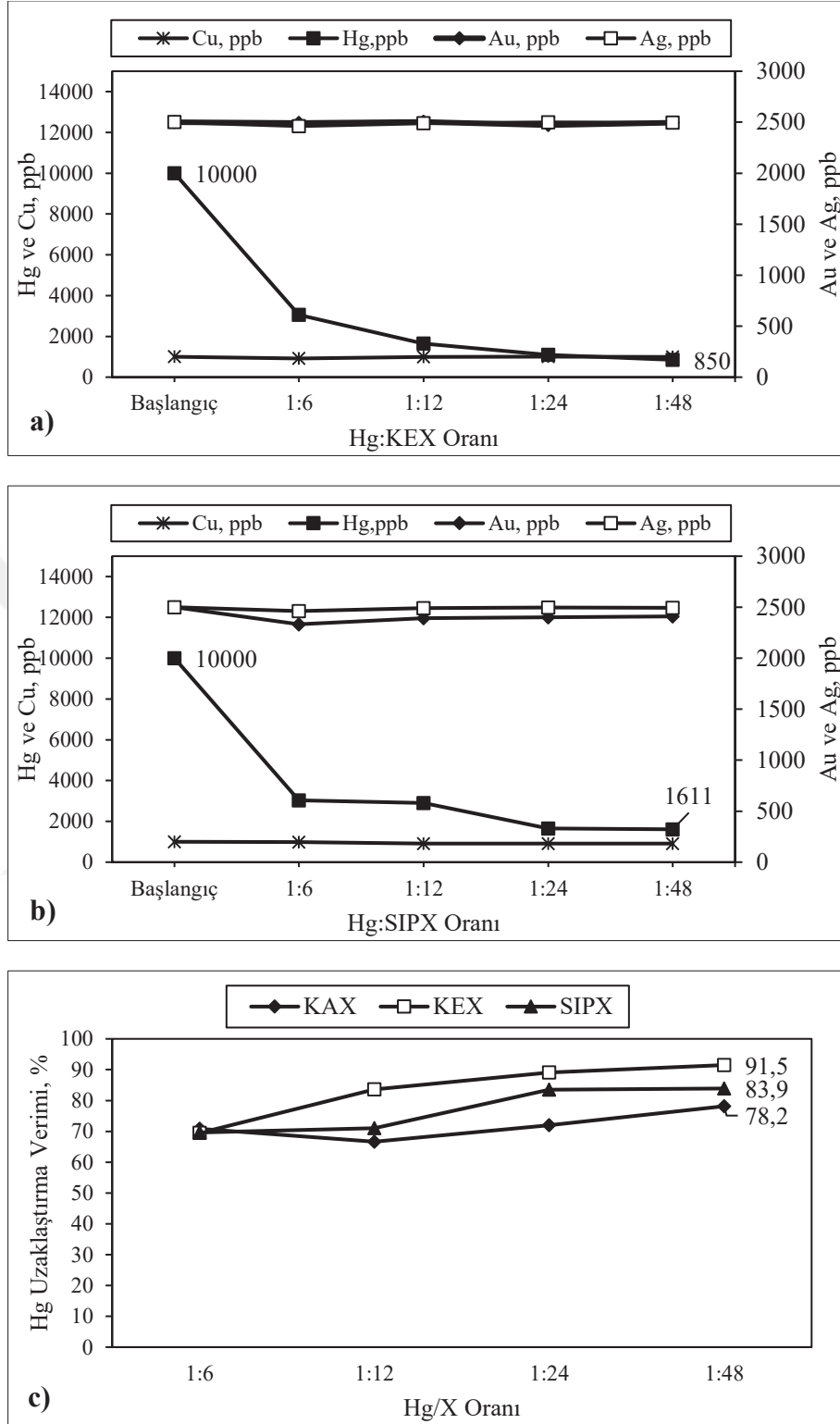
Farklı karbon zincirlerine sahip ksantat türlerinin etkisi farklı Cu(II) konsantrasyonlarındaki siyanürlü çözeltilerdeki Hg uzaklaştırma verimleri araştırıldığında; 1000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası Hg:KEX ve Hg:SIPX oranının etkisi araştırılmıştır. Hg:X oranı arttıkça Hg uzaklaştırma veriminin arttığı ve Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı belirlenmiştir. Başlangıç Hg konsantrasyonu KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %91,5 verimle 850 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %83,9 verimle 1611 ppb'ye

düşürülmüştür. Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında sırasıyla KEX (%91,5; Hg:KAX = 1:48) > SIPX (%83,9; Hg:KAX = 1:48) > KAX (%78,2; Hg:KAX = 1:48)'dir (Şekil 3.39).

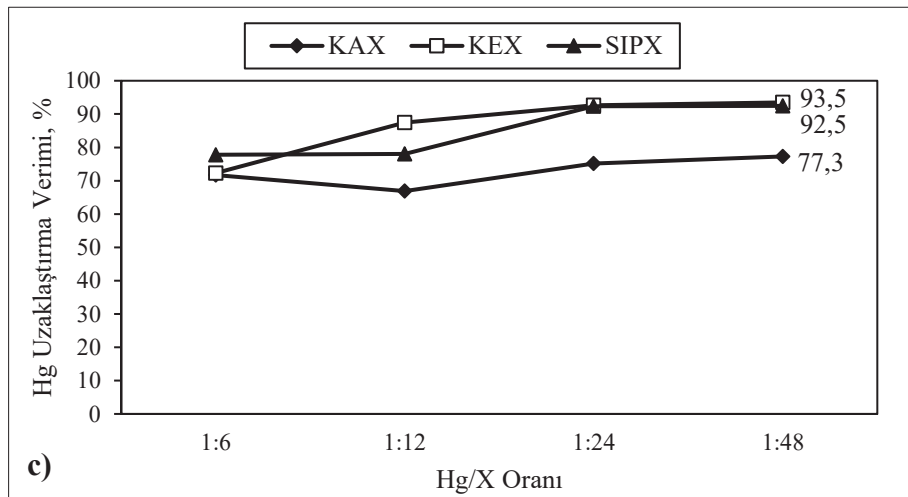
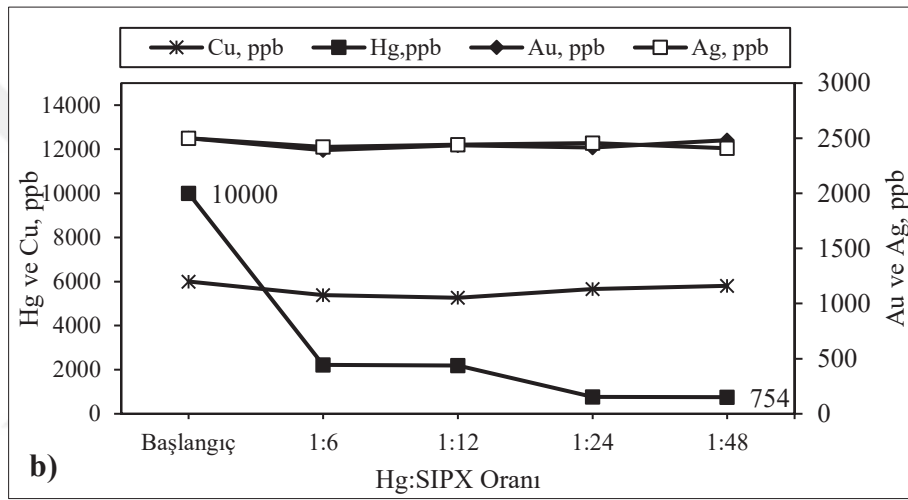
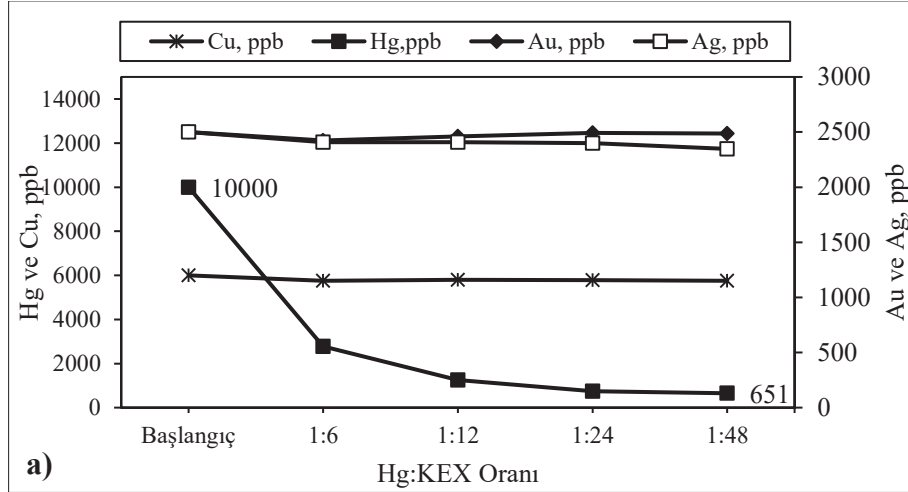
6000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası Hg:KEX ve Hg:SIPX oranının etkisi araştırıldığında; Hg:X oranı arttıkça Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı fakat Hg uzaklaştırma veriminin arttığı belirlenmiştir. Başlangıç Hg konsantrasyonu KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %93,5 verimle 651 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %92,5 verimle 754 ppb'ye düşürülmüştür. Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında sırasıyla KEX (%93,5; Hg:KAX = 1:48) > SIPX (%92,5; Hg:KAX = 1:48) > KAX (%77,3; Hg:KAX = 1:48)'dir (Şekil 3.40).

12000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası Hg:X oranı arttıkça Au ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı fakat Ag konsantrasyonunda çok az azalma olduğu belirlenmiştir. Başlangıç Hg konsantrasyonu KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %99,8 verimle 22 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %98,7 verimle 131 ppb'ye düşürülmüştür. Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında sırasıyla KEX (%99,8, Hg:KAX = 1:48) > SIPX (%98,7, Hg:KAX = 1:48) > KAX (%79,8, Hg:KAX = 1:48)'dir (Şekil 3.41).

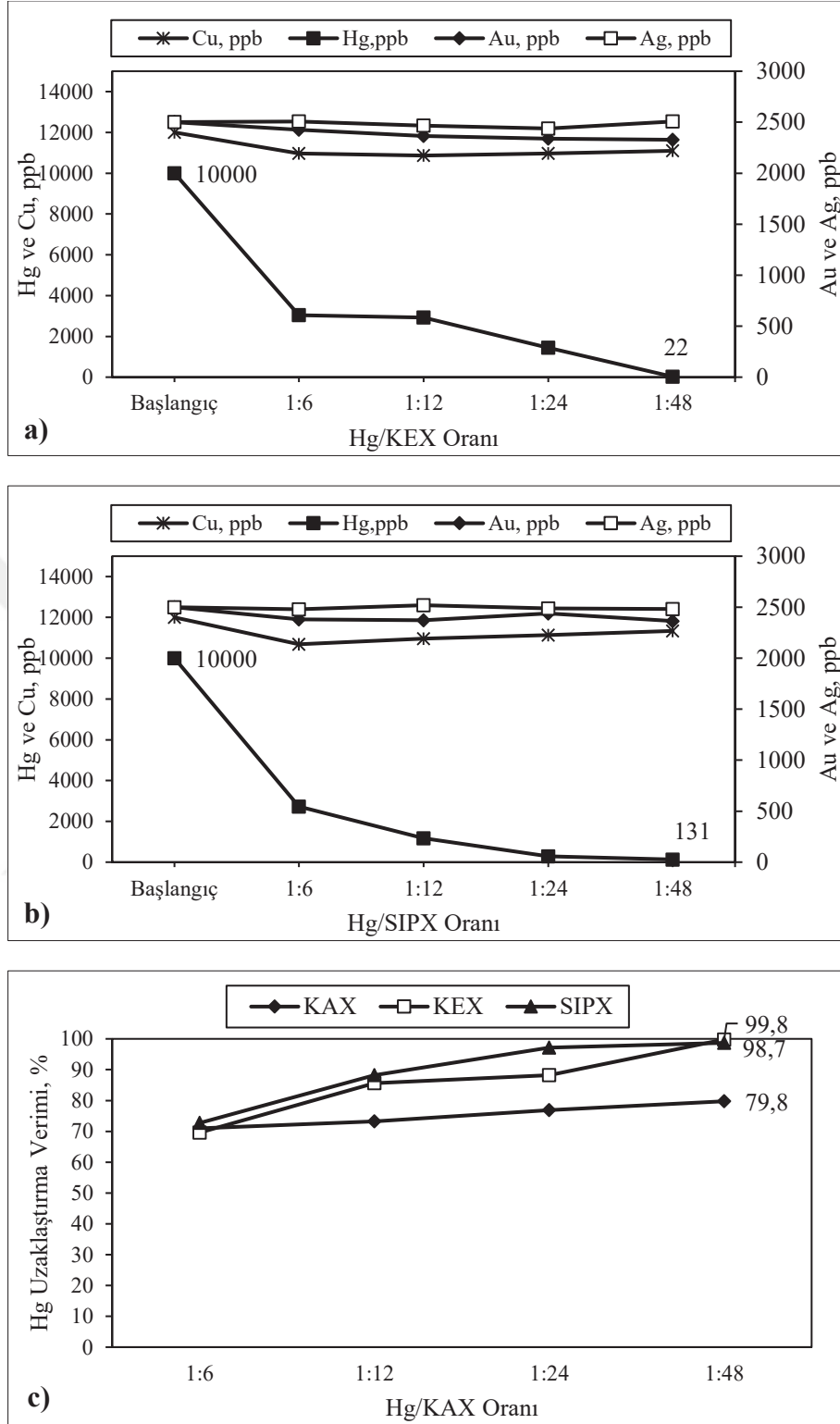
24000 ppb Cu(II) bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası Hg:X oranı arttıkça Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok değişim olmadığı fakat Hg uzaklaştırma veriminin arttığı belirlenmiştir. Başlangıç Hg konsantrasyonu KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %99,9 verimle 9 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %98,7 verimle 132 ppb'ye düşürülmüştür. Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında sırasıyla KEX (%99,9, Hg:KAX = 1:48) > SIPX (%98,7, Hg:KAX = 1:48) > KAX (%92,4, Hg:KAX = 1:48)'dir (Şekil 3.42).



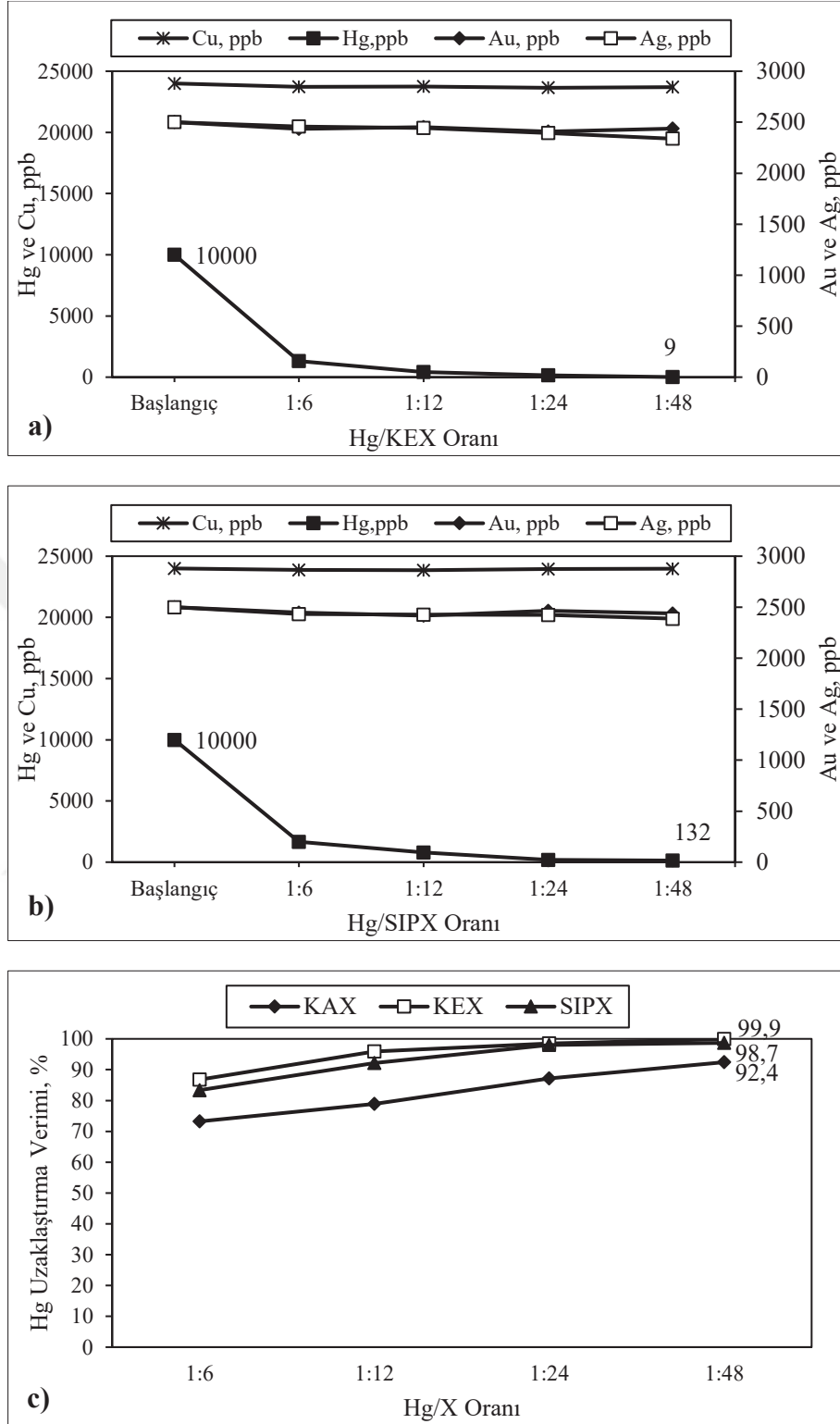
Şekil 3.39. 1000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi



Şekil 3.40. 6000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi



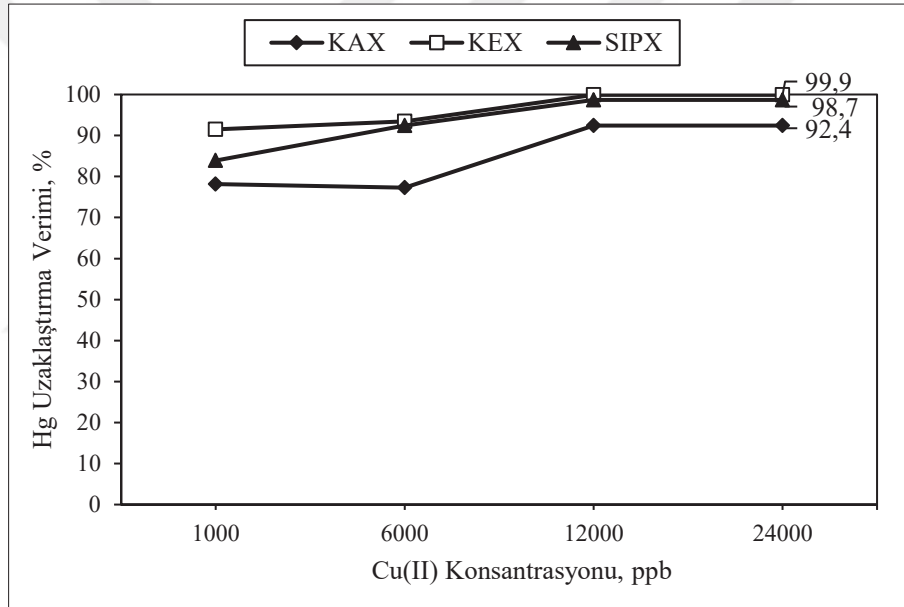
Şekil 3.41. 12000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi



Şekil 3.42. 24000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

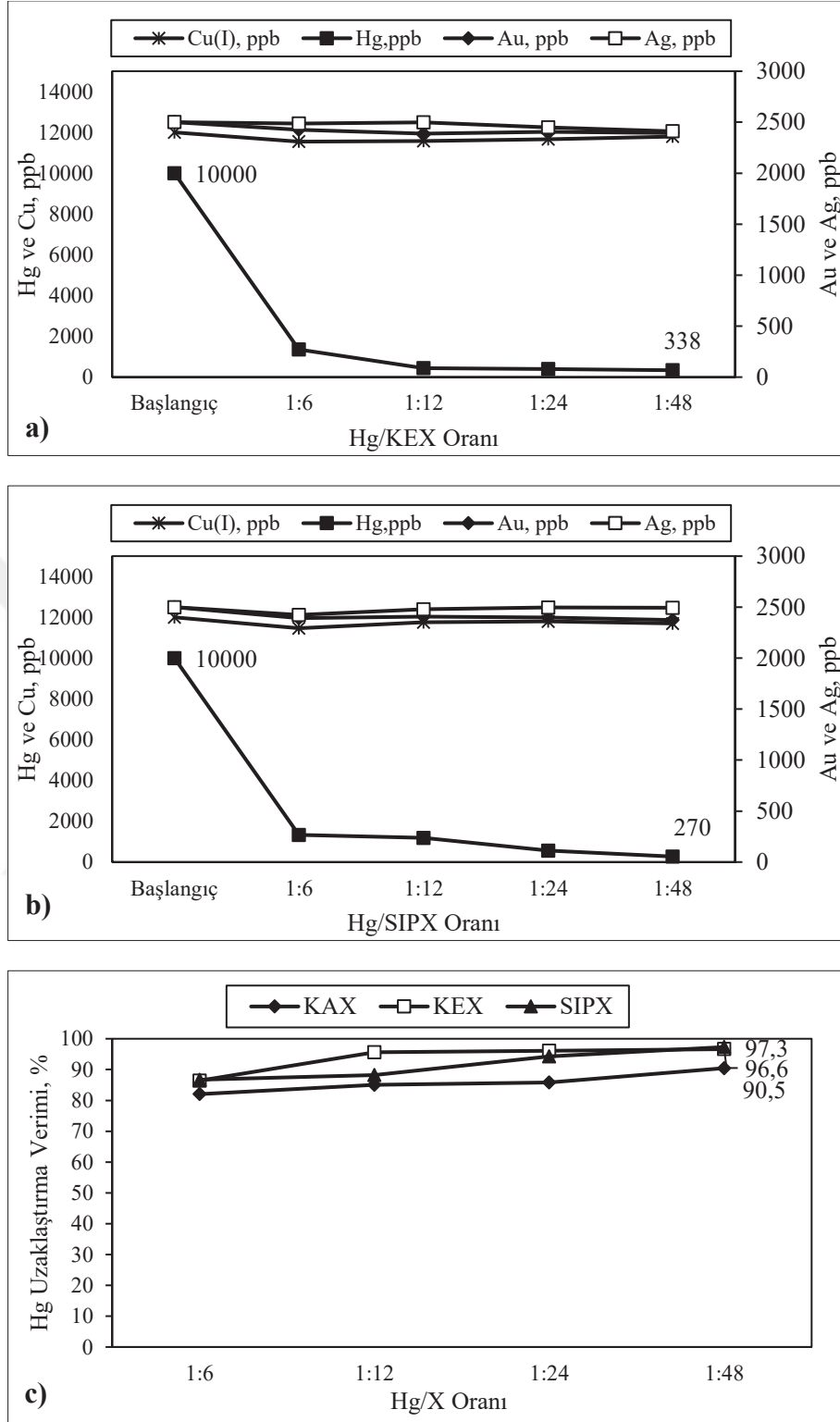
Sonuç olarak; Hg uzaklaştırmada kullanılan ksantatın karbon zincirinin çöktürmede önemli olduğu belirlenmiştir. Ksantatın karbon zinciri uzaması ve kullanılan dozaj miktarının artması etki derecesi azaltmaktadır. Fakat daha kısa karbon zincirli ksantat türünün (örn., KEX) kullanılması ile daha etkin çöktürme işlemi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, Cu(II) konsantrasyonunun artması ise Hg uzaklaştırma verimi üzerinde katalizör etki yarattığı düşünülmektedir. Bu koşullar altında KEX diğer uygulaması yapılan ksantat türlerine nazaran daha etkin bulunmuştur (Şekil 3.43).

Kademeli olarak CaS ile cıva uzaklaştırması üzerine yapılan çalışmada da Cu ilevaseinin Ag kayıplarını azaltarak Hg uzaklaştırma verimi arttırdığı belirtilmektedir (Simpson vd., 1986).



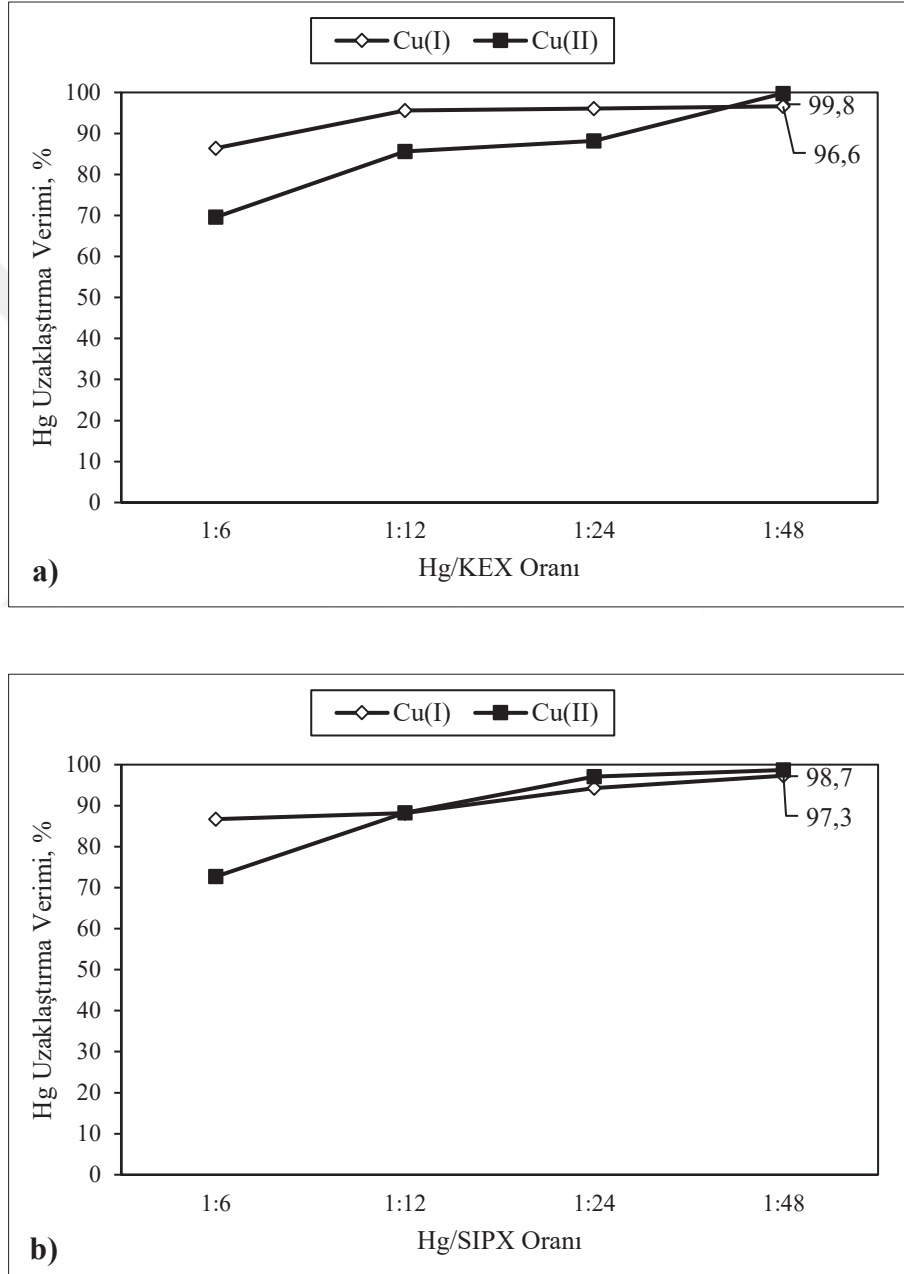
Şekil 3.43. Hg:X oranının 1:48 olduğu durumda Cu (II) konsantrasyonuna göre ksantat türlerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerine etkisi

Ayrıca Cu(I) ve Cu(II) kullanılması durumunda farklı ksantat türlerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerinde etkisi karşılaştırılmıştır. 12000 ppb Cu(I) bulunan siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası, başlangıç Hg konsantrasyonu KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %96,6 verimle 338 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranı 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %97,3 verimle 270 ppb'ye düşürülmüştür. Hg:X oranı arttıkça Au ve Ag konsantrasyonlarında çok değişim olmazken Cu(I) konsantrasyonunda çok az azalma olduğu; fakat Hg uzaklaştırma veriminin arttığı belirlenmiştir (Şekil 3.44).



Şekil 3.44. 12000 ppb Cu(I), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası a) Hg:KEX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:SIPX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri c) Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında sırasıyla SIPX (%97,3, Hg:KAX= 1:48) > KEX (%96,6, Hg:KAX= 1:48) > KAX (%90,5, Hg:KAX= 1:48)'tir. Fakat düşük Hg:X (1:12) oranında KEX kullanımı diğer ksantat türlerine nazaran daha başarılı olmakta ve %95,8 verimle dahi Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 442 ppb'ye düşürülebilmektedir (Şekil 3.44).

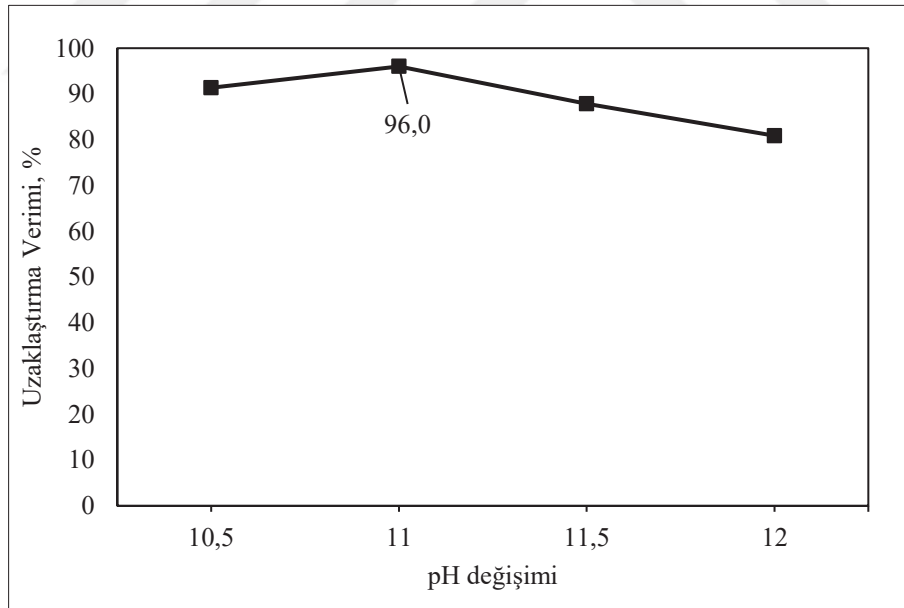


Şekil 3.45. 12000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au, 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımı ile Cu(I) ve Cu(II) türlerine göre Hg uzaklaştırma verimi a) Hg:KEX dozajına göre b) Hg:SIPX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

Cu(I) iyonunun varlığında Hg uzaklaştırma verimi Cu (II) iyonunun varlığına nazaran KAX (Şekil 3.38c), KEX ve SIPX kullanım koşullarında dahi daha yüksektir. Fakat SIPX kullanımı durumunda Hg:SIPX oranı 1:12 ve üzeri olduğu durumda Cu (I) ve Cu (II) varlığında Hg uzaklaştırma verimi hemen hemen aynıdır. Bu durum SIPX'in Cu türlerinden etkilenmediği görülmüştür (Şekil 3.45).

3.2.2.6. pH Etkisi

pH=10,5 altında siyanür buharlaşması ve zehirli olan HCN buharının meydana gelmesinden dolayı iş güvenliği açısından bu çalışmada pH minimum 10,5 olarak çalışılmıştır. 6000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag çözeltilerine Hg:KAX=1:6 olması durumunda oranının başlangıç pH'ının 10,5, 11, 11,5 ve 12 olması durumunda Hg uzaklaştırma verimlerine bakıldığında en iyi uzaklaştırmanın pH=11'de olduğu tespit edilmiştir. pH'ın artması verimi düşürmektedir fakat düşük (pH=10,5) pH'ta dahi %90 uzaklaştırma sağlanabilmektedir (Şekil 3.46).



Şekil 3.46. 6000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag çözeltilerine Hg:KAX 1:6 olması durumunda pH'ın Hg uzaklaştırma verimine etkisi

10 ppm Hg ve eşit molarlarda TMT(trimerkapto-s-triazin) kullanımı ile yapılan Hg uzaklaştırma testlerinde 0,2 µm filtrasyon yapılmıştır ve en iyi sonucun pH 12'de elde

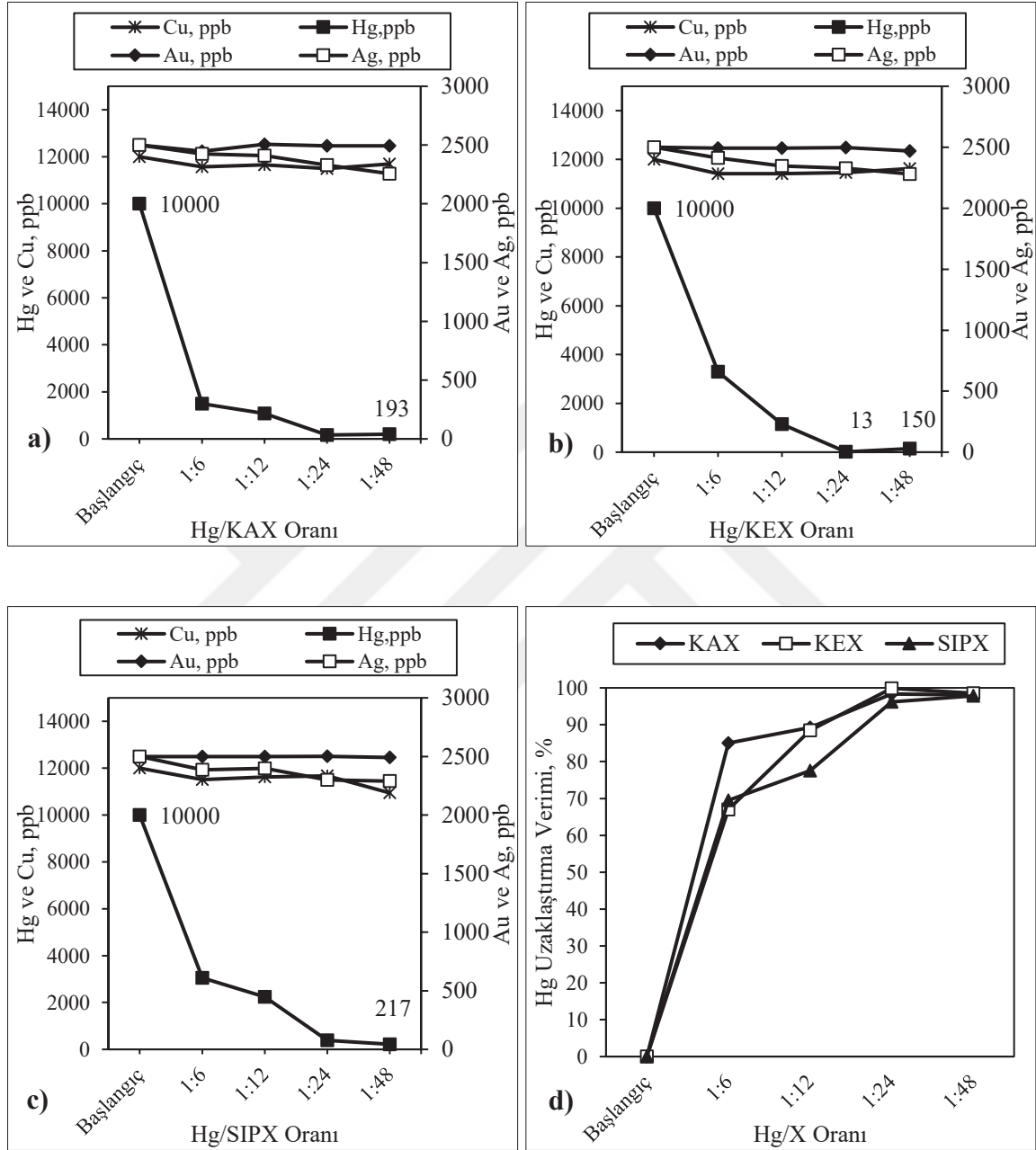
edildiği, yaklaşık %98 verimle uzaklaştırma sağlandığı belirtilmektedir. Fakat düşük pH'larda uzaklaştırma verimlerinin düşük olduğu (%25, pH=11), hatta pH=10 olması durumunda uzaklaştırmanın gerçekleştirilemediği belirtilmektedir (Solujic vd., 1996). Ayrıca Na₂S ve KDDC'nin kullanıldığı çalışmada pH 8 ila 10,5 arasında çalışma yapılmıştır ve pH artıkça Hg uzaklaştırma veriminin arttığı belirtilmiştir (Misra vd., 1998b).

3.2.2.7. Siyanür Konsantrasyonu Etkisi

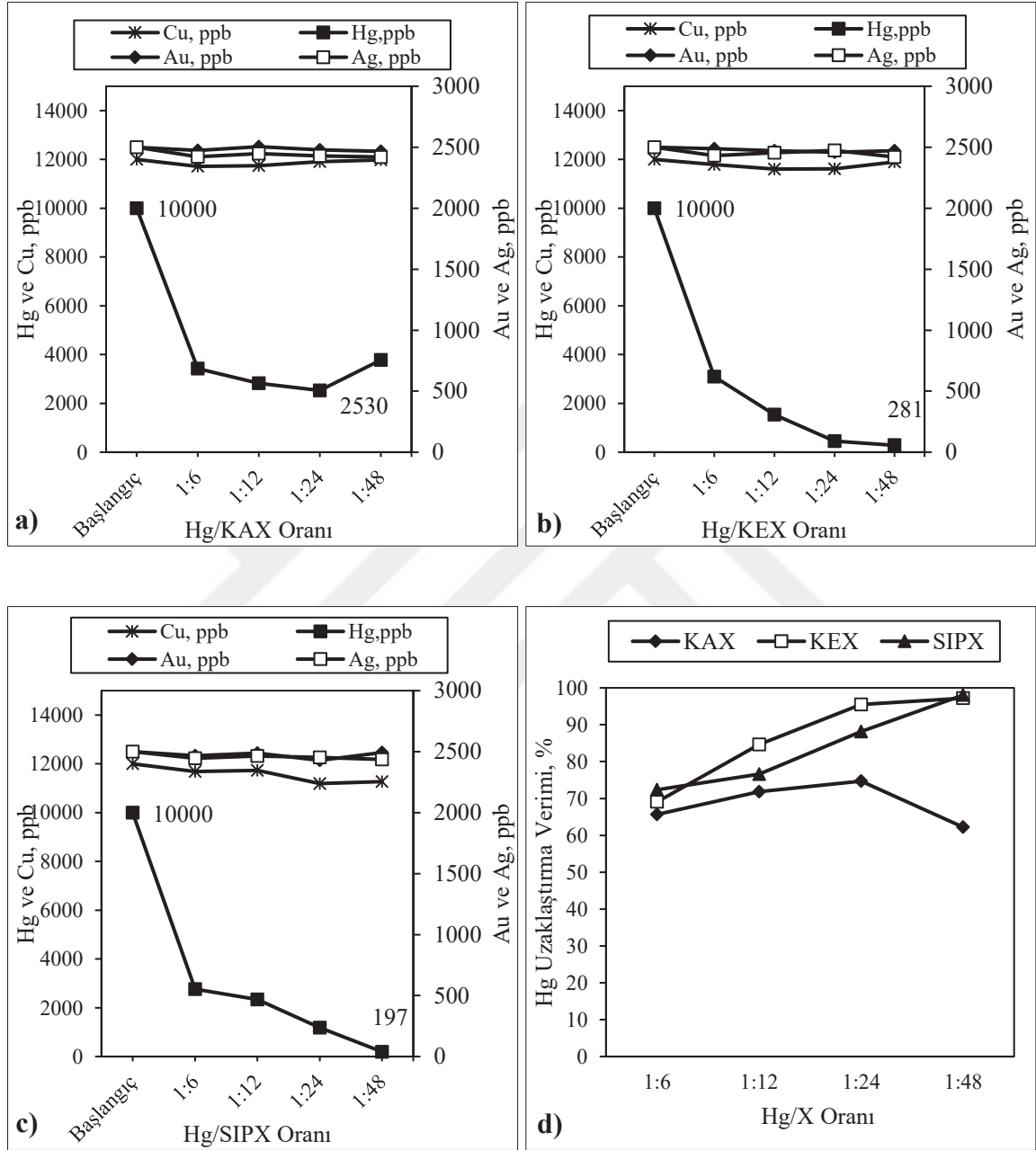
Sandber v.d. (1984) tarafından yapılan çalışmada, sodyum sülfür çökeltileri ve siyanürlü liç bulamaçlarından sodyum sülfür ile cıva uzaklaştırmasında NaCN konsantrasyonunun artması ile Na₂S'in yeniden çözünmesinin artmasına neden olmaktadır. Aynı durum CaS kullanımında da gerçekleşmektedir. TMT kullanılarak siyanür konsantrasyonunun Hg uzaklaştırma verimine etkisinin incelendiği başka bir çalışmada, CN-konsantrasyonunun artmasının Hg uzaklaştırma verimi düşürdüğü tespit edilmiştir (Solujic vd., 1996).

12000 ppb Cu(II) konsantrasyonunda, farklı siyanür (0,75 g/L NaCN, 1,5 g/L NaCN, 3g/L NaCN) konsantrasyonuna sahip liç çözeltilisine çöktürme işlemi sonrası Hg, Cu(II), Au ve Ag konsantrasyonuna Hg:KAX, Hg:KEX ve Hg:SIPX oranının etkisi araştırılmıştır. Aynı konsantrasyona sahip ve 1,5 g/L NaCN çözeltisi ile yapılan çalışmalara ait sonuçlar Şekil 3.34 ve Şekil 3.41 'ta verilmiştir.

0,75 g/L NaCN konsantrasyonuna sahip liç çözeltilisine uygulanan çöktürme deneyleri sonucunda Hg:X oranı artıkça Hg uzaklaştırma veriminin arttığı, Ag ve Cu konsantrasyonlarında çok az azalma belirlenirken, Au konsantrasyonunda çok fazla değişim olmadığı belirlenmiştir. Başlangıç Hg konsantrasyonu, KAX kullanılması durumunda Hg:KAX oranının 1:24 ve 1:48 olduğunda 10000 ppb'den sırasıyla %98,3 verimle 166 ppb'ye ve %98,1 verimle 193 ppb'ye düşürülmüştür. KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:24 ve 1:48 olduğunda 10000 ppb'den sırasıyla %99,9 verimle 13 ppb'ye ve %98,5 verimle 150 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %97,8 verimle 217 ppb'ye düşürülmüştür. KAX ve KEX kullanımında Hg:X oranının 1:48 olması durumunda Hg uzaklaştırma veriminde çok az da olsa azalma meydana geldiği tespit edilmiştir. Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında KEX ile daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 3.47).



Şekil 3.47. 0,75 g/L NaCN konsantrasyonlu Cu, Hg, Au ve Ag içeren çözeltiye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımı durumunda Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim ve Hg uzaklaştırma verimi a) Hg:KAX dozajına göre b) Hg:KEX dozajına göre c) Hg:SIPX dozajına göre d) KAX, KEX ve SIPX ile Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi



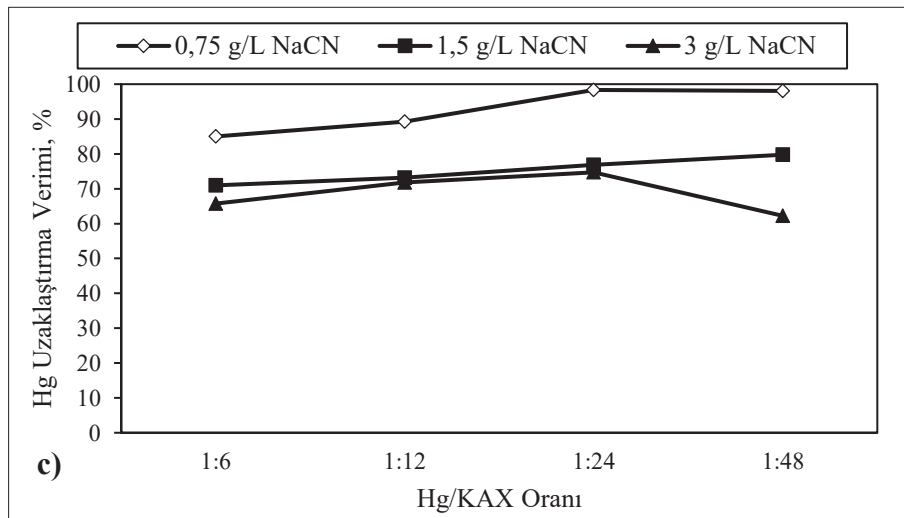
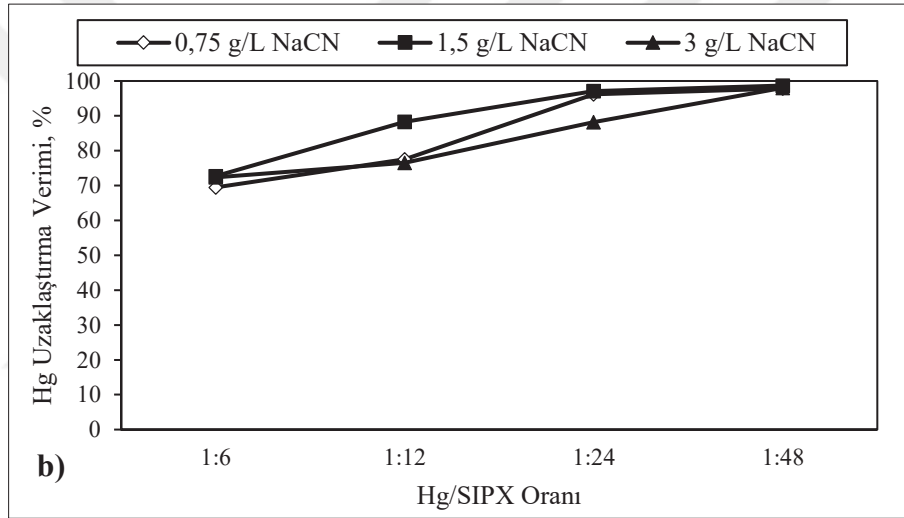
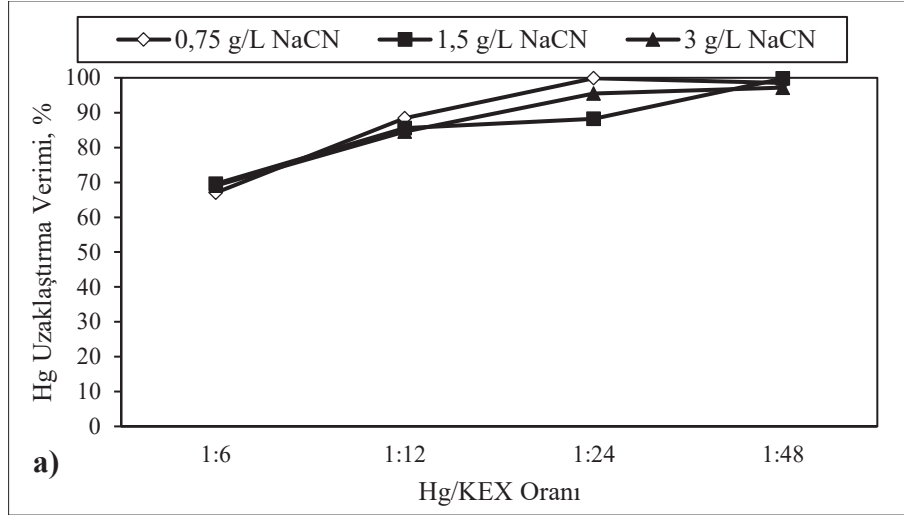
Şekil 3.48. 3 g/L NaCN konsantrasyonlu Cu, Hg, Au ve Ag içeren çözeltiye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımı durumunda Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim ve Hg uzaklaştırma verimi a) Hg:KAX dozajına göre b) Hg:KEX dozajına göre c) Hg:SIPX dozajına göre d) KAX, KEX ve SIPX ile Hg:X dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

3 g/L NaCN konsantrasyonuna sahip liç çözeltilisine uygulanan çöktürme deneyleri sonucunda Hg:X oranı arttıkça Hg uzaklaştırma veriminin arttığı, Cu konsantrasyonlarında çok az azalma belirlenirken, Au ve Ag konsantrasyonunda çok fazla değişim olmadığı belirlenmiştir. Başlangıç Hg konsantrasyonu, KAX kullanılması durumunda Hg:KAX oranının 1:24 olduğunda 10000 ppb'den %74,7 verimle 2530 ppb'ye düşürülmüştür. KEX kullanılması durumunda Hg:KEX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %97,2 verimle 281 ppb'ye düşürülmüştür. SIPX kullanılması durumunda ise Hg:SIPX oranının 1:48 olduğunda 10000 ppb'den %98,0 verimle 197 ppb'ye düşürülmüştür. KAX kullanılması durumunda Hg:KAX oranının 1:48 olması durumunda Hg verimi %62,2'e düşmüştür. Ksantat türleri Hg uzaklaştırma verimi açısından kıyaslandığında SIPX ile daha olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Fakat düşük Hg:X (1:12 ve 1:24) konsantrasyonlardaki verimler kıyaslandığında KEX kullanımını durumunda daha verimli sonuçlar alınmıştır (Şekil 3.48).

Siyanür konsantrasyonlarına göre ksantat türlerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerinde etkileri incelendiğinde (Şekil 3.49);

- ➔ Kısa karbon zincirine sahip KEX kullanımı durumunda Hg:KEX oranının artmasıyla verim artmaktadır ve deneylerde uygulanan NaCN konsantrasyonları (0,75 g/L, 1,5 g/L ve 3 g/L NaCN) için Hg:KEX oranının 1:48 olması durumunda tüm NaCN konsantrasyonları için >%97 verimle Hg uzaklaştırılması sağlanmıştır.
- ➔ SIPX kullanımı durumunda ise düşük Hg:SIPX dozajlamalarında en iyi verim 1,5 g/L NaCN konsantrasyonunda elde edilmesine rağmen Hg:SIPX oranın 1:48 olması durumunda tüm NaCN konsantrasyonları için >%98 verimle Hg uzaklaştırılması sağlanmıştır.
- ➔ Uzun karbon zincirine sahip KAX kullanılması durumunda ise düşük siyanür konsantrasyonunda (0,75 g/L NaCN) daha iyi Hg uzaklaştırma verimleri elde edilirken, siyanür konsantrasyonunun artmasıyla verim düşmektedir.

Na₂S ile yapılan çalışmada belirtilenin aksine; tekrar çözünmenin gerçekleşmediği görülmüştür. Bu durumda organik çöktürücü olan ksantatlar ile oluşan Hg-X çökeleğinin kararlı olduğu ve tekrar çözünmediğini ortaya koymuştur. Ksantat türlerinin, farklı siyanür konsantrasyonlarında da Hg uzaklaştırma veriminde etkili olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 3.49. Hg:X dozajlamasında göre farklı siyanür konsantrasyonlarında ksantat türleri ile Hg uzaklaştırma verimi a) KEX b) SIPX c) KAX

3.2.2.8. Sıcaklığın Etkisi

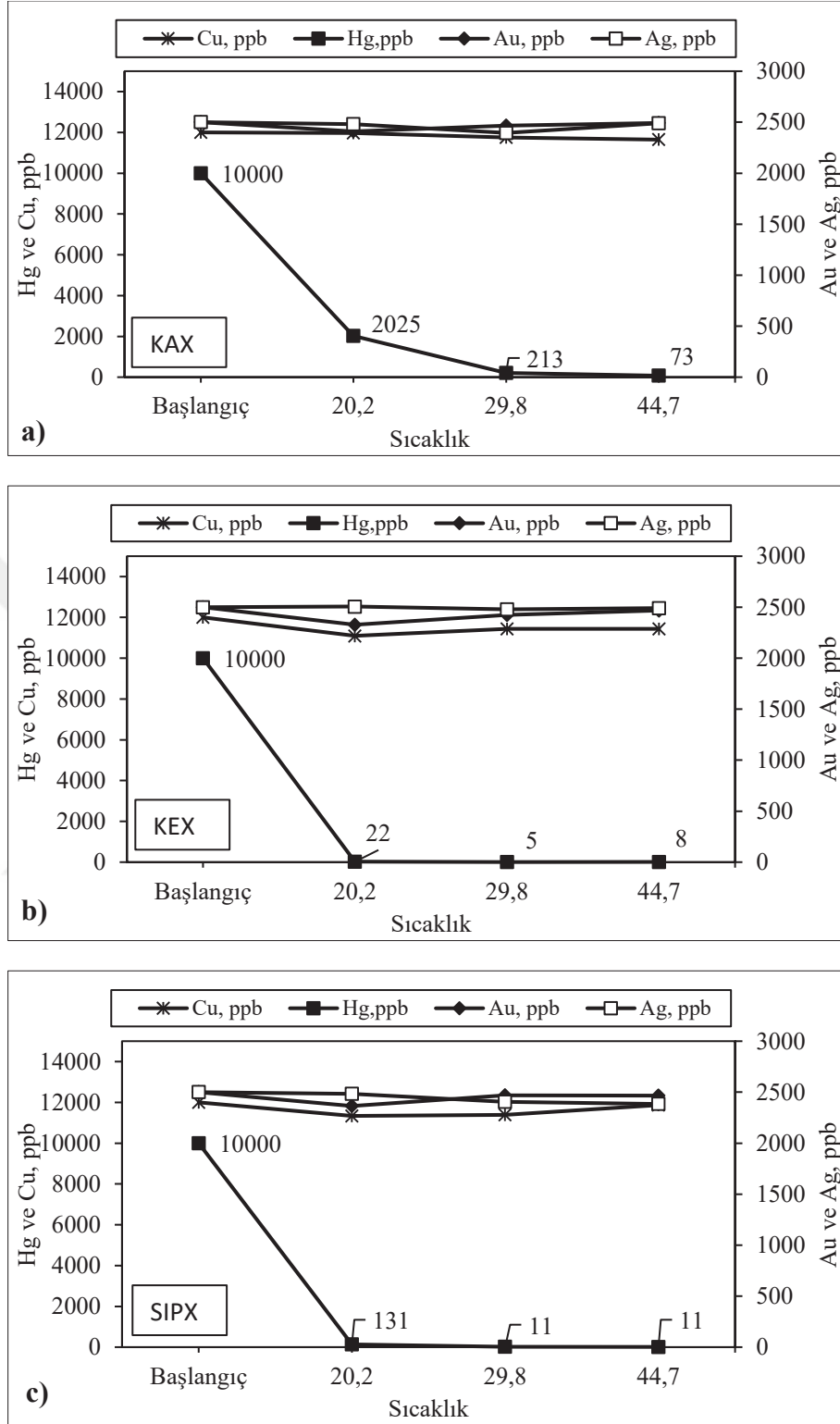
Shen vd. (2016) tarafından yapılan çalışmada, SIPX kullanılmıştır ve sıcaklık arttıkça (20°C, 50°C, 70°C) ksantat bozulma ürünü olan CS₂ oluşunun arttığı belirtilmiştir. Sıcaklığın artmasıyla bozulma oluşuyorsa çöktürme işleminde de bozulmanın Hg uzaklaştırma verimini olumsuz etkileyeceği düşünülmüştür. Bu nedenle Hg uzaklaştırma verimi üzerinde sıcaklığın etkili olup olmadığı araştırılmıştır.

20,2°C, 29,8°C ve 44,7°C’de farklı ksantat türleri için Hg:X dozajının 1:48 olması durumunda sıcaklıkla Hg uzaklaştırma verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde (Şekil 3.50, Şekil 3.51);

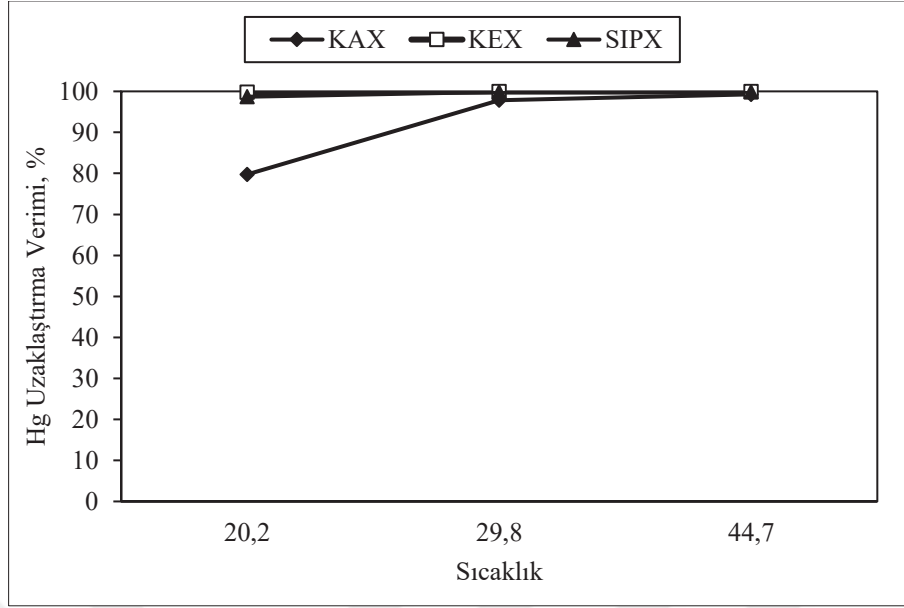
- KAX ile yapılan çöktürme testleri sonucunda Hg konsantrasyonları 10000 ppb’den sırasıyla %79,8 verimle 2025 ppb’ye, %97,9 verimle 213 ppb’ye ve %99,3 verimle 73 ppb’ye düşürülmüştür.
- KEX kullanılması sonucunda sıcaklığın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmış olup Hg konsantrasyonları 10000 ppb’den sırasıyla %99,8 verimle 22 ppb’ye, %99,9 verimle 5 ppb’ye ve %99,9 verimle 8 ppb’ye düşürülmüştür.
- SIPX kullanılmasında ise Hg konsantrasyonları 10000 ppb’den sırasıyla %98,7 verimle 131 ppb’ye, %99,9 verimle 11 ppb’ye ve %99,9 verimle 11 ppb’ye düşürülmüştür.

Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarına bakıldığında; Au ve Ag kayıpları çok az olup sıcaklığın artmasıyla kayıp yok denecek kadar az olmakta, fakat Cu kayıpları az da olsa deneylerde kullanılan tüm ksantat türleri için meydana gelmektedir.

Genel olarak sıcaklığın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmıştır. KEX ve SIPX kullanımında düşük sıcaklıklarda dahi %98 üzerinde verim elde edilmiştir. En iyi sonuç KEX kullanımında olmuş olup %99 üzerinde verimle Hg uzaklaştırma sağlanabilmiştir.



Şekil 3.50. Farklı sıcaklıklarda Cu(II) (12000 ppb), Hg (10000 ppb), Au (2500 ppb) ve Ag (2500 ppb) içeren çözeltiye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımında Hg:X dozajının 1:48 olması durumunda a) KAX b) KEX c) SIPX kullanımına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişim



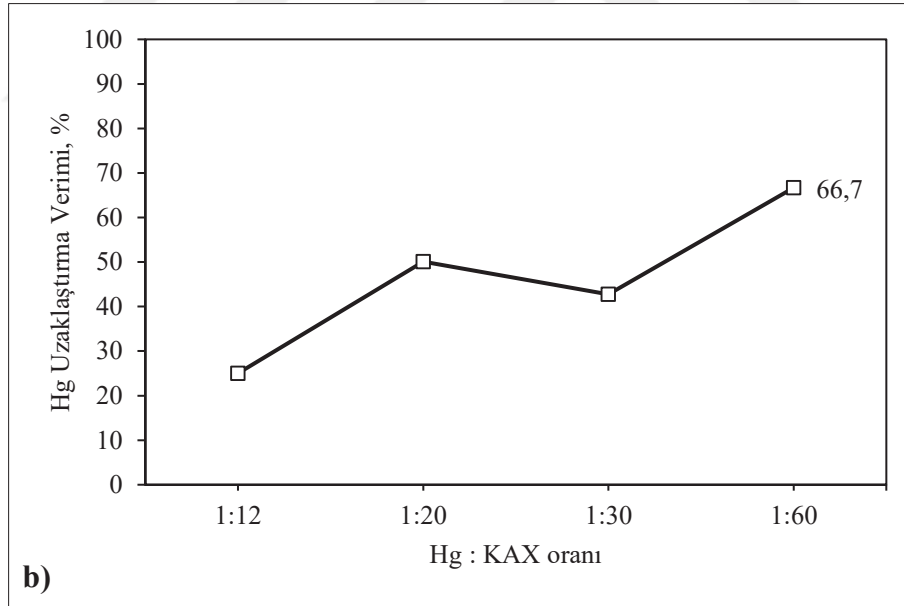
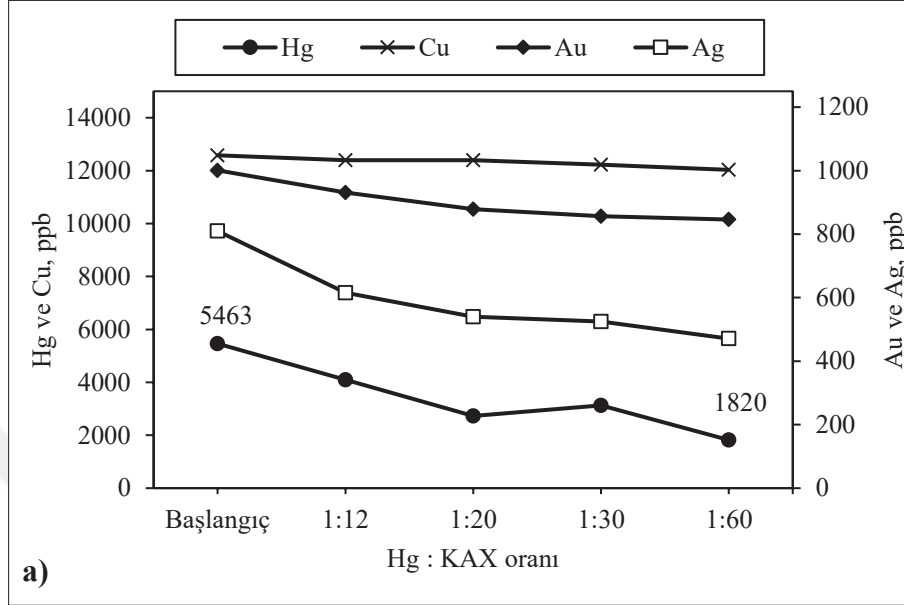
Şekil 3.51. Farklı sıcaklıklarda Cu(II) (12000 ppb), Hg (10000 ppb), Au (2500 ppb) ve Ag (2500 ppb) içeren çözeltiliye uygulanan çöktürme işlemi sonrası farklı ksantat türlerinin kullanımında Hg:X dozajının 1:48 olması durumunda Hg uzaklaştırma verimi

3.3. Gerçek Çözeltiler ile Yapılan Çalışmalar

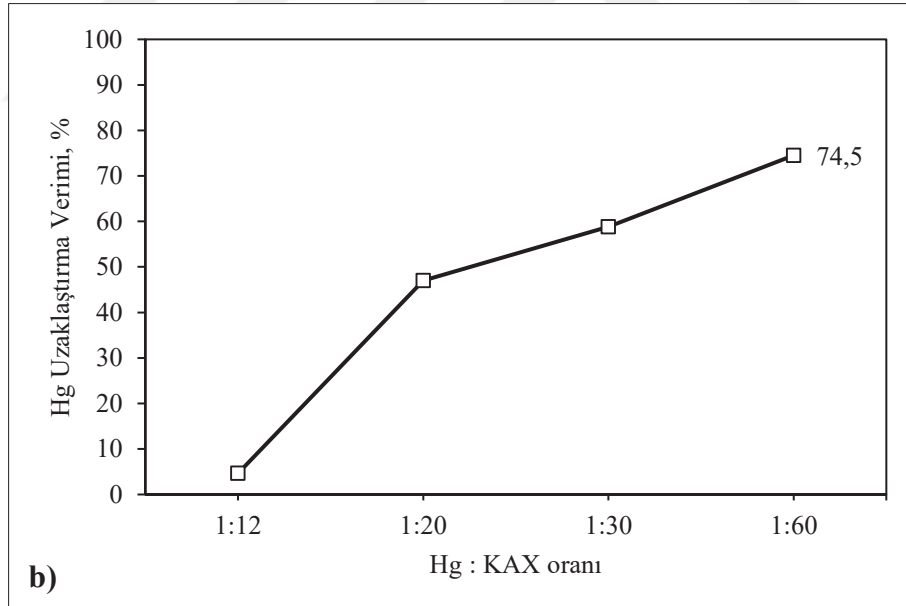
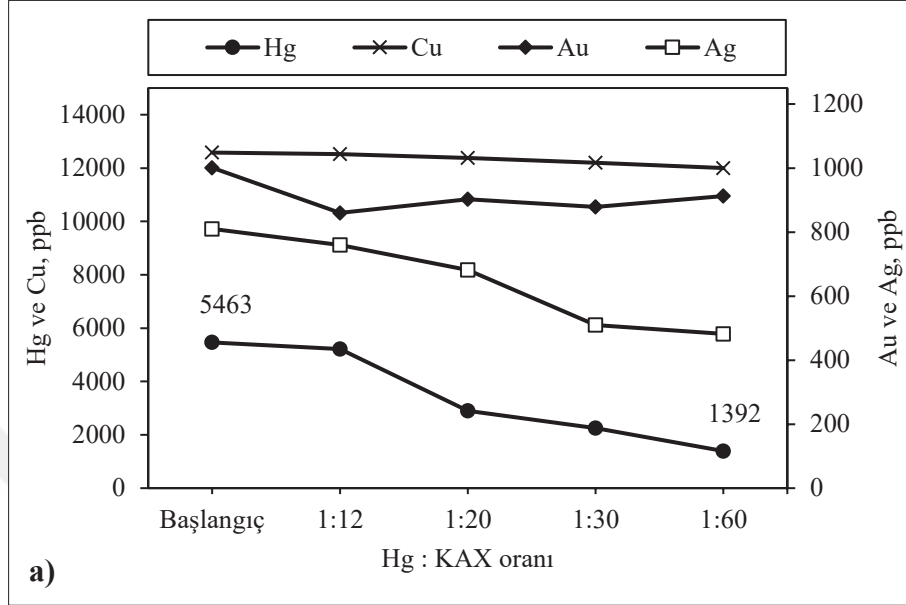
3.3.1. Elde Edilen Yüklü Liç Çözeltilisinden Cıvanın Çöktürme ile Uzaklaştırılması

12580 ppb Cu, 5463 ppb Hg, 794 ppb Au ve 460 ppb Ag (Çözelti-1) içerikli yüklü liç çözeltilisinde uygulanan çöktürme işlemi sonucunda elde edilen sonuçlara bakıldığında; dozajın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmakta ve Hg:KAX oranı 1:60 olduğu durumda, Hg konsantrasyonu 5463 ppb'den 1820 ppb'ye düşürülmüştür ve %66,7 verimle uzaklaştırma 0,45 µm filtre kullanımı ile sağlanmıştır (Şekil 3.52). Şekil 3.52 - Şekil 3.56 arasındaki değerlendirmeler Çözelti-1 ile yapılmıştır.

Çöktürme sonucunda filtrasyon etkisi de incelmek için 0,22 µm filtre kullanımı sonucu elde edilen sonuçlara bakıldığında; dozajın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmakta ve Hg:KAX oranı 1:60 olduğu durumda, Hg konsantrasyonu 5463 ppb'den 1392 ppb'ye düşürülerek %74,5 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır (Şekil 3.53).



Şekil 3.52. 12580 ppb Cu, 5463 ppb Hg, 794 ppb Au, 460 ppb Ag siyanürlü (1,5 g/L, pH=11) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), 0,45 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi (pH=11)



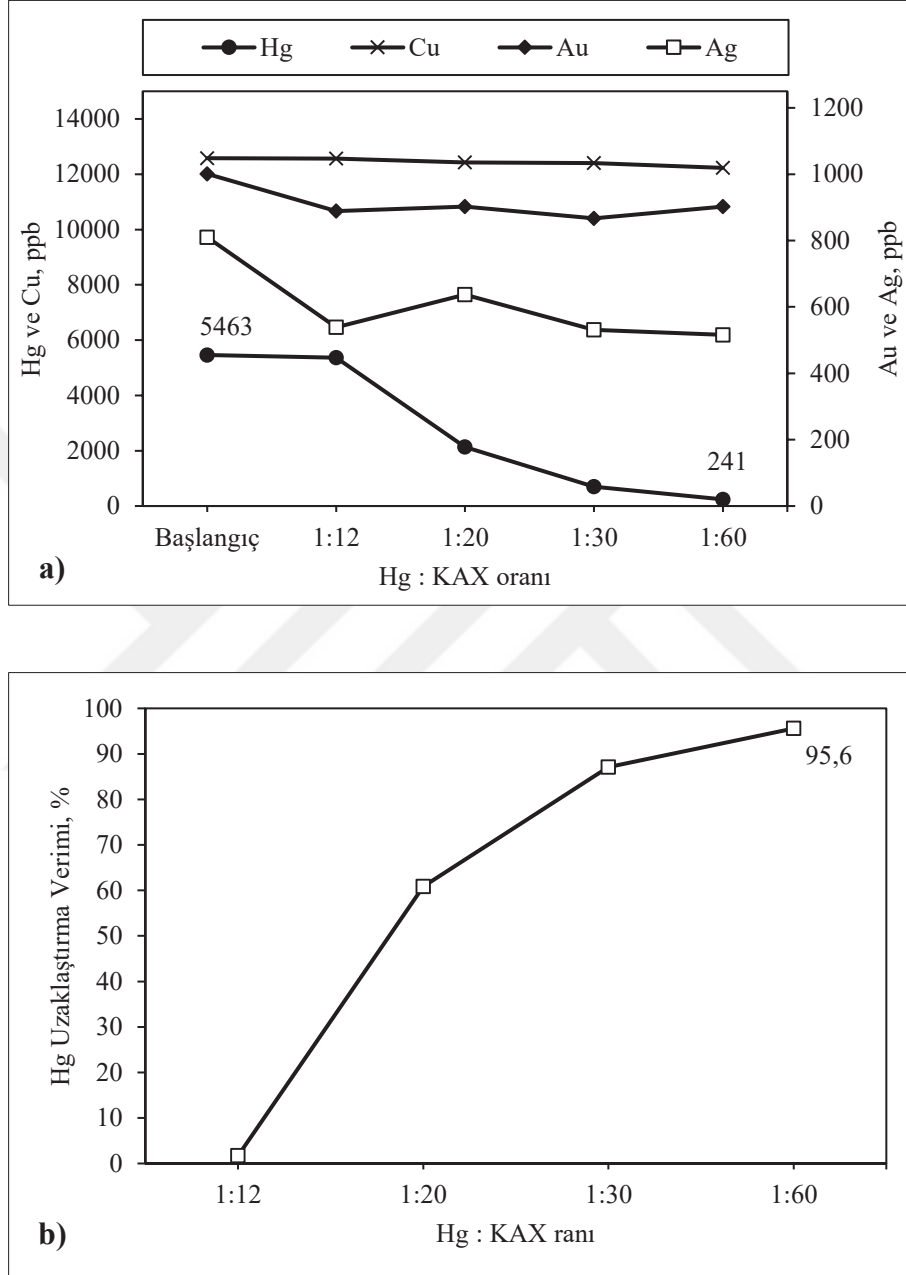
Şekil 3.53. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), 0,22 μ m filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

Sadece KAX kullanımı ile Hg uzaklaştırma çalışmalarında filtrasyonun Hg uzaklaştırmaya olumlu etkisi olurken, Cu, Au ve Ag konsantrasyonlarındaki değişime bakıldığında; Cu konsantrasyonunda değişiklik olmazken Au ve Ag konsantrasyonunda az oranda azalma olduğu belirlenmiştir. Fakat Au ve Ag konsantrasyonları düşük olduğu için bu azalmanın analiz ölçümleri esnasında sapmalardan da kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

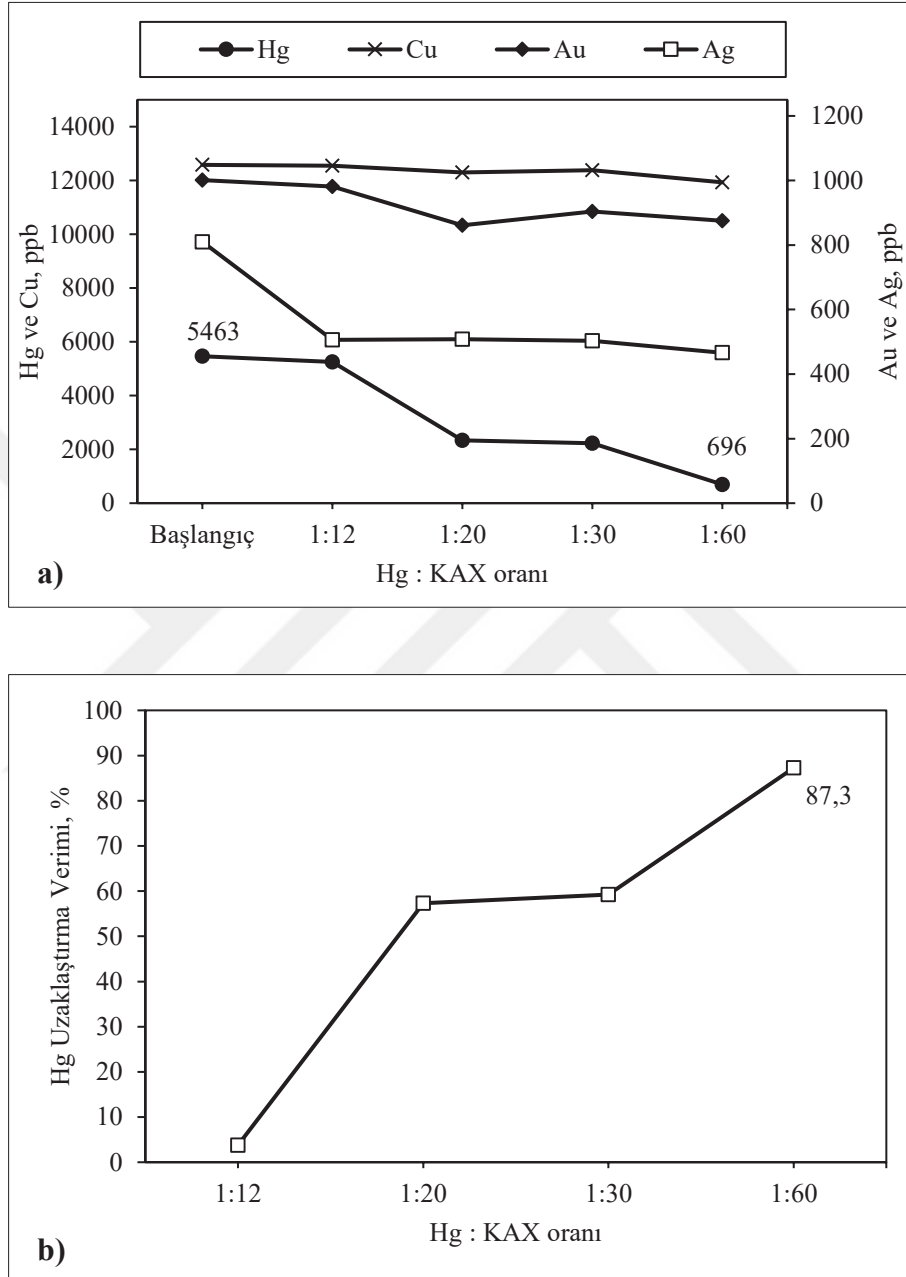
Çöktürme işlemi sonrasında koagülasyon ve flokülasyon işlemleri sonrasında 0,45 µm filtre kullanımı ile Hg uzaklaştırma işlemi sonucu elde edilen sonuçlara bakıldığında; dozajın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmakta ve Hg:KAX oranı 1:60 olduğu durumda, Hg konsantrasyonu 5463 ppb'den 241 ppb'ye düşürülerek %95,6 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır (Şekil 3.54).

Çöktürme işlemi sonrasında koagülasyon ve flokülasyon işlemleri sonrasında filtrasyonun etkisini belirlemek ve oluşan partiküllerin boyut aralıklarını da belirlemek için 11 µm filtre kullanımı ile Hg uzaklaştırma işlemi sonucu elde edilen sonuçlara bakıldığında; dozajın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmakta ve Hg:KAX oranı 1:60 olduğu durumda, Hg konsantrasyonu 5463 ppb'den 696 ppb'ye düşürülerek %87,3 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır (Şekil 3.55).

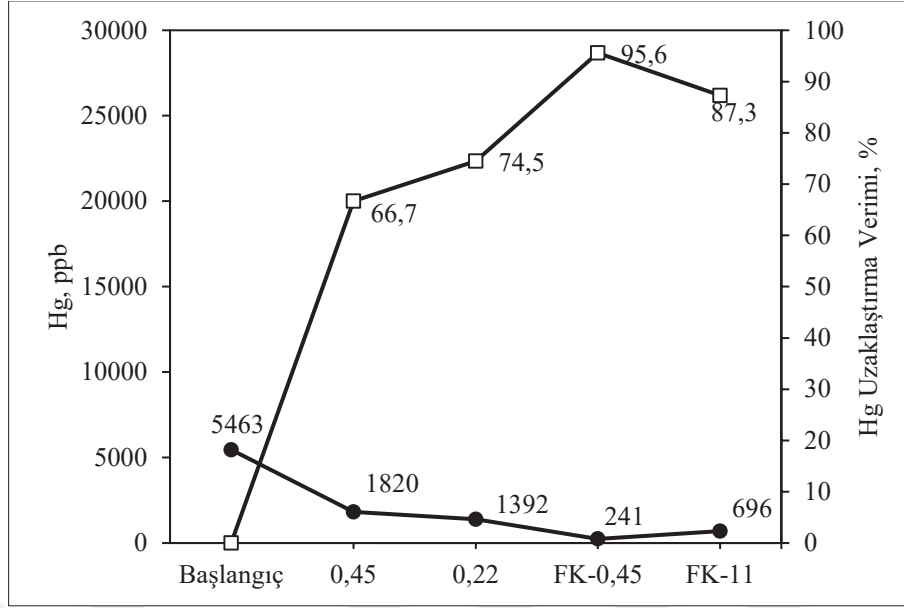
Sonuç olarak, Hg:KAX dozajının artması Hg uzaklaştırma verimi arttırmakta, Cu konsantrasyonunda değişiklik olmazken Au ve Ag konsantrasyonunda az oranda azalma olduğu, çöktürme sonrasında uygulanan koagülasyon ve flokülasyonun Hg uzaklaştırma verimi arttırdığı, çöktürme sonrası filtrasyonun etkili olduğu belirlenmiştir. En iyi uzaklaştırma çöktürme, koagülasyon, flokülasyon sonrası 0,45 µm filtreleme ile Hg konsantrasyonu 5463 ppb'den 241 ppb'ye düşürülerek %95,6 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır (Şekil 3.56).



Şekil 3.54. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltilisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), Koagülasyon (FeCl₃, 200 dev/dk, 10 dk), Flokülasyon (Superfloc A130, 100 dev/dk, 10 dk), 0,45 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi



Şekil 3.55. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi (KAX, 200 dev/dk, 30dk), Koagülasyon (FeCl₃, 200 dev/dk, 10 dk), Flokülasyon (Superfloc A130, 100 dev/dk, 10 dk), 11 µm filtrasyon sonrası a) Hg:KAX dozajına göre Hg, Cu, Au ve Ag konsantrasyon değişimleri b) Hg:KAX dozajına göre Hg uzaklaştırma verimi

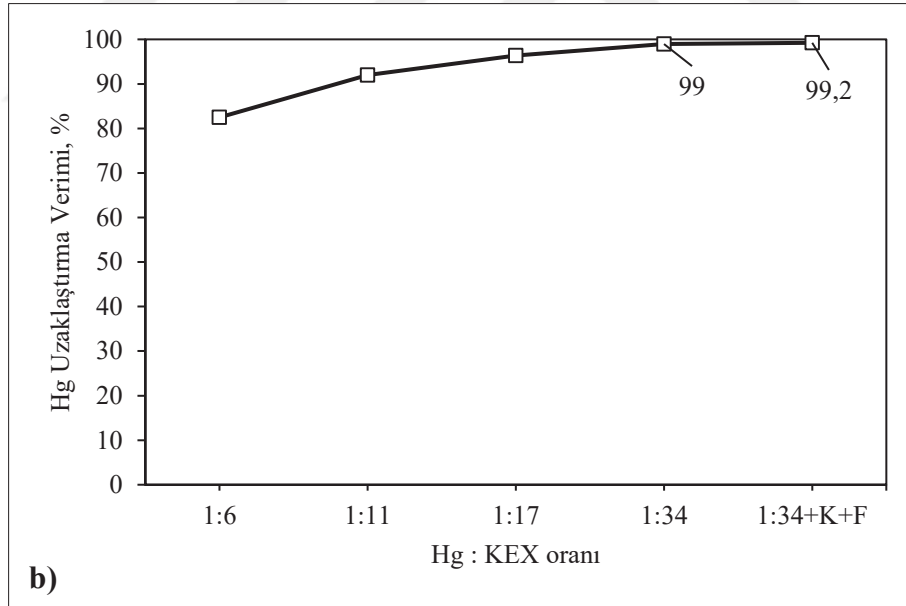
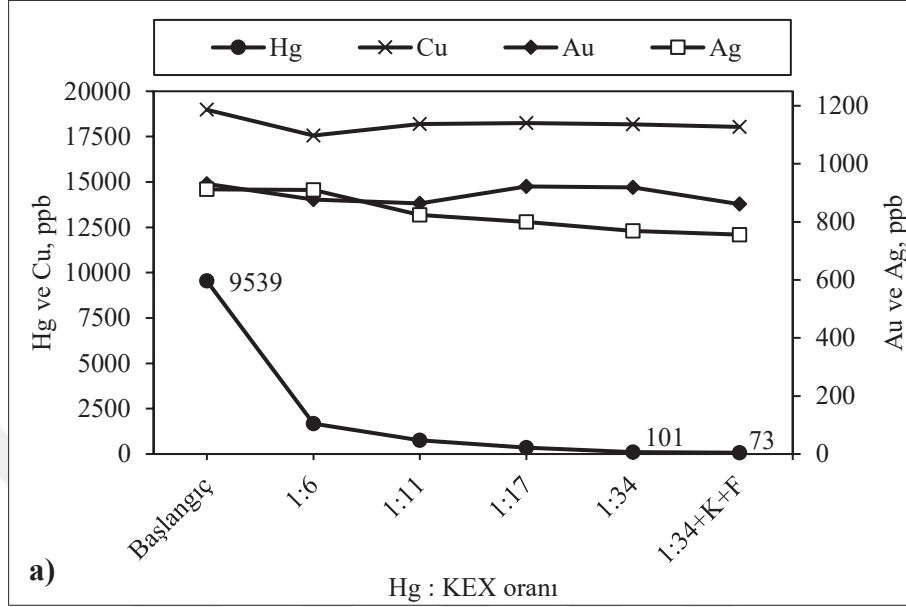


Şekil 3.56. 5463 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine Hg:KAX dozajının 1:60 olması durumunda çöktürme işlemi, 0,45 μm , 0,22 μm filtrasyon ve koagülasyon, flokülasyon sonrası 0,45 μm , 0,22 μm filtrasyon Hg konsantrasyonu değişimi ve Hg uzaklaştırma verimi

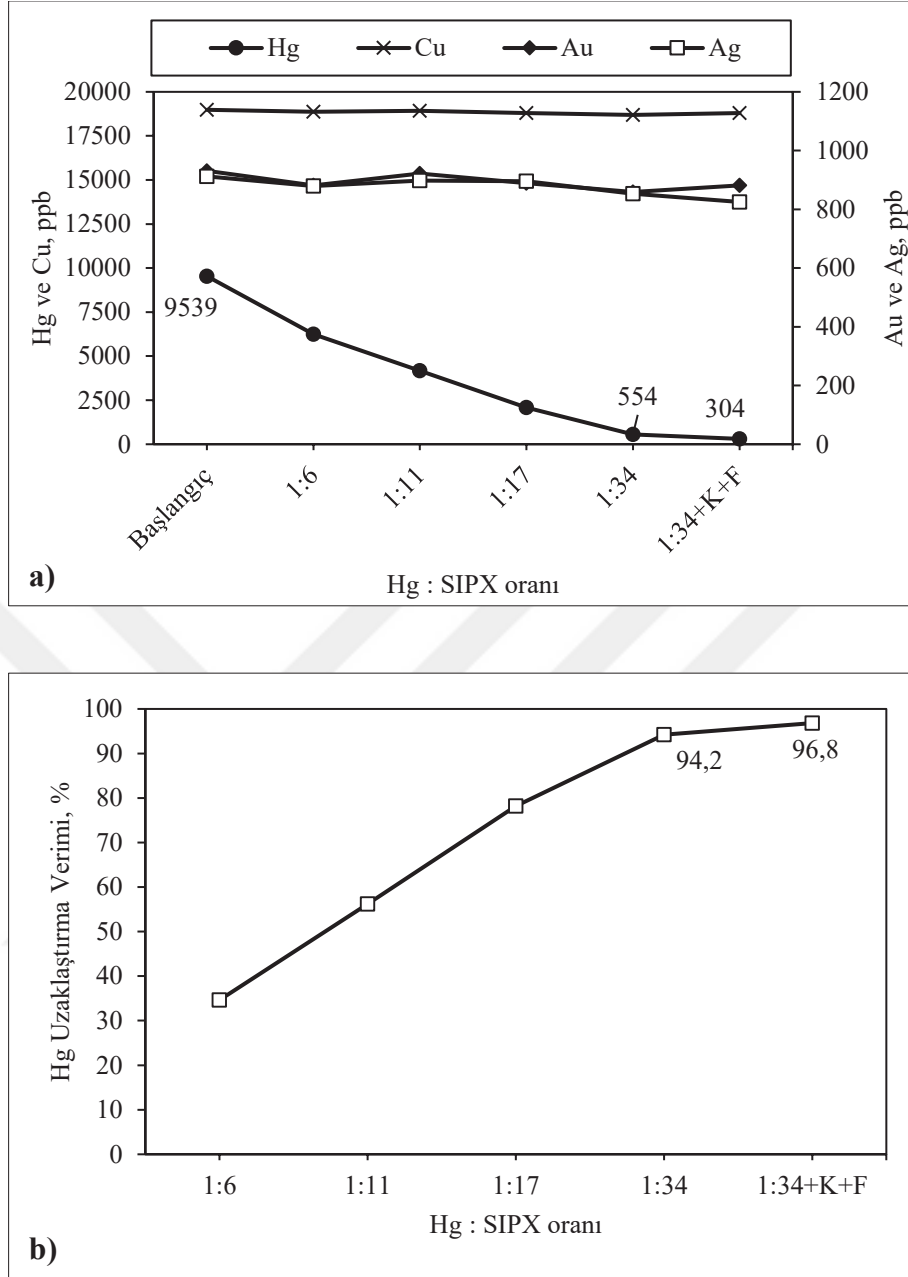
Diğer ksantat türlerinin de etkisini belirlemek için elde edilen 18980 ppb Cu, 9539 ppb Hg, 931 ppb Au ve 912 ppb Ag (Çözelti-2) içerikli yüklü liç çözeltisine çöktürme işlemi çözelti bir için kullanılan (KAX) dozaj miktarı ile aynı miktarda ksantat (KEX, SIPX) kullanılmıştır. Hg:KAX oranı için belirtilen 1:12, 1:20, 1:30 ve 1:60 oranına KEX ve SIPX için Çözelti-2'deki Hg konsantrasyonu fazla olduğundan 1:6, 1:11, 1:17 ve 1:34 oranı karşılık gelmektedir. Bu oranların mol karşılığı ise $1,5 \times 10^{-5}$, $2,7 \times 10^{-5}$, $4,1 \times 10^{-5}$ ve $8,1 \times 10^{-5}$ 'tir.

Çözelti-2'ye uygulanan çöktürme işlemi sonucunda; dozajın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmakta ve Hg:KEX oranı 1:34 ($8,1 \times 10^{-5}$ mol) olduğu durumda, Hg konsantrasyonu 9539 ppb'den 101 ppb'ye düşürülmüştür ve %99,0 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır. Hg:KEX oranının 1:34 olması ve çöktürme sonrasında uygulanan koagülasyon ve flokülasyon sonrasında ise Hg konsantrasyonu 9539 ppb'den 73 ppb'ye düşürülmüştür ve %99,2 verimle uzaklaştırma gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.57).

Çözelti-2'ye SIPX ile uygulanan çöktürme işlemi sonucunda da dozajın artması ile Hg uzaklaştırma verimi artmıştır ve Hg:SIPX oranının 1:34 ($8,1 \times 10^{-5}$ mol) olduğu durumda 9539 ppb'lik Hg konsantrasyonu 554 ppb'ye %94,2 verimle düşürülmüştür. Aynı oranda ksantat ilavesine ilaveten uygulanan koagülasyon ve flokülasyon işlemleri sonucunda ise verim %96,8'ye çıkarak Hg konsantrasyonu 304 ppb'ye indirilmiştir (Şekil 3.58).



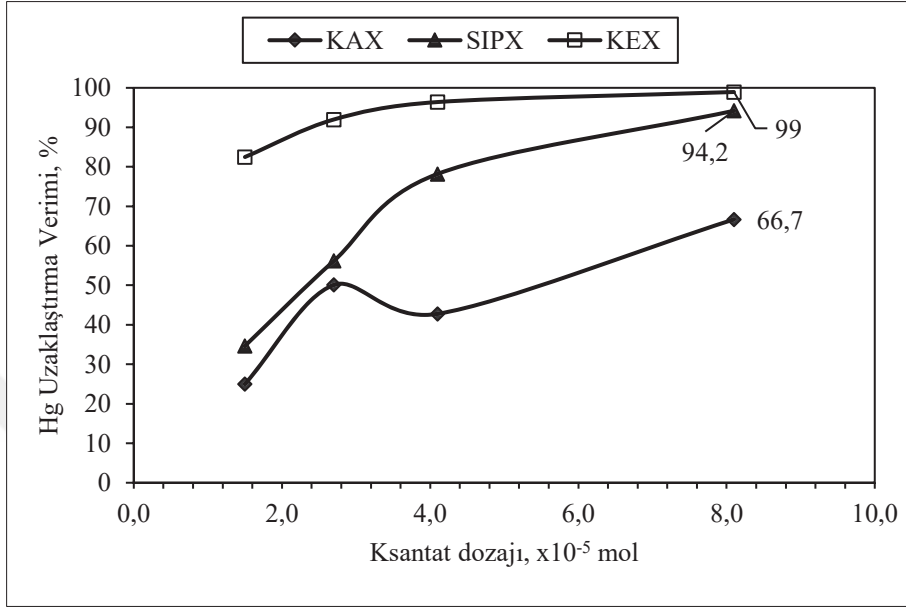
Şekil 3.57. 9539 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine farklı Hg:KEX dozajının uygulanması ve Hg:KEX = 1:34, koagulant, flokulant eklenmesi durumunda çöktürme işlemi sonrası Hg konsantrasyon değişimi ve Hg uzaklaştırma verimi



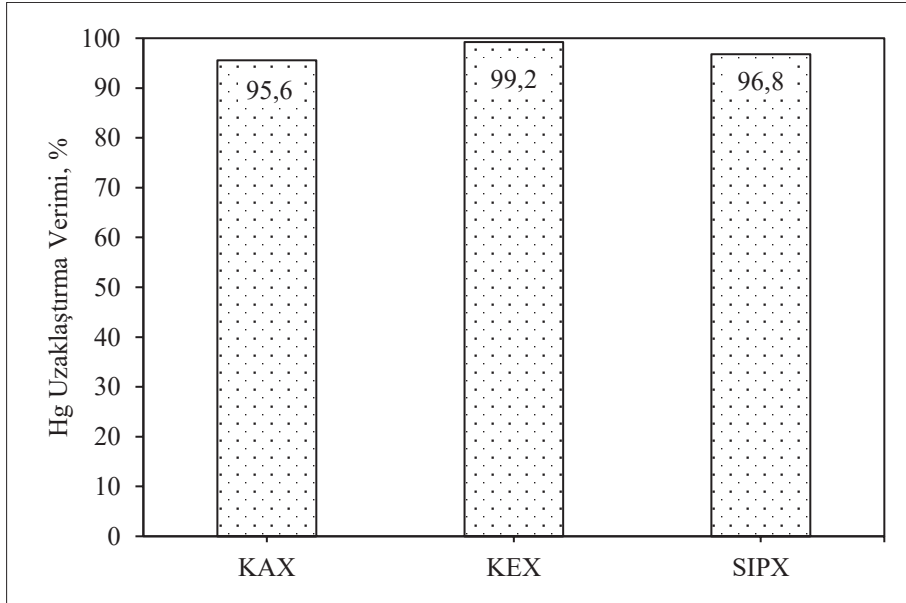
Şekil 3.58. 9539 ppb Hg içerikli siyanürlü (1,5 g/L) yüklü liç çözeltisine farklı Hg:SIPX dozajının uygulanması ve Hg:SIPX = 1:34, koagulant, flokulant eklenmesi durumunda çöktürme işlemi sonrası Hg konsantrasyon değişimi ve Hg uzaklaştırma verimi

Aynı miktardaki ksantat dozajlarında farklı ksantat türleri ile uygulanan çöktürme işlemi sonucunda; $8,1 \times 10^{-5}$ mol dozajda %99 verimle KEX ile uzaklaştırma verimi diğer ksantat türlerine nazaran daha başarılı olmuştur. SIPX için de yaklaşık %95 verimlerde uzaklaştırma sağlansa da KAX kullanımında ise verim %67'ler de kalmış olup bu ksantat türleri içinde KAX ile uzaklaştırma veriminin diğer ksantatlarla kıyaslandığında düşük

olduğu görülmüştür (Şekil 3.59). Fakat bu çöktürücülerin peşine uygulanan koagülasyon ve flokülasyon sonucunda ise verim %95 üzerine çıkmış olup en iyi uzaklaştırma verimi KEX (%99,2) kullanımı ile sağlanmıştır (Şekil 3.60).



Şekil 3.59. Aynı miktarda ksantat dozajlarına göre KAX, KEX ve SIPX için Hg uzaklaştırma verimleri



Şekil 3.60. Farklı ksantat türleri ($8,1 \times 10^{-5}$ mol ksantat dozajı) ile çöktürme, koagülasyon ve flokülasyon işlemi sonrası Hg uzaklaştırma verimi

3.4. Bulguların Değerlendirilmesi

Bu çalışmada, sülfür tabanlı yüzey aktif maddeler ile siyanürlü liç çözeltilerinden civanın çöktürme ile uzaklaştırılması araştırılmıştır. Araştırma 4 aşamada gerçekleştirilmiştir.

- Sentetik siyanürlü çözeltilerden Hg uzaklaştırmasında çöktürücü olarak Na₂S, Na-DDC, APDC ve KAX kullanımı ile çalışmada kullanılacak reaktifin belirlenmesi;
- Sülfür tabanlı yüzey aktif maddelerden olan ksantatlar ile sentetik çözeltiler ile yapılan detaylı çalışmalarda; dozaj, süre, başlangıç konsantrasyonu, Cu konsantrasyonu, ksantat türleri, pH, sıcaklık gibi parametrelerin Hg uzaklaştırma verimine etkisi ve oluşan çökeleklerin karakterizasyonu,
- Sudan'da bulunan ve amalgamasyon atığı olan, ekonomik miktarda altın içeren atıktan alınan temsili numune üzerinde cevher karakterizasyonu ve siyanür ile liç edilmesi durumundaki metal çözünürlüğü ve gerçek liç çözeltilerinin elde edilmesi,
- Elde edilen yüklü liç çözeltilerinden Hg'nin uzaklaştırılması araştırılmıştır.

Sonuç olarak;

1) Ön test çalışmalarında; çöktürücü olarak Na₂S, Na-DDC, APDC ve KAX kullanımıyla çöktürme ile cıva uzaklaştırması amacıyla çöktürme deneyleri yapılmıştır. Hg:Çöktürücü molar oranı 1:4 olacak şekilde Na₂S, Na-DDC, APDC ve KAX ilavesi ile yapılan deneyler sonucunda Hg konsantrasyonu 8000 ppb'den sırasıyla 395, 2153, 87 ve 149 ppb'ye azaltılmıştır. Ditiyo karbamatların (Na-DDC ve APDC) kullanımı ile Au konsantrasyonlarının çok fazla etkilenmezken ve Ag konsantrasyonlarının çok az bir şekilde azaldığı görülmüştür. Fakat KAX kullanımında Hg uzaklaştırma verimi yüksek (%98,1) olup Au ve Ag konsantrasyonları neredeyse hiç değişmemiştir. Ayrıca çöktürme sonrası koagülasyon ve flokülasyonun Hg uzaklaştırma verimini arttırdığı belirlenmiştir. Na₂S, APDC, Na-DDC ve KAX kullanımı ile çöktürme sonrası koagülasyon ve flokülasyon uygulaması ile Hg uzaklaştırma verimleri sırasıyla %97,9 , %87,9, 84,8 ve 99,3'tür.

Literatürde yer alan inorganik çöktürücü olan CaS ve Na₂S gibi çöktürücüler, metal sülfürler (AgS, ZnS ve FeS) ve sülfür tabanlı organik çöktürücüler (NaPTC, NAPDAET, BDET ve APDC) ile ilgili, aşağıdaki dezavantajlar belirtilmiştir.

- Na₂S'in kullanımı sonucu oluşan çökeleğin tekrar çözünmesine ve gümüş kayıplarına neden olduğu, CaS'ün de liç sonrasında aktif karbon üzerine altının yüklenmesini az da olsa etkilediği, ayrıca Na₂S'in cıva nitrat çözeltilerinden Hg

uzaklaştırmada etkin fakat cıva siyanür komplekslerinden Hg uzaklaştırmada etkin olmadığı,

- AgS, ZnS ve FeS gibi metal sülfürler ile yapılan çalışmalarda ise; FeS kullanımının siyanür kaybına neden olduğu, AgS'in yalnızca cıva çöktürmesinde kullanımının ekonomik olmadığı ve ZnS'in de verimsiz olması,
- Bu inorganik çöktürücülere nazaran sülfür tabanlı bileşikler ile oluşturulan çökeltilerin(HgS) daha kararlı ve çözünmeyen organo metalik bileşikleri oluşturma potansiyeline sahip olduğu,
- Organik çöktürücü olarak NaPTC, NAPDAET, BDET ve APDC kullanımının verimli olmasında karşın ekonomik olmaması,
- Ön testler sonucunda ksantatların kullanımı ile Au ve Ag konsantrasyonunu etkilemeksizin Hg uzaklaştırma veriminin (%98,1) yüksek olması,
- Ksantatların madencilikte yaygın kullanılması ve literatürde çözülmüş ksantatlar ile Hg uzaklaştırma üzerine çalışmaya rastlanmaması,
- Çökelmiş metal ksantat türlerinin çözünürlüğünün çok düşük olduğunun belirtilmesi, madencilik sektöründe çok yaygın olması, diğer organiklere nazaran daha ekonomik olması, ön test çalışmaları neticesinde Au ve Ag'yi etkilemeksizin Hg uzaklaştırmada verimli olması nedeniyle siyanürlü liç çözeltilerinden Hg uzaklaştırması üzerine yapılan detaylı çalışmalarda ksantatların (KAX, KEX, SIPX) kullanımına karar verilmiştir.

2) Çöktürme deneyleri sonucunda elde edilen çökeleklerin karakterizasyonuna bakıldığında;

- FT-IR analizleri sonucunda kullanılan ksantatların yapısının tamamıyla bozulduğu ve yeni bir yapıda malzeme oluştuğu,
- Nano tane boyut analizlerine göre; KAX, KEX ve SIPX kullanımıyla oluşan çökeleklerin ortalama tane boyutlarının sırasıyla 615, 486 ve 532 nm olduğu,
- XRD analizine göre; oluşan malzemenin kübik formulu, siyah renkli olan kararlı meta-zinober (α -HgS) olduğu belirlenmiştir.

3) Detaylı çöktürme testleri ile Hg uzaklaştırma çalışmalarında,

- Reaksiyon süresinin çok kısa olduğu, sürenin çok fazla etkili olmadığı ve bu nedenle uygulanabilirliği açısından optimum süre 30 dk seçilmiştir.
- Dozajın artması ile Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır. Optimum 30 dk sürede, altın gümüş ve cıva içeren çözeltiden en iyi uzaklaştırma Hg:KAX

oranının 1:6 olması durumunda %95,1 verimle Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 486 ppb'ye düşürülmüştür.

- Başlangıç konsantrasyonuna göre yapılan deneylerde; Hg:KAX dozajlama oranının artması ile Au ve Ag konsantrasyonların çok az oranda azalmıştır. Başlangıç konsantrasyonunun yüksek olması durumunda daha düşük Hg:KAX (Hg:KAX 1:48) dozajlaması ile cıva uzaklaştırılması sağlanabilirken, düşük olması durumunda da Hg:KAX dozajlamasının yüksek (Hg:KAX 1:48) olmasına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum başlangıç konsantrasyonunun artması ile Hg^{+2} iyonlarını bağ yapmaya daha elverişli KAX'ın "S-" iyonları sarmış olması ve bu nedenle Hg^{+2} iyonların KAX tarafından daha fazla çökelek oluşturabilmesiyle açıklanabilir.
- Ön test çalışmaları neticesinde olumlu etkisi tespit edilen koagülasyon ve flokülasyon etkisi ve bunun filtrasyona etkisi birlikte incelendiğinde; çöktürücü kullanımı ve sonrasında 0,45 mikron açıklıklı membran filtre ile katı sıvı ayrımı sonrasında Hg:KAX oranının 1:6 olması durumunda Hg uzaklaştırma verimi %95,1 iken çöktürücü sonrasında koagulant ve flokulant kullanımı durumunda Hg uzaklaştırma verimi %98,4 artmıştır. Ayrıca Hg:KAX oranının daha düşük konsantrasyonda olması (1:4) durumunda da yaklaşık %95 uzaklaştırma verimi ile Hg uzaklaştırılabilmektedir. Çöktürücü sonrasında koagulant ve flokulant kullanımının Hg uzaklaştırma verimi arttırmasının yanı sıra daha iri boyutta çökelekler oluşturduğundan daha iri açıklıklı filtreleme teknolojileri ile ya da dinlendirme ile katı sıvı ayrımının yapılabilmesini sağlayacağından avantaj sağlayacaktır.
- Kompleks bileşiklerin iyonlaşma sabitlerine bakıldığında, $Cu(CN)_2^-$ ve $Ag(CN)_2^-$ komplekslerinin iyonlaşma sabitleri büyük olduğundan ksantat ile reaksiyon hızının fazla olacağı ve Hg uzaklaştırmasında etkili iyonlar olduğu düşünüldüğünden Cu konsantrasyonlarının da etkisi araştırılmıştır. Cu ilavesi olduğunda; olmadığı durumu nazaran verim düşse de yüksek Cu konsantrasyonları varlığında ve Hg:KAX dozajının artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmıştır. Au, Ag ve Cu (II) konsantrasyonunda çok değişim olmamaktadır. 24000 ppb Cu(II), 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag siyanürlü çözeltisine çöktürme işlemi sonrası Hg konsantrasyonu %92,4 verimle 10000 ppb'den 758 ppb'ye düşürülmüştür.

Bunun yanı sıra Cu(I) türünün de etkisi kıyaslandığında; çözeltide Cu(I) olması (%90,5, 12000 ppb Cu çözeltisi için) durumunda Hg uzaklaştırma verimi Cu(II) (79,8, 12000ppb Cu çözeltisi için) olmasına nazaran daha yüksektir.

- Hg uzaklaştırmada kullanılan ksantatın karbon zincirinin çöktürmede önemli olduğu belirlenmiştir. Çalışmada kullanılan ksantatların en uzun karbon zincirli olanı KAX ilen SIPX ve KEX'e doğru zincir uzunlukları azalmaktadır. Ksantatın karbon zinciri uzaması ve kullanılan dozaj miktarının artması etki derecesi azaltmaktadır. Fakat daha kısa karbon zincirli ksantat türünün (örn., KEX) kullanılması ile daha etkin çöktürme işlemi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, Cu konsantrasyonu arttıkça Hg uzaklaştırma verimlerindeki artışın nedeninin; bakır iyonlarının siyanürü daha fazla meşgul ederek cıvanın siyanürden daha kolay uzaklaştırmasını ve ksantat ile daha kolay bağ kurmasını sağlaması olabileceği düşünülmektedir. 24000 ppb Cu(II) içeren çözeltide Hg verimleri KAX, KEX ve SIPX kullanımlarında sırasıyla %92,4, %99,9 ve %98,7'dir. Bu koşullar altında KEX diğer uygulamaları yapılan ksantat türlerine nazaran daha etkin bulunmuştur.
- Cu türlerinin etkisi üzerinde ksantat türlerinin Hg uzaklaştırılmasında etkisi incelendiğinde; 12000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag içeren çözeltide KAX, KEX ve SIPX kullanılması durumunda ise Hg:X dozajının 1:48 olduğunda Cu(I) olduğunda verim sırasıyla %90,5, %96,6 ve %97,3, Cu(II) olduğunda ise sırasıyla %79,8, %99,8 ve %98,7'dir. Çözeltide Cu(I) çözünmesi durumunda Hg uzaklaştırma verimi daha yüksektir.
- pH'ın etkisi incelendiğinde; 6000 ppb Cu, 10000 ppb Hg, 2500 ppb Au ve 2500 ppb Ag çözeltilerine, siyanür liçi koşullarında Hg:KAX oranının 1:6 olması durumunda başlangıç pH'ı 10,5, 11, 11,5 ve 12 iken Hg uzaklaştırma verimleri açısından kıyaslandığında; en iyi uzaklaştırmanın pH=11'de (%96,0) olduğu tespit edilmiştir. pH'ın artması verimi düşürmektedir fakat düşük (pH=10,5) pH'ta dahi %90 uzaklaştırma sağlanabilmektedir.
- Siyanür konsantrasyonunun etkisine bakıldığında; KAX için düşük siyanür konsantrasyonlarında uzaklaştırma verimi yüksek iken, KEX ve SIPX için siyanür konsantrasyonunun Hg:X dozajının yüksek olması durumunda (Hg:X = 1:48) çok etkilememektedir.

- Sıcaklığın etkisine bakıldığında ise; genel olarak sıcaklığın artmasıyla Hg uzaklaştırma verimi artmaktadır. En fazla etkilenen uzun karbon zincirine sahip olan KAX'tır. Fakat KEX ve SIPX, sıcaklıktan çok fazla etkilenmemektedir. En yüksek verim KEX kullanımında sıcaklığı 28,9°C'de %99,9 verimle Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 5 ppb'ye düşürülmüştür.

4) Sudan'daki bir maden ocağından alınan cevherin karakterizasyonuna bakıldığında;

- Kimyasal analiz sonucunda cevherin %95'ini SiO₂ (%90,20), Al₂O₃ (%2,45) ve Fe₂O₃ (%3,26) oluşturduğu ve cevherde önemli miktarda altın, gümüş, bakır ve cıva olduğu,
- Altın, gümüş, bakır ve cıvanın tenörlerinin sırasıyla 5,434 ppm, 3,3 ppm, 191 ppm ve 48,26 ppm olduğu,
- XRD analizinde de kuvars bulunduğu,
- SEM ve EDS analizleri neticesinde cevherde altın minerallerinin (Au-Ag Elektrum (Au-Ag) ve Au, Hg, Ag Amalgam (Au-Hg, Ag-Hg)) yanı sıra pirit, demir oksit mineralleri (hematit, manyetit gibi), zirkonyum silikat, arseno pirit, barit ve titanyum mineralleri (rutil, ilmenit) gibi minerallerin de bulunduğu,
- Tane boyut analizine göre malzemenin ortalama tane boyutu -65 µm, %80'inin geçtiği tane boyutunun da 165 µm olduğu belirlenmiştir.

5) Sudan cevherinin tipik liç koşullarında (1,5 g/L NaCN, pH=11, %20 katı oranı) siyanür ile liç edilmesi sonucunda ilk 6 saatte altın, gümüş, bakır ve cıva çözünmesi sırasıyla yaklaşık %60, %54, %32 ve %90'ıdır. Siyanür tüketimine bakıldığında; siyanür tüketimi süre arttıkça artmakta olup 24 saat sonunda 3,6 Kg NaCN/ton cevher tüketim gerçekleşmektedir. Altın ve gümüş veriminin düşük olmasının nedeninin besleme numunesi olmasından kaynaklı iri tane boyutunda ve cevherin %90'ının kuvarstan oluşmasından kaynaklı kapanım halinde olabileceğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Literatürde belirtildiğinin aksine, Hg çözünmesinin yüksek olmasının nedeninin Hg'nin cevherde bulunuş şekline bağlı olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Cevherde Hg amalgam halinde bulunduğundan, zinober (HgS) formuna nazaran çözünürlüğü daha yüksektir.

6) Elde edilen yüklü liç çözeltisinden cıvanın çöktürme ile uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda ise; Çözelti-1 (12580 ppb Cu, 5463 ppb Hg, 794 ppb Au ve 460 ppb Ag) ve Çözelti-2 (18980 ppb Cu, 9539 ppb Hg, 931 ppb Au ve 912 ppb Ag) kullanılmıştır.

- Çözelti-1'e KAX ile çöktürme sonrası 0,22µm ve 0,45 µm filtrasyon, koagülasyon ve flokülasyon sonrası 0,45 µm ve 11 µm filtrasyon işlemi yapılmış olup en iyi sonuç çöktürme sonrası koagülasyon ve flokülasyon ile 0,45 µm filtrelemede elde edilmiştir. Sonuçta, Hg:KAX oranının 1:60 ($8,1 \times 10^{-5}$ mol) olması durumunda Hg konsantrasyonu 5463 ppb'de 241 ppb'ye %95,6 verimle düşürülmüştür. Altın konsantrasyonunda değişim olmazken Ag ve Cu konsantrasyonlarında azalma olmuştur.
- Çözelti-2'ye KEX ve SIPX ile çöktürme işlemi uygulanmıştır. Dozaj miktarı KAX için kullanılan miktarlarla aynı olup en yüksek dozajdaki çöktürmeye ilave olarak koagülasyon ve flokülasyon işlemi uygulanmıştır. En iyi sonuçlar çöktürme sonrasında koagülasyon ve flokülasyon uygulanması ile elde edilmiştir. Hg:KEX ve Hg:SIPX oranının 1:34 ($8,1 \times 10^{-5}$ mol) olması durumunda çöktürme sonrasında koagülasyon ve flokülasyon sonrasında Hg konsantrasyonu 9539 ppb'den sırasıyla 73 ppb'ye %99,2 verimle, 300 ppb'ye %96,8 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır. Fakat ilave reaktif kullanımı maliyeti arttırdığından ve çevresel açıdan da risk oluşturduğundan, ilave reaktif kullanımına gerek kalmaksızın dahi na gerek kalmaksızın . Hg:KEX ve Hg:SIPX oranının 1:34 olması durumunda çöktürme sonrasında Hg konsantrasyonu 9539 ppb'den sırasıyla 101 ppb'ye %99 verimle, 554 ppb'ye %94,2 verimle uzaklaştırma sağlanmıştır.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünyada birçok ülke tarafından altın üretilmekte olup toplam üretim yaklaşık 3300 ton civarındadır. Araştırmalar göstermektedir ki, altın/gümüş üretimi her geçen gün hızla artmaktadır. Altın ve gümüş cevherlerinin siyanür ile muamele edilmesi esnasında cıva da altın ve gümüş ile çözünmektedir. Bu durum, bir siyanür liç prosesinde siyanür tüketiminin atması, aktif karbonun altın/gümüş adsorplamasının yanı sıra cıvayı da adsorplamasından kaynaklı yüzey kapasitesinin azalması, liç çözeltisinde birikme ve kirliliğe neden olması, ısı işlem uygulanan proseslerde (aktif karbonun rejenerasyonunda, katotların ergitilmesinde, rafinasyon işlemlerinde v.b.) sağlığa zararlı olan cıva buharının oluşmasına ve altın saflaştırmada uygulanan Merrill-Crowe prosesinde altının sementasyon etkinliğinin azalması gibi birçok olumsuzluğa neden olmaktadır.

Cıvanın toksik etkisinden dolayı emniyetli bir şekilde yok edilmesi gerekmektedir. Bu nedenle metal siyanür çözeltilerinden cıvanın seçimli olarak ayrılması için hızlı, enerji açısından verimli, düşük maliyetli, kararlı ve tehlikeli olmayan ayırma yöntemleri ve reaktiflerinin araştırılması önem arz etmektedir.

Dört aşamada yürütülen çalışmanın ilk üç aşamasında sentetik çözeltiler kullanılmıştır. Birinci aşamada ön test çalışmaları yapılarak kullanılacak reaktif belirlenmiştir. Sentetik çözeltiler ile yapılan ön test çalışmalarında inorganik reaktif olarak Na_2S , organik reaktif olarak APDC, Na-DDC ve KAX kullanılmıştır. Literatürde belirtilen oluşan çökeleğin tekrar çözünmesi, endüstriyel uygulanabilirliğinin maliyet açısından uygun olmaması, seçimli olmamaları gibi nedenlerden dolayı Na_2S , APDC ve Na-DDC tercih edilmemiştir. Elde edilen uzaklaştırma veriminin yüksek olması (%98,1 verimle Hg konsantrasyonu 8000 ppb'de 149 ppb'ye düşürülmüştür), seçimliliği, ulaşılabilirliği ve madencilik sektöründe yaygın olarak kullanılmasından dolayı KAX tercih edilmiştir. Ayrıca ön test sonuçları neticesinde çöktürme sonrasında kaolgülasyon flokülasyon yapılmasının da verimi arttırdığı belirlenmiştir. KAX ile çöktürme sonrası uygulanan koagülasyon ve flokülasyon sonucunda %99,3 verimle Hg uzaklaştırma sağlanmıştır.

İkinci aşamada cıvanın siyanürlü çözeltilerden uzaklaştırılmasında başlangıç konsantrasyonu, dozaj, pH, ksantat türü ve Cu konsantrasyonu oldukça etkili olduğu belirlenmiştir. Tüm testlerde Hg:X dozajının artmasıyla Hg uzaklaştırma veriminin arttığı düşük Hg konsantrasyonlarında daha yüksek Hg:X dozajlarının olması gerektiği, sadece Hg,

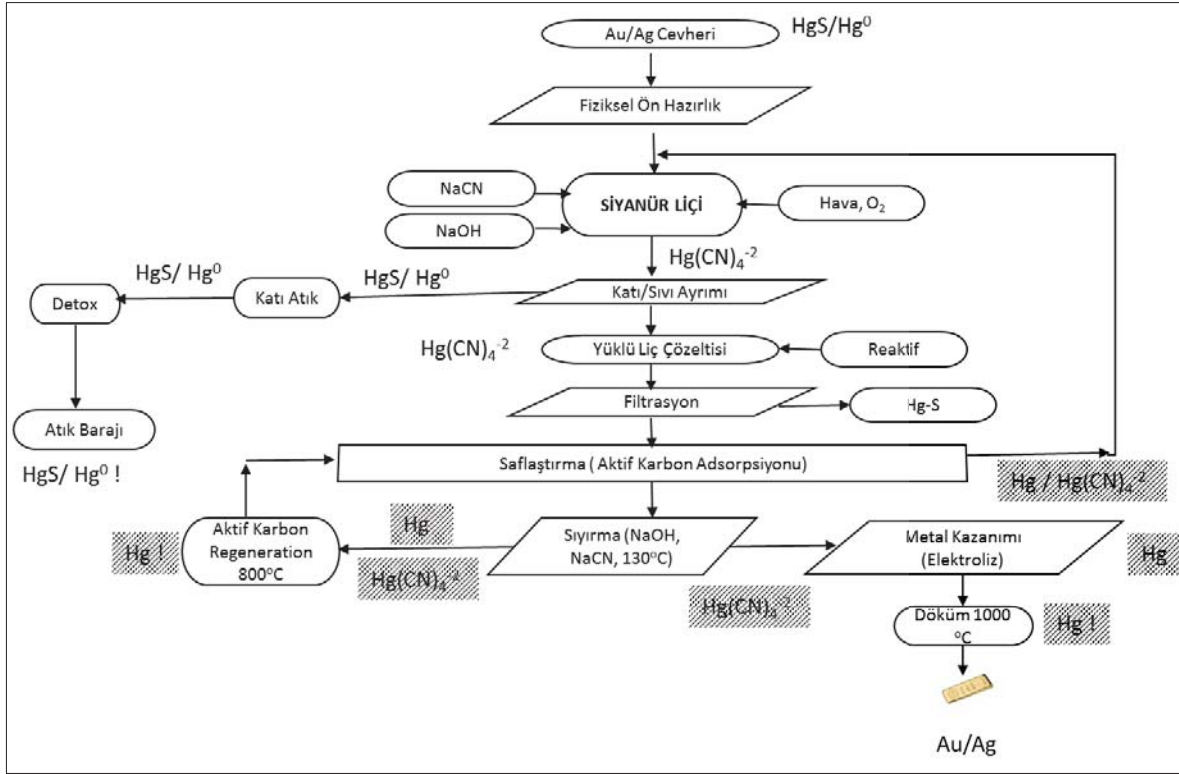
Au ve Ag olan çözeltilere nazaran bu çözeltilere ilaveten Cu iyonlarının da bulunması durumunda Hg uzaklaştırma veriminin biraz düştüğü, fakat Cu konsantrasyonunun artmasıyla Hg uzaklaştırma veriminin arttığı, siyanürleme koşullarına bağlı olarak pH'nın 10,5 üzeri olduğu durumlarda pH'nın etkisi incelendiğinde pH arttığında Hg uzaklaştırma veriminin arttı ve pH 11'de uzaklaştırma veriminin en yüksek olduğu, siyanür konsantrasyonu arttıkça genel olarak verim azalmaktadır, fakat dozajın artırılması ile bu durumun minimize edilebileceği, sıcaklığın etkili olduğu genel olarak sıcaklığın artmasıyla Hg uzaklaştırma veriminin arttığı, ksantat türlerinin etkin olduğu ve uzun zincirli ksantatın (KAX) ortan koşullarından çok fazla etkilendiği belirlenmiştir.

Sonuç olarak; en iyi sonucun karbon zincir uzunluğu kısa olan KEX ile elde edildiği belirlenmiştir. KEX kullanımı ile çöktürmenin ortam koşullarından (sıcaklık, süre, siyanür konsantrasyonu gibi) çok fazla etkilenmediği ve Hg uzaklaştırma veriminin yüksek olduğu belirlenmiştir. En yüksek verim KEX kullanımında sıcaklığı 29,8°C'de %99,9 verimle Hg konsantrasyonu 10000 ppb'den 5 ppb'ye düşürülmüştür.

Üçüncü aşamada; oluşan çökeleğin karakteristik özellikleri incelenmiştir. Çöktürme işlemi sonucu çökeleğin oluşumunda ortamda ksantat kalmadığı (spektrofotometrik analiz), oluşan malzemenin yeri formda bir malzeme olduğu (FT-IR), yeni oluşan malzemenin Hg-S'ten oluştuğu (SEM-EDS analizi) ve kararlılığı yüksek olan metazinober (β -HgS) olduğu (XRD) belirlenmiştir.

Dördüncü aşamada; gerçek çözelti elde edebilmek için Sudan'da bulunan ve önemli miktarda altın içeren amalgamasyon atığı kullanılmıştır. Elde edilen yüklü liç çözeltisinden cıvanın çöktürme ile uzaklaştırılması üzerine yapılan çalışmalarda ise; Çözelti-1 (12580 ppb Cu, 5463 ppb Hg, 794 ppb Au ve 460 ppb Ag) ve Çözelti-2 (18980 ppb Cu, 9539 ppb Hg, 931 ppb Au ve 912 ppb Ag) kullanılmıştır. Çözelti-1'e KAX ile çöktürme testleri uygulanırken Çözelti-2'ye KEX ve SIPX ile çöktürme işlemi uygulanmıştır. En iyi uzaklaştırma verimi, ilave reaktif (koagulant ve flokulant) kullanmaya gerek kalmaksızın Hg:KEX oranının 1:34 olması durumunda Hg konsantrasyonu 9539 ppb'den %99 verimle 101 ppb'ye düşürülmüştür.

Sonuç olarak siyanürlü çözeltilerden ksantatların kullanımı ile Hg uzaklaştırmanın yüksek verimlerle mümkün olduğu belirlenmiştir. Böylelikle siyanürleme prosesinde çok fazla değişiklik yapılmadan Hg'nın uzaklaştırılabileceği ortaya konulmuştur. Şekil 4.1'de öneri olarak bir siyanürleme prosesinde Hg uzaklaştırma ünitesi ve hedeflenen etkisi görülmektedir.



Şekil 4.1. Siyanürleme prosesinde Hg uzaklaştırma ünitesi

Tez çalışması sonucunda gelecekte yapılması önerilen ve açıklığa kavuşturulması açısından aşağıdaki önerilerde bulunulmuştur.

- 1) Türkiye'deki altın cevherlerinde cıvanın var olup olmadığı, varsa hangi formda bulunduğu ve siyanürleme aşamasında çözünebilirliği,
- 2) Ksantat kullanımının daha sonraki altın saflaştırma proseslerine olası etkileri,
- 3) Ksantatların pulp içinde karbon prosesindeki etkileri,
- 4) Oluşan çökeleklerin kararlılık durumları ve koşulları,
- 5) Tekrar kullanımı etkin ve kolay ayırma teknolojilerine uygun ksantat içeren adsorban üretimi araştırılmalıdır.

5. KAYNAKLAR

- Alfassi, Z. B., 1994. Determination of Trace Elements, Wiley-VCH, 607.
- Ali, I., 2010. The Quest for Active Carbon Adsorbent Substitutes: Inexpensive Adsorbents for Toxic Metal Ions Removal from Wastewater, Separation and Purification Reviews, 39, 3–4, 95–171.
- Alkazan, S., 2013. Prepetation of Crosslinked Quarternary Amide-Sulfonamide Resin and Using for Removal of Mercury Ions from Aqueous Solutions, M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University, Graduate School Of Science Engineering and Technology, Polymer Science and Technology Department, İstanbul, 30.
- Al-Malki, A. R., 2012. Development of Sorbent Materials to Remove Mercury from Liquid Hydrocarbons, PhD Thesis, King Fahd University, Petroleum and Minerals, Dhahran, Saudi Arabia, 208.
- Alyüz, B. ve Veli, S., 2005. Low-Cost Adsorbents Used in Heavy Metal Contaminated Waste Water Treatment, Journal of Engineering and Natural Sciences, 3, 262, 94–105.
- Anirudhan, T. S., Divya, L. ve Ramachandran, M., 2008. Mercury(II) Removal from Aqueous Solutions and Wastewaters Using a Novel Cation Exchanger Derived from Coconut Coir Pith and its Recovery, Journal of Hazardous Materials, 157, 2–3, 620–627.
- Antoszczyszyn, T. ve Michalska, A., 2016. The Potential Risk of Environmental Contamination by Mercury Contained in Polish Coal Mining Waste, Journal of Sustainable Mining, 15, 4, 191–196.
- Ashurst, K. G. ve Rice, N. M., 1970. Determination of the Stoichiometry and Stability Constants of Mercury (II) - Cyanide-Xanthate Complexes . 1 . Low concentration Region, National Institute for Metallurgy, 533, 56.
- Atak, S., 1990. Flotasyon İkeleri ve Uygulaması, İTÜ Maden Fakültesi, İstanbul, 222.
- ATSDR., Public Health Statement Mercury Public Health Statement Mercury, www.atsdr.cdc.gov/ 12 Aralık 2019
- Atwood, D. A., 2003. Mercury Removal in the Gold-Cyanide Process, Mining, Metallurgy & Exploration, 20, 4, 211–212.
- Bandaru, N. M., Reta, N., Dalal, H., Ellis, A. V., Shapter, J. ve Voelcker, N. H., 2013. Enhanced Adsorption of Mercury Ions on Thiol Derivatized Single Wall Carbon Nanotubes, Journal of Hazardous Materials, 261, 534–541.
- Barron-Zambrano, J., Laborie, S., Viers, P., Rakib, M. ve Durand, G., 2002. Mercury Removal from Aqueous Solutions by Complexation-Ultrafiltration, Desalination, 144, 1–3, 201–206.

- Bhan, A. ve Sarkar, N. N., 2005. Mercury in the Environment: Effect on Health and Reproduction, Reviews on Environmental Health, 20, 1, 39–56.
- Blue, L. Y., Jana, P. ve Atwood, D. A., 2010. Aqueous Mercury Precipitation with the Synthetic Dithiolate, BDTH₂, Fuel, 89, 6, 1326–1330.
- Boyle, D. R. ve Smith, C. N., 1994. Mobilization of Mercury from a Gossan Tailings Pile, Murray Brook Precious Metal Vat Leaching Operation, New Brunswick, Canada, Journal American Society of Mining and Reclamation, 2, 234–241.
- Brooks, W. E., Öztürk, H. ve Cansu, Z., 2017. Amalgamation and Small-Scale Gold Mining at Ancient Sardis, Turkey, Archaeological Discovery, 5, 1, 42–59.
- Brower, J. B., Ryan, R. L. ve Pazirandeh, M., 1997. Comparison of Ion-Exchange Resins and Biosorbents for the Removal of Heavy Metals from Plating Factory Wastewater, Environmental Science and Technology, 31, 10, 2910–2914.
- Brown, T., Fischmann, A., Spiccia, L. ve McPhail, D. C., 2003. Alternative Copper(II) Catalysts for Gold Leaching: Use of Multidentate Ligands to Control Thiosulfate Oxidation, *Hydrometallurgy Volume 1 Leaching and Solution Purification*, TMS, Warrendale, 213–226.
- Bucknam, C. H., 2004. A Green Chemistry Approach to Mercury Control During Cyanide Leaching of Gold, 2004 SME Annual Meeting Preprints, 667–673.
- Bulatovic, S. M., 2007. Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Volume 1, Elsevier Science & Technology Books, 127–149.
- Bulut, G. ve Göktepe, F., 2012. Madencilik ve Cevher Hazırlama İşlemlerinde Kullanılan Kimyasallar, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Dergisi, XXV, 1, 38–56.
- Carlsson, S., 2011. Installation of a Hydride Generation System Coupled to Atomic Absorption Spectrometry in Vientiane, Laos PDR - Determination of Arsenic in Water Samples, UMEA University, 25.
- Celep, O., 2011. Refrakter Cevherlerden Siyanür Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımında Alkali Ön İşlemlerin Uygulanması, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon. 157.
- Celep, O., Alp, I. ve Deveci, H., 2010. Concentration of Gold and Silver from the Antimonial Refractory Akoluk (Turkey) Ore by Flotation, XIIth International Mineral Processing Symposium, October, Kapadokya, Nevşehir, Bildiriler Kitabı: 729-734.
- Chen, L., Xu, H., Xie, J., Liu, X., Yuan, Y., Liu, P. ve Yan, N., 2019. [SnS₄]⁴⁻ Clusters Modified MgAl-LDH Composites for Mercury Ions Removal from Acid Wastewater, Environmental Pollution, 247, 146–154.
- Chiarle, S., Ratto, M. ve Rovatti, M., 2000. Mercury Removal from Water by Ion Exchange Resins Adsorption, Water Research, 34, 11, 2971–2978.

- Chiriki, S., 2010. Disposal Strategy of Proton Irradiated Mercury from High Power Spallation Sources, Energy & Environment Band, 67, 131.
- Coles, C. A. ve Cochrane, K., 2006. Mercury Cyanide Contamination of Groundwater From Gold, Sea to Sky Geotechnique, Vancouver, Canada, Proceeding Book: 1118-1122.
- Cotton, F. A., Wilkinson, G., Murillo, C. A. ve Bochmann, M., 1999. Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition, Wiley-Interscience: New York. 1376.
- Çelik, H., İpekoğlu, Ü. ve Mordoğan, H., 1998. Bazı Ağır Metallerin Alkali Siyanür Çözeltilerindeki Davranışı, Madencilik, 37, 1, 35–46.
- Çilingir, Y., 1996. Metalik Cevherler ve Zenginleştirme Yöntemleri. D.E.Ü. Mühendislik Fakültesi Basımevi, İzmir.
- Çolakoğlu, A. R., Oruç, M., Arehart, G. B. ve Poulson, S., 2011. Geology and Isotope Geochemistry (C-O-S) of the Diyadin Gold Deposit, Eastern Turkey: a Newly-discovered Carlin-like Deposit, Ore Geology Reviews, 40, 1, 27–40.
- Dahman, Y., 2017. Nanotechnology and Functional Materials for Engineers, Elsevier, 282 p.
- De Zuane, J., 1996. Handbook of Drinking Water Quality, 2nd Ed., Wiley, 592.
- Di Natale, F., Erto, A., Lancia, A. ve Musmarra, D., 2011. Mercury Adsorption on Granular Activated Carbon in Aqueous Solutions Containing Nitrates and Chlorides, Journal of Hazardous Materials, 192, 3, 1842–1850.
- Dill, H. G., Dohrmann, R., Kaufhold, S. ve Çiçek, G., 2015. Mineralogical, Chemical and Micromorphological Studies of the Argillic Alteration Zone of the Epithermal Gold Deposit Ovacık, Western Turkey: Tools for Applied and Genetic Economic Geology, Journal of Geochemical Exploration, 148, 105–127.
- Dinçer, H., 1997. Gümüşköy Artıklarının Değerlendirilmesi ve Tesis Gümüş Kazanma Veriminin Arttırılması, Doktora Tezi, İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Dinu, C., Vasile, G. ve Cruceru, L., 2013. Advanced Analytical Methods for Mercury Determination in Slightly Contaminated Water Samples, Journal of Environmental Protection and Ecology, 14, 4, 1515–1524.
- Dos Santos, E. J., Herrmann, A. B., Azzolin Frescura, V. L. ve Curtius, A. J., 2005. Evaluation of Slurry Preparation Procedures for the Simultaneous Determination of Hg and Se in Biological Samples by Axial View ICP OES Using On-Line Chemical Vapor Generation, Analytica Chimica Acta, 548, 1–2, 166–173.
- DPT., 2001. VIII. Kalkınma Planı, Madencilik Ö.İ.K. Raporu - Metal Madenler Alt Komisyonu - Değerli Metaller Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

- Egirani, D. E., Andrews, J. E. ve Baker, A. R., 2014. Mercury Removal from Aqueous Solution Using Mixed Mineral Systems Injected with Zinc Sulfide in Sulfidic-Anoxic Conditions II. The Role of Solution Composition and Ageing, Research Inventory: International Journal Of Engineering And Science, 4, 4, 2319–6483.
- Elhami, S. ve Shafizadeh, S., 2016. Removal of Mercury (II) Using Modified Nanoclay. Materials Today: Proceedings, 3, 8, 2623–2627.
- EPA., 1994. Technical Resource Document Extraction and Beneficiation of Ores and Minerals, Volume:2, Gold, U.S. Environmental Protection Agency Office of Solid Waste, 392.
- EPBC 5477/2010., 2010. Technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with Mercury - 5th draft", Technical Report.
- Evsahibioglu, A. N., Aküzüm, T. ve Çakmak, B., 2010. Su Yönetimi, Su Kullanım Stratejileri ve Sınırtaşın Sular, Türkiye Ziraat Mühendisliği VII. Teknik Kongresi, Ocak, Ankara, Bildiriler Kitabı: 119–134.
- Export, D., 2015. Bakırtepe Altın Madeni (Açık Ocak İşletmesi Kırma-Eleme Tesisi ve Yığın Liçi Projesi), Revize Proje Tanıtım Dosyası, Savra İnşaat Makine Mühendislik Çevre Danışmanlık San. Tic. Ltd. Şti., Ankara.
- Flynn, C. M., Carnahan, G. T. ve Lindstrom, R. E., 1979. Selective Removal of Mercury from Cyanide Solutions, US4256707, United States Patent and Trademark Office, Virginia, 4.
- Fuerstenau, M. C., Miller, J. D. ve Kuhn, M. C., 1985. Chemistry of Flotation, New York: American Institute of Mining Metallurgical and Petroleum Engineers, Society of Mining Engineers, 177.
- Gabby, K. L., 2013. Selective Mercury Sequestration from a Silver/ Mercury Cyanide Solution, PhD Thesis, Michigan Technology University, Chemistry Division, 170.
- Gabby, K. L., Eisele, T. C., Bucknam, C. H., Hall, B. ve Milosavljevic, E., 2014. Simultaneous Mercury Capture and Silver Leaching Using Ag₂S-Bearing Ores and Residues, Minerals and Metallurgical Processing, 31, 4, 181–185.
- Ganzagh, M. A. A., Yousefpour, M. ve Taherian, Z., 2016. The Removal of Mercury (II) from Water by Ag Supported on Nanomesoporous Silica, Journal of Chemical Biology, 9, 127–142.
- Gash, A. E., Spain, A. L., Dysleski, L. M., Flaschenriem, C. J., Kalaveshi, A., Dorhout, P. K. ve Strauss, S. H., 1998. Efficient Recovery of Elemental Mercury from Hg(II)-Contaminated Aqueous Media Using a Redox-recyclable Ion-exchange Material, Environmental Science and Technology, 32, 7, 1007–1012.
- Gubbuk, I. H., 2011. Isotherms and Thermodynamics for the Sorption of Heavy Metal Ions onto Functionalized Sporopollenin, Journal of Hazardous Materials, 186, 1, 416–422.

- Gupta, C. K. ve Mukherjee, T. K., 1990. Hydrometallurgy in Extraction Processes, CRC Pres, Boston, (Volume II), 257.
- Habashi, F., 1997. Handbook of extractive metallurgy, Handbook of extractive metallurgy, 210.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, B. A., Cansaran-Duman, D. ve Aras, S., 2012. Biyosorpsiyon, adsorpsiyon ve fitoremediasyon yöntemleri ve uygulamaları, Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi, 69, 4, 235–253.
- Han, D. S., Orillano, M., Khodary, A., Duan, Y., Batchelor, B. ve Abdel-Wahab, A., 2014. "Reactive Iron Sulfide (FeS)-Supported Ultrafiltration for Removal of Mercury (Hg(II)) from Water, Water Research, 53, 310–321.
- Henneberry, Y. K., Kraus, T. E. C., Fleck, J. A., Krabbenhoft, D. P., Bachand, P. M. ve Horwath, W. R., 2011. Removal of Inorganic Mercury and Methylmercury from surface Waters Following Coagulation of Dissolved Organic Matter with Metal-Based Salts, Science of the Total Environment, 409, 3, 631–637.
- Holmes, P., James, K. A. F. ve Levy, L. S., 2009. Is Low-Level Environmental Mercury Exposure of Concern to Human Health?, Science of the Total Environment, 408, 2, 171–182.
- Houserová, P., Matějček, D. ve Kubáň, V., 2007. High-Performance Liquid Chromatographic/Ion-Trap Mass Spectrometric Speciation of Aquatic Mercury as its Pyrrolidinedithiocarbamate Complexes, Analytica Chimica Acta, 596, 2, 242–250.
- Huang, S., Ma, C., Liao, Y., Du, P., Min, C. ve Jiang, Y., 2016. Removal of Mercury(II) from Aqueous Solutions by Adsorption on Poly(1-amino-5-chloroanthraquinone) Nanofibrils: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism Studies, Journal of Nanomaterials, 1-11.
- Huang, Yao, Gong, Y., Tang, J. ve Xia, S., 2019. Effective Removal of Inorganic Mercury and Methylmercury from Aqueous Solution Using Novel Thiol-Functionalized Graphene Oxide/Fe-Mn Composite, Journal of Hazardous Materials, 366, 130–139.
- Huang, Yifeng, Du, J. R., Zhang, Y., Lawless, D. ve Feng, X., 2015. Removal of Mercury (II) from Wastewater by Polyvinylamine-Enhanced Ultrafiltration, Separation and Purification Technology, 154, 1–10.
- Huebra, M., Elizalde, M. P. ve Almela, A., 2003. Hg(II) Extraction by LIX 34. Mercury Removal from Sludge, Hydrometallurgy, 68, 1-3, 33-42.
- Hutchison, A., Atwood, D. ve Santilliann-Jiminez, Q. E., 2008. The Removal of Mercury from Water by Open Chain Ligands Containing Multiple Sulfurs, Journal of Hazardous Materials, 156, 1–3, 458–465.
- Ibrahim, M. S., 2015. Artisanal Mining in Sudan - Opportunities, Challenges and Impacts, UNCTAD 7th Africa OILGASMINE, Khartoum. 36.

- Knocke, W. R. ve Hemphill, L. H., 1981. Mercury(II) Sorption by Waste Rubber, Water Research, 15, 2, 275–282.
- Korte, F. ve Coulston, F., 1998. Some Considerations on the Impact on Ecological Chemical Principles In Practice With Emphasis on Gold Mining and Cyanide, Ecotoxicology and Environmental Safety, 41, 2, 119–129.
- KOZA, A. Operasyonlar ve Projeler, <http://www.kozaaltin.com.tr> 06 Ekim 2019
- Ku, Y., Wu, M. H. ve Shen, Y. S., 2002. Mercury Removal from Aqueous Solutions by Zinc Cementation, Waste Management, 22, 7, 721–726.
- Kuşçu, M., 2008. Akış-Enjeksiyon Analizi ile Su Numunelerinden Kurşunun Giderilmesi ve Özenleştirilmesi, Yüksek Lisans, Trakya Üniversitesi / Fen Bilimleri Enstitüsü / Kimya Anabilim Dalı, Edirne, 75.
- Küçük, C., 2007. Siyanürle Liç Yöntemiyle Cevherden Altın Kazanımı, Çevresel Sorunlar ve Türkiye Örnekleri (Türkiye Açısından Altın Üretimi), Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 131.
- La Brooy, S. R., Linge, H. G. I. ve Walker, G. S., 1994. Review of Gold Extraction from Ores, Minerals Engineering, 7, 10, 1213–1241.
- Leus, K., Folens, K., Nicomel, N. R., Perez, J. P. H., Filippousi, M., Meledina, M. ve Van Der Voort, P., 2018. Removal of Arsenic and Mercury Species from Water by Covalent Triazine Framework Encapsulated γ -Fe₂O₃ Nanoparticles, Journal of Hazardous Materials, 353, 312–319.
- Li, S. X., Feng-Ying, Z., Yang, H. ve Jian-Cong, N., 2011. Thorough Removal of Inorganic and Organic Mercury from Aqueous Solutions by Adsorption on Lemna Minor Powder, Journal of Hazardous Materials, 186, 1, 423–429.
- Li, Y., Zhang, J., Zhao, Y. ve Zheng, C., 2011. Volatility and Speciation of Mercury During Pyrolysis and Gasification of Five Chinese Coals, Energy and Fuels, 25, 9, 3988–3996.
- Maciolek, J. B. ve Jones, V. T., 1987. Mobile Mercury Applications in the Search for Gold. Explore, 61, 6–7.
- Manchón-Vizueté, E., Macías-García, A., Nadal Gisbert, A., Fernández-González, C. ve Gómez-Serrano, V., 2005. Adsorption of Mercury by Carbonaceous Adsorbents Prepared from Rubber of Tyre Wastes, Journal of Hazardous Materials, 119, 1–3, 231–238.
- Maranhão, T. de A., Silva, J. S. A., De Andrade, R. M., Bascuñan, V. L. A. F., De Oliveira, F. J. S. ve Curtius, A. J., 2013. Determination of As and Hg in Acetic Acid Extract by Vapor Generation Coupled to Atomic Spectrometry for Solid Waste Classification, Microchemical Journal, 106, 139–146.

- Marimón-Bolívar, W., Tejeda-Benítez, L. ve Herrera, A. P., 2018. Removal of Mercury (II) from Water Using Magnetic Nanoparticles Coated with Amino Organic Ligands and Yam Peel Biomass, Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management, 10, 486–493.
- Marsden, J. O. ve Iain House, C., 2006. The Chemistry of Gold Extraction, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. Copyright, Second Ed., 650.
- Matlock, M. M., Howerton, B. S. ve Atwood, D. A., 2001. Irreversible Precipitation of Mercury and Lead, Journal of Hazardous Materials, 84, 1, 73–82.
- Matlock, M. M., Howerton, B. S., Van Aelstyn, M. A., Nordstrom, F. L. ve Atwood, D. A., 2002. Advanced Mercury Removal from Gold Leachate Solution Prior to Gold and Silver Extraction, Environmental Science Technology, 36, 1636–1639.
- McCarthy, J. H., 1972. Mercury Vapor and Other Volatile Components in the Air As Guides to Ore Deposits, Jour. Geochem. Explor., 1, 2, 143–162.
- McLeon, K. N., 1939. Ailaline Sulfide Leaching of Cinnabar Ore and Electrolytic Deposition of Mercury from The Leach Solution, PhD Thesis, Oregon State Collage.
- MCS., 2019. Mineral Commodity Summaries, U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey, 200.
- Meng, X., Hua, Z., Dermatas, D., Wang, W. ve Kuo, H. Y., 1998. Immobilization of Mercury(II) in Contaminated Soil with Used Tire Rubber, Journal of Hazardous Materials, 57, 1-3, 231-241.
- Miller, J. D., Alfaro, E., Misra, M. ve Lorengo, J., 1995. Mercury Control in the cyanidation of Gold Ores, Proceedings of the Engineering Foundation: Technical Solutions for the Pollution Prevention in the Mining and Minerals Processing Industry, Proceeding Book: 151–164.
- Miretzky, P. ve Cirelli, A. F., 2009. Hg(II) Removal from Water by Chitosan and Chitosan Derivatives: a Review, Journal of Hazardous Materials, 167, 1–3, 10–23.
- Misra, M., Lorengo, J., Jena, B. C. ve Nanor, J. B., 1998. Removal and Stabilization of Mercury During Gold Cyanidation Process, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 98–49, 29.
- Misra, M., Lorengo, J., Nanor, J. B. ve Bucknam, C. B., 1998. Removal of Mercury Cyanide Species from Solutions Using Dimethyl Dithiocarbamates, Minerals and Metallurgical Processing, 15, 4, 60–64.
- Mondal, D. K., Nandi, B. K. ve Purkait, M. K., 2013. Removal of Mercury (II) from Aqueous Solution Using Bamboo Leaf Powder: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, 1, 4, 891–898.
- MTA., 2016. Türkiye ve Dünyada Altın, Maden Tetkik ve Arama Genel Müdürlüğü, Fizibilite Etütleri Daire Başkanlığı, 27.

- MÜSİAD., 2017. Sudan Yatırım Fırsatları ve Projeleri, MÜSİAD Uluslararası İlişkiler ve Dış Ticaret Komisyonu, 115.
- Nanseu-Njiki, C. P., Tchamango, S. R., Ngom, P. C., Darchen, A. ve Ngameni, E., 2009. Mercury(II) Removal from Water by Electrocoagulation Using Aluminium and Iron Electrodes, Journal of Hazardous Materials, 168, 2–3, 1430–1436.
- Nguyen, A. V., 2007. I/Flotation, Encyclopedia of Separation Science, Elsevier Ltd., 27.
- Onour, I., 2018. The cost of mismanagement of gold production in Sudan, Munich Personal RePEc Archive, 83921, 10.
- Oraby, E. A., 2009. Gold Leaching in Thiosulfate Solutions and Its Environmental Effects Compared With Cyanide, PhD Thesis, Curtin University of Technology, School of Engineering and Computing, Department of Civil Engineering, 239.
- Ouyang, D., Zhuo, Y., Hu, L., Zeng, Q., Hu, Y. ve He, Z., 2019. Research on the Adsorption Behavior of Heavy Metal Ions by Porous Material Prepared with Silicate Tailings, Minerals, 9, 5, 1–16.
- Öksüt, M., Öksüt Altın Madeni Projesi Çevresel ve Sosyal Etki Değerlendirme (Çed) Raporu, <https://www.oksutmadencilik.com.tr/haberler/oksut-altin-madeni-projesi-cevresel-ve-sosyal-etki-degerlendirme-csed-raporu-10.html> 06 Ekim 2018
- Özdağ, M., 2015. Antik Metallerin Restorasyonu ve Konservasyon, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Arel Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Moda ve Tekstil Tasarım Programı, 186.
- Özgül, H. E., 2012. Cıva Özenleştirilmesinde Schiff Bazı Kullanılması ve Cıvanın AAS Soğuk Buhar Tekniği ile Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Ankara, 66.
- Öztürk, N., 2014. İçme Suyu Arıtma Tesisi Atık Çamurunun Sulu Çözümlerden Bazı Kirlenici Türlerin Adsorpsiyonla Gideriminde Kullanılabilirliğinin Araştırılması ve Yapay Sinir Ağları İle Modellenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, 207.
- Rani, L., Basnet, B. ve Kumar, A., 2011. Mercury Toxicity, Encyclopedia of Environmental Health, 705–712.
- Reyes, M., Patiño, F., Tavera, F. J., Escudero, R., Rivera, I. ve Pérez, M., 2009. Kinetics and Recovery of Xanthate-Copper Compounds by Ion Flotation Techniques, Journal of the Mexican Chemical Society, 53, 1, 15–22.
- Rice, K. M., Walker, E. M., Wu, M., Gillette, C. ve Blough, E. R., 2014. Environmental Mercury and Its Toxic Effects, Journal of Preventive Medicine and Public Health, 47, 2, 74–83.
- Richard, J. H., 2016. Mercury Contaminated Groundwater : Speciation Analysis , Modeling and Remediation, PhD Thesis, TU Braunschweig, Institut für Geoökologie, Umweltgeochemie, 155.

- Rose, A. W., Hawkes, W. E. ve Webb, J. S., 1979. *Geochemistry in Mineral Exploration*, 2nd Ed., Academic Press, London, 657.
- Rowley, A. G., Husband, F. M. ve Cunningham, A. B., 1984. Mechanisms of Metal Adsorption from Aqueous Solutions by Waste Tyre Rubber, Water Research, 18, 8, 981–984.
- Rubisov, D. H., Papangelakis, V. G. ve Kondos, P. D., 1996. Fundamental Kinetic Models for Gold Ore Cyanide Leaching, Canadian Metallurgical Quarterly, 35, 4, 353-361.
- Rytuba, J. J., 2003. Mercury from Mineral Deposits and Potential Environmental Impact, Environmental Geology, 43, 3, 326–338.
- Saatçi, A. D., 2011. Eser Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Tayininde Modifiye Edilmiş Nano Malzemelerle Ayrılması ve Zenginleştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, İstanbul.
- Sağlam, E. S. ve Akçay, M., 2016. Chemical and Mineralogical Changes of Waste and Tailings from the Murgul Cu Deposit (Artvin, NE Turkey): Implications for Occurrence of Acid Mine Drainage, Environmental Science and Pollution Research, 23, 7, 6584–6607.
- Sandberg, R. G., Simpson, W. W. ve Staker, W. I., 1984. Calcium Sulfide Precipitation of Mercury During Cyanide Leaching of Gold Ores, Bureau of Mines Report of Investigations, 13.
- Sayın, Z. E., 2010. Altın Konsantresinden Doğrudan Liç ile Altın Eldesi, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü, Cevher Hazırlama Anabilim Dalı, İzmir, 188.
- Sayiner, B., 2012. Siyanür Liçinde Altının Aktif Karbona Adsorpsiyonunda Çeşitli Metallerin Etkisinin Araştırılması, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Cevher Hazırlama Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul, 101.
- Sevdiç, D., Fekete, L. ve Meider, H., 1980. Macrocyclic Polythiaethers as Solvent Extraction Reagents—III: Extraction and Complex Formation of Silver(I) and Mercury(II) Picrates, J. Inorg. Nucl. Chem., 42, 885–889.
- Sharpe, A. G., 1976. *The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals*, London, Academic Press, 302.
- Shen, Y., Nagaraj, D. R., Farinato, R. ve Somasundaran, P., 2016. Study of Xanthate Decomposition in Aqueous Solutions, Minerals Engineering, 93, 10–15.
- Sheya, S. A. N., Maysilles, J. H. ve Sandberg, R. G., 1988. Selective Electrowinning of Mercury From Gold Cyanide Solutions, Bureau of Mines Report of Investigations, 13.
- Sillitoe, R. H., 1995. Exploration and Discovery of Base and Precious-Metal Deposits in The Circum-Pacific Region During The Last 25 Years, Resour Geol Spec Issue 19, Society of Resource Geology, 119.

- Simpson, W. W., Staker, W. L. ve Sandberg, R. G., 1986. Calcium Sulfide Precipitation of Mercury, Bureau of Mines Report of Investigations, 8.
- Singh, J., Huang, P. M., Hammer, U. T. ve Liaw, W. K., 1996. Influence of Citric Acid and Glycine on the Adsorption of Mercury (II) by Kaolinite Under Various pH Conditions, Clays and Clay Minerals, 44, 1, 41–48.
- SME., 1985. Mineral Processing Handbook, Volume-2 (N. L. Weiss, Ed.), Society of Mining Engineers of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc., New York, 1030.
- Solujic, L., VanDyke, M. R., Milosavljevic, E. ve Hendrix, J., 1996. Stabilization (Precipitation) of Mercury From Precious Metals Extraction Waste Utilizing Trimercapto-s-Triazine. Second International Symposium on Extraction and Processing for the Treatment and Minimization of Wastes, 215–224.
- Staker, W. L., Simpson, W. W. ve Sandberg, R. G., 1983. Mercury Removal from Gold Cyanide Leach Solution, Society of Mining Engineers of AIME.
- Staker, W. L., Simpson, W. W. ve Sandberg, R. G., 1984. Mercury Removal from Gold Cyanide Leach Solution, Minerals and Metallurgical Processing, 56–61.
- Stevens, J. G., 2015. Selective Removal of Mercury from Gold Bearing Streams, Johnson Matthey Technology Review, 59, 4, 322.
- Sunderland, E. M. ve Chmura, G. L., 2000. An Inventory of Historical Mercury Emissions in Maritime Canada: Implications for Present and Future Contamination, Science of the Total Environment, 256, 1, 39–57.
- Sven, H., 2009. Technologies for the Stabilization of Elemental Mercury and Mercury-Containing Wastes, Gesellschaft für Anlagen- und Reaktorsicherheit (GRS) mbH, 55.
- Sven, H., Opperman, U. ve Brasse, T., 2014. Behaviour of Mercury and Mercury Compounds at the Underground Disposal in Salt Formations and Their Potential Mobilisation by Saline Solutions, Umwelt Bundesamt, 126.
- Swain, E.B., Jakus, P.M., Rice, G., Lupi, F., Maxon, P.A., Pacyna, J.M., Penn, A., Spiegel, S.J. ve Veiga M., 2007. Socioeconomic Consequences of Mercury Use and Pollution, Royal Swedish Academy of Sciences, 36, 1.
- Tare, V., Chaudhari, S. ve Jawed, M., 1992. Comparative Evaluation of Soluble and Insoluble Xanthate Process for Heavy Metal Removal From Wastewaters, Wal. Sci. Tech., 26, 1–2, 237–246.
- Tassel, F., Rubio, J., Misra, M. ve Jena, B. C., 1997. Removal of Mercury from Gold Cyanide Solution by Dissolved Air Flotation, Minerals Engineering, 10, 8, 803–811.
- Tauanov, Z., Tsakiridis, P. E., Mikhalovsky, S. V. ve Inglezakis, V. J., 2018. Synthetic Coal Fly Ash-Derived Zeolites Doped with Silver Nanoparticles for Mercury (II) Removal from Water, Journal of Environmental Management, 224, 164–171.

- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. ve Sutton, D. J., 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment, In: Molecular, Clinical and Environmental Toxicology. Luch A (ed). Experientia Supplementum, 101,133-164.
- Tessele, F., Misra, M. ve Rubio, J., 1998. Removal of Hg, As and Se Ions from Gold Cyanide Leach Solutions by Dissolved Air Flotation, Minerals Engineering, 11, 6, 535–543.
- Trasande, L., Landrigan, P. J. ve Schechter, C., 2005. Public Health and Economic Consequences of Methyl Mercury Toxicity to the Developing Brain, Environmental Health Perspectives, 113, 5, 590–596.
- Ullrich, S. M., Tanton, T. W. ve Abdrashitova, S. A., 2001. Mercury in the Aquatic Environment: a Review of Factors Affecting Methylation, Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 31, 3, 241–293.
- Uludag, Y., Özbelge, H. Ö. ve Yilmaz, L., 1997. Removal of Mercury from Aqueous Solutions via Polymer-Enhanced Ultrafiltration, Journal of Membrane Science, 129, 1, 93–99.
- UNEP., 2011. Technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of elemental mercury and wastes containing or contaminated with mercury (Revised), Conference of the Parties to the Basel Convention on the Control of Transboundary Movements of Hazardous Wastes and Their Disposal Tenth meeting, Cartagena, Colombia, 17–21 October, Proceeding Book: 1–65.
- URL-1, <https://www.gold.org/goldhub/data/historical-mine-production> 12 Aralık 2019
- URL-2, <https://www.statista.com/statistics/605661/distribution-of-gold-reserves-worldwide-by-select-country/> 12 Aralık 2019
- URL-3, <https://www.silverinstitute.org/mine-production/> 14 Aralık 2019
- URL-4, <https://www.ceicdata.com/en/indicator/turkey/gold-production> 13 Aralık 2019
- URL-5, [http://www.24hgold.com/english/stat_country_detail.aspx?titre=history of silver production&pays=Turkey&deid=29364B1670](http://www.24hgold.com/english/stat_country_detail.aspx?titre=history%20of%20silver%20production&pays=Turkey&deid=29364B1670) 08 Ekim 2018
- URL-6, <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html> 15 Kasım 2019
- URL-7, <http://www.infomine.com/ChartsAndData/ChartBuilder.aspx?z=f&gf=137121..&dr=max&cd=1> 09 Ekim 2018
- URL-8, <http://www.cgs.gov.cn/ddzt/kydh/2017kydh/kjcx/201709/P020170921524008422172.pdf>, 11 Aralık 2019
- URL-9, <http://gyti.techpedia.in/project-detail/chemoremediation-of-mercury-pollutants/5807> 14 Aralık 2019
- URL-10, <https://www.pureearth.org/fact-sheet-mercury-2015/> 14 Aralık 2019

- URL-11, <http://www.grida.no/resources/7784> 15 Aralık 2019
- URL-12, <https://www.centro.com.tr/wp-content/uploads/2018/12/Cıva-Zehirlenmesi.pdf>
14 Aralık 2019
- URL-13, <https://www.mercuryfreekids.org/mercury101/2015/04/mercury-poisoning-from-amalgam-fillings.html> 14 Aralık 2019
- URL-14, <https://pulitzercenter.org/reporting/mercury-poisoning-among-indonesian-mining-communities#slideshow-18> 14 Aralık 2019
- URL-15, http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0365-05962009000100011&lng=en&nrm=iso&tlng=en 14 Aralık 2019
- URL-16, http://wedocs.unep.org/xmlui/bitstream/handle/20.500.11822/11612/DELA_Stabilisation_Technology_for_Metallic_Mercury_Workshop_May_2012.PDF?sequence=1&isAllowed=y 11 Ekim 2019
- URL-17, <https://www.mayasa.es/comercializacion-mercurio.aspx?lang=en-GB>, 15 Ekim 2019
- URL-18, <https://nenedir.com.tr/dimer-nedir/>, 09 Aralık 2019
- URL-19, <http://delloyd.50megs.com/moreinfo/hydride.html>, 11 Aralık 2019
- URL-20, <https://turkish.alibaba.com/product-detail/excellent-price-of-sodium-sulfide-na2s-sodium-sulphide-1657342261.html?spm=a2700.8699010.normalList.73.64f235446PHMBO%0A>, 10 Ağustos 2018
- URL-21, https://www.alibaba.com/product-detail/Potassium-Amyl-Xanthate_62127127274.html?spm=a2700.7724838.0.0.755c5f02kQF4sR&s=p 04 Ocak 2020
- URL-22, https://www.alibaba.com/product-detail/Potassium-Ethyl-Xanthate_62128027312.html?spm=a2700.7724857.normalList.2.60ed480fppRZ5s&s=p 04 Ocak 2020
- URL-23, https://www.alibaba.com/product-detail/Flotation-Collector-made-in-China-Sodium_62013002677.html?spm=a2700.7724838.0.0.7b825501kbwdA7%0D%0A 04 Ocak 2020
- URL-24, <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/p8765?lang=en®ion=TR%0A> 12 Haziran 2018,
- URL-25, https://www.alibaba.com/product-detail/High-quality-Sodium-dimethyldithiocarbamate-withCAS_60729436081.html?spm=a2700.7724857.normalList.63.78a4244bBNdLh%0A 12 Haziran 2018
- URL-26, <https://nptel.ac.in/content/storage2/courses/103108100/module5/module5.pdf> 15 Kasım 2019
- Uslu, T., 2012. Madenler ve Savaşlar, Madencilik Türkiye, 4, 25, 46-60.

- Ünlü, N., 2004. Bazı Toksik Metallerin Fonksiyonel Gurup Bağlanmış Sporopollenin Üzerine Adsorpsiyonu ve Termodinamik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Konya, 108.
- Valenzuela, A. ve Fytas, K., 2002. Mercury Management in Small-Scale Mining, International Journal of Mining, Reclamation and Environment, 16, 2–23.
- Velasquez-Lopez, C. P., Veiga, M. M., Klein, B., Shandro, J. A. ve Hall, K., 2011. Cyanidation of Mercury Rich Tailings in Artisanal and Small Scale Gold Mining Identifying, Journal of Cleaner Production, 19, 1125–1133.
- Velepini, T., Pillay, K., Mbianda, X. ve Arotiba, O. A., 2019. Carboxymethyl Cellulose Thiol-Imprinted Polymers Synthesis, Characterization and Selective Hg(II) Adsorption, Journal of Environmental Sciences (China), 79, 280–296.
- Vikrant, K. ve Kim, K. H., 2019. Nanomaterials for the Adsorptive Treatment of Hg(II) Ions from Water, Chemical Engineering Journal, 358, 264–282.
- Wang, J., Xing, Y., Xie, Y., Meng, Y., Xia, J. ve Feng, X., 2019. The Use of Calcium Carbonate-Enriched Clay Minerals and Diammonium Phosphate as Novel Immobilization Agents for Mercury Remediation: Spectral Investigations and Field Applications, Science of the Total Environment, 646, 1615–1623.
- Washburn, C. ve Hill, E., 2003. Mercury Retorts for the Processing of Precious Metals and Hazardous Wastes, Jom, 55, 4, 45–50.
- Wills, B.A. ve Napier-Munn, T.J., 2006. Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery, Elsevier Science & Technology, 444.
- Xu, D., Wu, W. D., Qi, H. J., Yang, R. X. ve Deng, W. Q., 2018. Sulfur Rich Microporous Polymer Enables Rapid and Efficient Removal of Mercury(II) from Water, Chemosphere, 196, 174–181.
- Yadav, V. B., Gadi, R. ve Kalra, S., 2019. Clay Based Nanocomposites for Removal of Heavy Metals from Water: a Review, Journal of Environmental Management, 232, 803–817.
- Yaylali-Abanuz, G., Tüysüz, N. ve Akaryali, E., 2012. Soil Geochemical Prospection for Gold Deposit in The Arzular Area (NE Turkey), Journal of Geochemical Exploration, 112, 107–117.
- Yiğit, Ö., 2015. Gold Metallogeny of Turkey – a Quantitative Assessment, Mining Turkey, 5, 44–47.
- Yilmaz, H., Oyman, T., Arehart, G. B., Colakoglu, A. R. ve Billor, Z., 2007. Low-Sulfidation Type Au-Ag Mineralization at Bergama, Izmir, Turkey, Ore Geology Reviews, 32, 1–2, 81–124.

- Yilmaz, H., Oyman, T., Sonmez, F. N., Arehart, G. B. ve Billor, Z., 2010. Intermediate Sulfidation Epithermal Gold-Base Metal Deposits in Tertiary Subaerial Volcanic Rocks, Sahinli/Tespih Dere (Lapseki/Western Turkey), Ore Geology Reviews, 37, 3–4, 236–258.
- Yilmaz, H., Sönmez, F. N., Akay, E., Şener, A. K. ve Tezel Tufan, S., 2013. Low-Sulfidation Epithermal Au-Ag Mineralization in the Sındırgı District, Balıkesir Province, Turkey, Turkish Journal of Earth Sciences, 22, 4, 485–522.
- Yoğurtcuoğlu, E., 2017. Oksitlenmiş Refrakter Au/Ag Cevherlerinin Siyanürlenmesinde Öğütme ve Alkali İşlemin Etkisi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı, Trabzon, 238.
- Zahir, F., Rizwi, S. J., Haq, S. K. ve Khan, R. H., 2005. Low Dose Mercury Toxicity and Human Health, Environmental Toxicology and Pharmacology, 20, 2, 351–360.
- Zhang, W. B., Yang, X. A., Ma, Y. Y., Zhu, H. X. ve Wang, S. B., 2011. Continuous Flow Electrolytic Cold Vapor Generation Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Hg in Water Samples, Microchemical Journal, 97, 2, 201–206.

ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Eskişehir’de doğdu. Eskişehir’de ilk, orta ve lise öğrenimini tamamladı. Lisans eğitimine 2003 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Mimarlık Fakültesi Maden Mühendisliği Bölümü’nde başladı. “Kolemanit Cevherinin Isıl İşleme Zenginleştirilmesi” adında bitirme tez çalışmasını tamamlayarak 2007’de bölüm birincisi olarak mezun oldu. K.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda aynı yıl yüksek lisans eğitimine başladı. Erasmus programı ile 2009-2010 yılları arasında Avusturya Leoben Üniversitesi’nde eğitim alma hakkı kazandı. 2011 yılında “Pirit Külü ve Bakır Curufu Atıklarının Ağır Ortam Malzemesi Olarak Kömür Yıkamada Kullanılabilirliğinin İncelenmesi” yüksek lisans tez konusunu tamamlayarak hazırlık dahil olmak üzere 4 yılda lisansüstü eğitimini tamamlamıştır. Yarı zamanlı olarak 2008-2009 / 2010-2011 yılları arasında KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü’nde çalıştı. 2011-2012 yılları arasında KARGOLD Madencilik Tic. Ltd. Şti’de Maden Mühendisi olarak, 2012-2013 yılları arasında ise KARÇEV Çevre Yönetim ve Arıtım Tek. San. Müh. Müş. Hizm. Mad. İnş. Tic. Ltd. Şti.’de PTD (Proje Tanıtım Dosyası), ÇED Raporları, Maden İşletme Projeleri, Teknik Nezaretçilik Hizmetleri, Faaliyet raporlarının hazırlanması, GSM alımı, Patlayıcı madde kullanım izinlerinin alınması ve Maden Hukuku açısından ruhsatların takibini yaparak danışmanlık hizmetlerinde Maden Yüksek Mühendisi olarak çalışmıştır. 2013 yılı sonunda Şırnak Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Maden Mühendisliği Bölümü’nde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı. 2014 yılında KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü’nde doktora eğitimine başladı. 2018 yılı sonundan itibaren 2547 sayılı kanunun 35. Maddesi ile KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Bölümü’nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır. Doktora çalışması halen devam etmekte olup siyanürlü liç çözeltilerinden cıva uzaklaştırması üzerine çalışmaktadır. Doktora tezi kapsamında bir uluslararası hakemli dergide makale yayınlanmıştır. Evli ve bir çocuk annesi olup İngilizce bilmektedir.

Doktora Tezinden Yapılan Yayın:

Kantarcı, S. ve Alp İ., 2019, Removal of mercury from cyanide solution (Siyanürlü çözeltilerden cıvanın uzaklaştırılması), Karadeniz Chem. Sci. Tech. 4.