

## Pomza ve Hidrojen Peroksitle Siyanürün Bozundurulması

M. Kitis

*Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Müh., İsparta*

A. Akçıl

*Süleyman Demirel Üniversitesi, Maden Müh., İsparta*

E. Karakaya, N.Ö. Yiğit, G. Civelekoğlu

*Süleyman Demirel Üniversitesi, Çevre Müh., İsparta*

**ÖZET:** Bu araştırma çalışmasının amacı, siyanürün heterojen katalizör olarak bakır kaplanmış pomza ve hidrojen peroksit kullanılarak oksidatif bozundurulmasının test edilmesidir. Orijinal veya bakır kaplı pomzaların negatif yüklü serbest siyanür iyonlarını uyumsuz yüzey ilişkileri nedeniyle etkin olarak salt adsorbsiyonla gideremediği tespit edilmiştir. Beraber dozlanan peroksit ve orijinal pomzalar da siyanürü sudan ancak düşük miktarlarda giderebilmiştir. Öte yandan, bu pomzaların bakır kaplanması durumunda, peroksit oksidasyonu ile siyanürün hem giderim kinetiğinin hem de nihai giderim oranının önemli derecede arttığı bulunmuştur. Bir pomza türü içindeki benzer yüzey kimyasal tane büyüklük fraksiyonlarında, siyanür giderim kinetiğini ve nihai derecesini etkileyen ana faktörün pomza spesifik yüzey alanı olduğu bulunmuştur. Değişik pomza türleri arasında irdelendiğinde ise, pomza yüzey kimyası da (yüzey fonksiyonel grupları) giderimde çok etkili olan bir parametredir. pH 11'de pH 8'e göre daha yavaş siyanür giderim kinetiği ve daha düşük giderim oranı mevcuttur. Bu durum muhtemelen alkali şartların, peroksiti ekstra tüketmesi ve daha baskın negatif yüklü pomza yüzeyleri oluşturması gibi olumsuz etkilerinden kaynaklanabilir. Pomza gibi hafif, ucuz, kolaylıkla bulunabilen, doğal, gözenekli tanelerin bakırla kaplanıp, heterojen fazda katalizör olarak peroksit gibi oksidantlarla solüsyondan siyanür gideriminde kullanımı, sürekli akışlı tam karışım veya sabit yatak reaktör konfigürasyonlarında etkili bir proses olabilir. Bu yeni yaklaşım çözünmüş bakır uygulanan konvansiyonel proseslerdeki metal giderim problemlerini ortadan kaldırabilir niteliktedir.

**ABSTRACT:** The main objective of this work was to investigate the oxidative destruction of free cyanide with hydrogen peroxide and copper-impregnated pumice as the heterogeneous catalyst. Original or copper-impregnated pumices added alone were not effective adsorbents of negatively charged cyanide ions due to incompatible surface interactions. Peroxide and original pumices added together were also ineffective in removing cyanide. However, the use of copper-impregnated pumices and peroxide together significantly enhanced both the initial rate and extent of cyanide removal. Although copper-impregnated specific surface area was the major factor affecting the rate and extent of cyanide destruction for a particular pumice source with similar surface chemistries, the type of surface chemistry (i.e., specific functional groups) within different pumice sources also appears to be a very important factor. Lower rates and extents of cyanide removals were observed at pH of 11 compared to pH of 8 probably because of the negative impacts of alkaline conditions in terms of scavenging peroxide and forming more negatively charged pumice surfaces. The use of light, cheap, readily available, natural, and porous heterogeneous supports (i.e., pumice) impregnated with copper either in completely mixed/suspended or fixed-bed reactor configurations may be an effective treatment technology for cyanide removal in solutions. This new approach may minimize downstream metal removal problems experienced in conventional cyanide oxidation technologies.

### 1 MOTİVASYON VE AMAÇ

Siyanür arıtma metotları, siyanür geri kazanımı ve aktif karbon adsorpsiyonu gibi fiziksel prosesler, oksidasyon tabanlı kimyasal veya biyolojik prosesler

olarak sınıflandırılabilir. Çoğu siyanür oksidasyon prosesleri, siyanür ve metal komplekslerini amonyak, siyanat ve nitrat gibi daha az toksik ürünlere dönüştürme prensibine göre işletilirler. Siyanür

oksidasyonu, kimyasal, katalitik, elektrolitik, biyolojik, ultrasonik ve fotolitik metotlar kullanılarak uygulanabilir (Augugliaro vd. 1997, Saterlay vd. 2000, Botz 2001, Mudder vd. 2001). Oksidasyona dayalı kimyasal giderim proseslerinden biri de hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) prosesidir (Mudder vd. 1998, 2001, Akcil 2003). Hidrojen peroksit, serbest siyanürü ve zayıf siyanür-metal komplekslerini (nikel, bakır, kadmiyum ve çinko) etkin olarak oksitleyebilir. Çözünmüş bakır katalizör olarak oksidasyon hızını arttırabilir. Bakır katalizörü cevher kaynaklı olarak atıksuda bulunabilir veya reaktif bakır olarak atıksuya eklenebilir.

Bakır katalizörü hidrojen peroksitle siyanür oksidasyon hızını önemli ölçüde arttırırken, kataüzör olarak 30-50 mg/L gibi yüksek miktarlarda çözünür bakırın atıksuya eklenmesi, arıtma sisteminde metal uzaklaştırma ile ilgili problem oluşturabilir ve sıkı metal deşarj standartlarına uyum açısından sorunlar teşkil edebilir. Dolayısıyla, bu çalışmada öngörülen ve test edilen hipotez şöyledir:

Eğer bakır çözünmüş olarak suda kataüzör fonksiyonunu görebiliyorsa, bakırı suya eklemeyen, heterojen fazda suda çözünmeyen doğal ve zararsız partiküller/taneler (pomza gibi) üzerine kaplayarak aynı fonksiyonu görmesi sağlanabilir. Atıksudaki siyanür ve eklenen peroksit, tane üzerindeki bakır kütle transferi yoluyla ulaşır, reaksiyona girer, yüzey üzerinde katalitik siyanür oksidasyonu gerçekleşebilir. Yüzeyle kaplanan bakırın tekrar suya desorbsiyonla salınımı ihmal edilecek düzeyde olduğu varsayılırsa (test edilecek), hipotezlenen bu prosesle, özellikle düşük katı içerikli siyanür içeren atıksularda, sürekli akış/kesikli tam karışımı veya sabit yatak filtrasyon sistemleri uygulayarak ve suya ekstra metal kirliliği vermeden, siyanür etkili ve fizibil bir şekilde giderilebilir. Pomza taşının ve hidrojen peroksitin nispeten ucuzluğu, kolay bulunabilmesi, ülkemizin dünyada önemli pomza üreticilerinden biri olması, doğal pomza taşının tehlikeli ve zararlı herhangi bir bileşim içermemesi hususları hipotezlenen prosesi daha da heyecanlı hale getirmektedir.

Katalitik siyanür oksidasyonu için bakır kaplı pomza taşının test edilmesine literatürde rastlanmamıştır. Bu açıdan yapılan çalışma, literatürde bir ilki teşkil etmektedir. Çalışmanın diğer spesifik amaçları; doğal pomza türünün/ kaynağının, pomza tane büyüklüğünün, peroksit ve pomza dozlarının, pH ve sıcaklığın, pomza yüzey kimyasının katalitik yüzey oksidasyonu ile siyanür giderimine olan etkilerinin tayinidir. Ayrıca, deney matriksine, heterojen katalitik yüzey oksidasyonu yerine, doğal ya da bakır kaplanmış pomzalarla salt adsorbsiyonun ne derece siyanür giderdiğinin tespiti için de deneyler eklenmiştir.

## 2 MATERYAL VE METOT

### 2.1 Kullanılan malzemeler

Pomza numuneleri, Süleyman Demirel Üniversitesi Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden sağlanmıştır. Çeşitli fizikokimyasal karakteristiklerde, üç değişik kaynaktan (İsparta, Kayseri ve Nevşehir) getirilen pomzalar kullanılmıştır. Ham pomza numuneleri deneylerde kullanılmak üzere dört farklı tane boyutu fraksiyonuna (<63, 63-125, 125-250 ve 250-1000 fim) elek analiziyle ayrılmıştır. Pomza numuneleri analitik saflıkta Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.3H<sub>2</sub>O (Riedel-de Haen) kullanılarak 'yüksek yoğunlukta solüsyonda doyurma/ presipitasyon ve ısıtma işlem' metodu ile bakırla kaplanmıştır.

### 2.2 Deneysel prosedürler

Tüm deneyler, şişe-nokta metodu ile kesikli tam karışimli reaktörlerde (CMBR) değişik dozlar uygulanarak, distile su (DS) içinde sentetik siyanür solüsyonu hazırlanarak yapılmıştır. Siyanür solüsyonu hazırlamak için analitik saflıkta sodyum siyanür (NaCN) (Merck) kullanılmıştır. Serbest siyanür (CN<sup>-</sup> ve HCN) ve zayıf ve orta derecede güçlü metal-siyanür komplekslerinin (Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, Zn) toplam konsantrasyonlarını gösteren CNWAD parametresi ile siyanür analizleri yapılmıştır.

CMBR'lerde kinetik deneyler, sabit başlangıç CNWAD konsantrasyonları ile değişik hidrojen peroksit ve/veya pomza dozları, pomza türleri (değişik kaynaklı orijinal pomzalar veya bakır kaplanmış pomzalar), pomza tane boyutu fraksiyonları, pH ve sıcaklık deneyleri şeklinde yapılmıştır. Kinetik deneylerde, siyanürü uzaklaştırmak için seçilen reaksiyon süreleri 0,5, 1, 2, 4, 8 ve 24 saattir.

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

edilebilir seviyelerde ( $\pm 2$  mg/L) olduğu tespit edilmiştir.

Her deneysel matris için, CMBR'lere hidrojen peroksit ve/veya pomza dozlamasından sonra, sıcaklık kontrollü orbital karıştırıcı ve inkübatörde (Gallenkamp) uygun karışım hızında (ön testler sonucu tayin edilen 100 devir/dk ile) karıştırılmıştır. Karıştırma boyunca şişelerin dış yüzeyleri, siyanür veya peroksit fotodegradasyonunu önlemek için alüminyum folyo ile kaplanmıştır. Seçilen reaksiyon süreleri sonunda şişeler açılıp, kalıntı peroksiti (eğer dozlandıysa) gidermek ve oksidasyon reaksiyonunu durdurmak için hızlı bir şekilde sodyum süfit (NaSCb) (Carlo Erba) dozlanmıştır. Şişeler daha sonra kapatılarak, sodyum süfitin tam karışmasını sağlamak için orbital inkübatörde 100 devir/dakikada 3 dakika karıştırılmıştır. Daha sonra, şişeler açılıp, CNWAD ve bakır analizlerinden önce pomza tanelerini uzaklaştırmak için 0.45 p.m selüloz asetat steril şırınga filtrelerle süzölmüştür.

### 2.3 Analitik Metotlar

CNWAD ölçümleri kolorimetrik pikrik asit metodu ile yapılmıştır. Absorbanslar 520 nm'de UV-VIS spektrofotometresinde (UV-1601, Shimadzu) okunmuştur. Testler için kalibrasyon eğrileri (R değerleri tüm testler için 0.98-0.99 aralığındadır) hazırlanmıştır. Tüm deneylerde üçlü paralel olarak ölçülen konsantrasyonlarda varyasyon katsayıları %2-8 aralığındadır. Deneylerde stok solüsyon için, %30'luk hidrojen peroksit solüsyonu (Merck) kullanılmıştır. Tüm kimyasallar analitik saflıkta olup, stok solüsyon hazırlanmasında ve seyrelmeler için DS kullanılmıştır.

Bakır konsantrasyonları Standart Metot'a göre atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile ölçülmüştür. Pomza morfolojisini gözlemlemek ve pomza yapısındaki atomik elementleri tanımlayıp kantifiye etmek amacıyla Scanning Elektron Mikroskopu (SEM) (Philips XL 30S FEG) ve SEM-EDX (enerji dispersif x-ışın spektrometre) (Philips CM 10) kullanılmıştır. X-ray difraksiyon analizleri (XRD), Philips 1710 difraktometre (40 kV, 45 mA, aç çözümü: 0.03 2 $\theta$ , analiz süresi: -45 dak) kullanılarak yapılmıştır. Spesifik yüzey alanı ölçümleri çok noktalı BET tekniğine (N<sub>2</sub> gazı adsorpsiyonu) göre, Micromeritics Flowsorb II-2300 cihazı kullanılarak elde edilmiştir.

Pomza yüzeyi kimyası, nötral yük noktası (pH<sub>zpc</sub>, toplam net yüzey yükünün sıfır olduğu pH değeri) ve asit ve baz nötralizasyon kapasiteleri ile karakterize edilmiştir. Pomza numunelerinin pH<sub>zpc</sub> değerleri, 'pH-dengeye ulaşma metodu' ile belirlenmiştir (Karanfil 1995). Toplam yüzey asidik

grupları (NaOH adsorpsiyonu) ve toplam yüzey bazik grupları (HCl adsorpsiyonu), küçük modifikasyonlarla Boehm metodu (alkalimetrik titrasyon) uygulanarak ölçülmüştür (Summers 1986, Karanfil 1995). Genel metodoloji ile ilgili daha detaylı bilgi Karakaya 2005'ten temin edilebilir.

## 3 BULGULAR VE TARTIŞMA

### 3.1 Materyal karakterizasyonu

Orijinal pomza numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri Çizelge 1'de gösterilmiştir. Çalışılan 3 farklı pomza numunelerinin SiO<sub>2</sub> içeriği %59-74 arasında değişmekte olup, doğal pomzalar için tipik bir değerdir. İsparta pomzasında SiO<sub>2</sub> içeriği en düşük değerde olmasıyla birlikte, diğer tüm bileşenler (Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, S ve titanyum oksitler) en yüksek değerdedir. Buna ek olarak, İsparta pomzası tüm tane boyut fraksiyonlarında en düşük iç porozite göstermiştir. Doğal pomzalarda silika içeriği ile iç porozite arasında bir korelasyon olabileceği görülmektedir. Her üç pomza türü için de, tane büyüklükleri arttıkça (250-500  $\mu$ m'den 1000-2000  $\mu$ m'ye), iç porozite yüzdesinin de %11-32 arasında arttığı görülmüştür. Diğer bir yandan, artan tane boyutu ile spesifik yüzey alanı azalmaktadır (Çizelge 2) ve geniş gözenekler içeren daha büyük pomza boyutu fraksiyonları ile daha düşük yüzey alanları, literatür ile tutarlılık göstermektedir (Gündüz vd. 1998). Tane boyutları <63 ve 250-1000  $\mu$ m olan İsparta pomzası için yüzey alanları sırasıyla 14.2 ve 2.1 m<sup>2</sup>/g olarak bulunmuştur. Benzer bir şekilde, spesifik yüzey alanlarına ek olarak, çoğu doğal pomzalarda artan tane boyutuyla yoğunluğun da azaldığı görülmüştür (Gündüz vd. 1998). Bununla birlikte, aynı tane boyutundaki farklı pomza kaynakları karşılaştırıldığında, iç porozite ile yüzey alanı arasında pozitif ilişki olduğu görülmüştür. Örneğin, Kayseri pomzası en yüksek porozite ve yüzey alanına sahiptir. Bu sonuç, gözenek yapıları ve gözenek boyutu dağılımlarının pomza kaynağına göre önemli derecede değişiklik gösterdiğini, bunun da adsorpsiyon reaksiyonları için mevcut yüzey alan miktarını etkileyebileceğini belirtmektedir.

Pomza yüzey alanına bakır kaplama etkisi tutarlı değildir. İsparta pomzasının en küçük tane boyutu için (<63  $\mu$ m) bakır kaplama ile yüzey alanı önemli ölçüde azalırken, en büyük tane boyutunda (250-1000  $\mu$ m) bir miktar artmıştır (Çizelge 2). Bu sonuç, BET analizinde, bakır kaplamanın azalttığı göstermektedir; bununla birlikte, daha büyük ve daha çok gözenek ile en büyük tane boyutu için bu etki minimumdur. Ayrıca, Kayseri ve Nevşehir pomzaları için tespit edilen farklı eğilimler, bakır kaplamanın yüzey

Cizelge 1. Orjinal pomza numunelerinin fizikokimyasal karakteristikleri

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

<sup>a</sup>XRD analizinden elde edilmiştir. <sup>b</sup>Deteksiyon limitinin altında. <sup>c</sup>Tüm birbiriyle içeride bağlı açık ve kapalı gözenekleri içerir. <sup>d</sup>Yukarıdaki tüm pomzalar için yoğunluklar (gözenekler dahil) genel olarak 0.5-1.0 g/cm<sup>3</sup>dür.

Cizelge 2. Orjinal ve bakır kaplı pomza numunelerinin elemental kompozisyonları ve yüzey alanları

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

<sup>a</sup>NaOH tutulması. <sup>b</sup>HCl tutulması. <sup>c</sup>Ağırlık olarak. SEM-EDX analizlerinden elde edilmiştir. <sup>d</sup>Üçlü analizlerin ortalamasıdır. <sup>e</sup>Ölçülmemiştir. <sup>f</sup>Cl: Bakır kaplanmış.

<sup>g</sup>Deteksiyon limitinin altında. Pomza kaynakları için kodlamalar: Isp: İsparta; Kay: Kayseri; Nev: Nevşehir.

alanlarına olan etkisinin, pomza kaynağına, gözenek yapısına, yüzey kimyasal karakteristiklerine ve kaplamanın yüzey kimyası ile gözenek yapısını nasıl etkilediğine bağlı olduğunu göstermiştir.

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

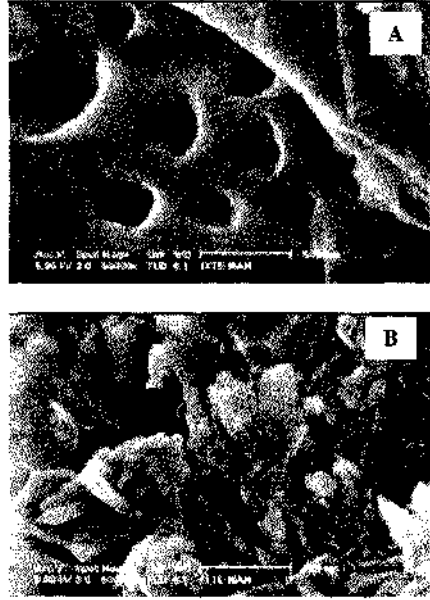
SEM-EDX element analizleri, bakır kaplanmış İsparta pomzalarının her iki tane boyutunda da (<63 and 250-1000  $\mu$ m), pomzaların bakır içeriğinin (yüzde ağırlık olarak) önemli ölçüde arttığını göstermektedir. Bu durum da başarılı kaplama işleminin göstergesidir (Çizelge 2). En büyük tane boyutlarında (250-1000  $\mu$ m) bakır kaplama daha etkili olmuştur. Bu durum daha fazla ve daha büyük gözenek boyutu içeren bu tane fraksiyonunun bakıra sorpsiyon prosesiyle daha fazla kaplanma şansı vermesi olarak açıklanabilir. Şekil 1 orijinal ve bakır kaplanmış İsparta pomzasının SEM fotoğraflarını göstermektedir.

### 3.2 Siyanür giderimi

CMBR'lerde 24 saat reaksiyon süresinden sonra orijinal ve bakır kaplanmış pomzaların tüm tane büyüklük fraksiyonlarında, sadece adsorpsiyon yoluyla (peroksit eklenmeksizin) siyanür giderimi genel olarak %20'den daha düşük değerlerdedir. Kinetik deneylerden elde edilen sonuçlar, doğal

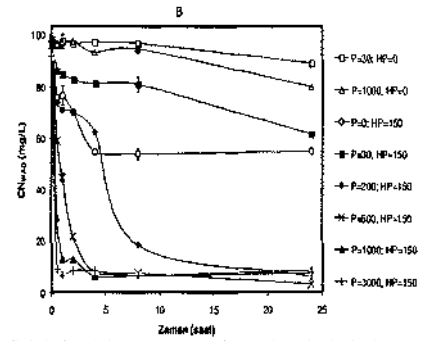
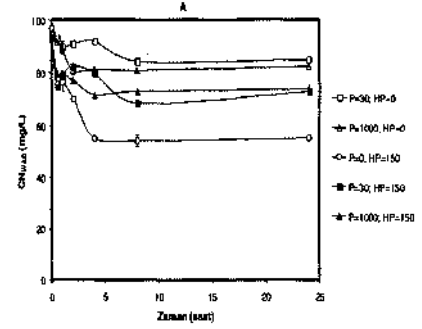
pomzaların (orijinal veya bakır kaplanmış) negatif yüklü siyanür iyonlarını sadece adsorpsiyonla etkin olarak gideremediğini göstermektedir. Bu durum muhtemelen pomza yüzeyi ve siyanür iyonları arasındaki uyumsuz yüzey etkileşimlerinden kaynaklanmaktadır. Pomzaların pH<sub>pzc</sub> değerlerine dayanarak, deney pH'ı olan 8'de tüm pomza yüzeylerinin (orijinal İsparta pomzası hariç) baskın olarak negatif yüklü olması gerekmektedir. Baskın negatif yüklü yüzeyler de bekleneceği üzere siyanür adsorpsiyonunu azaltır. Dictor vd.'nin 1997 yılında yaptığı çalışmada sabit yataklı reaktörlerde destek maddesi olarak kullanılan pomza taşının toplam veya serbest siyanürü adsorblamadığı görülmüştür ve bu tez çalışmasıyla tutarlıdır. Kinetik deneylere benzer olarak, test edilen pomza dozlarında (30-1000 mg/L), 24 saat karıştırma sonucu denge testlerinde de düşük siyanür giderimleri, dolayısıyla da düşük adsorpsiyon kapasiteleri tespit edilmiştir. Genel olarak, 4-8 saatlik adsorpsiyon süresinden sonra giderimin önemsiz olduğu bulunmuştur. Bakır kaplamanın adsorpsiyona olan etkisi incelendiğinde, Kayseri pomzasının tüm tane boyutlarında siyanür adsorpsiyon hızı ve nihai giderim yüzdesi bir miktar artış göstermiştir. Öte yandan, bakır kaplamadan sonra yüzey asiditesini ve negatif yüzey yükünü artırması sebebiyle İsparta pomzasının tüm tane boyutları için adsorpsiyon hızının azaldığı görülmüştür. Bununla birlikte, 24 saat adsorpsiyon süresinden sonraki siyanür giderim miktarları karşılaştırılabilir değerlerdedir. Bu sonuçlar genel kapsamda, materyal karakterizasyonu çalışmalarındaki bulgularla tutarlı olarak, bakır kaplamanın siyanür adsorpsiyonuna olan etkisinin, pomza kaynağına ve orijinal pomzanın fizikokimyasal karakteristiklerine bağlı olarak değişebileceğini göstermektedir.

Şekil 2a orijinal pomzalar ve/veya hidrojen peroksit ile adsorpsiyon ve/veya oksidasyon sonucu siyanür giderimini göstermektedir. 30 veya 1000 mg/L pomza dozları ile adsorpsiyon sonucunda, siyanür gideriminin sadece %15 civarında olduğu bulunmuştur. 150 mg/L peroksit ile oksidasyon sonucu %43 civarında siyanür giderimi olmuştur. Bu sonuçlar, altın madenciliğinde düşük katı içeriğine sahip atıksularda ve atık çamurlarda yapılan deneylerde gözlenen değerlerle tutarlılık göstermektedir (Botz 2001, Mudder vd. 2001, Kitis vd. 2005). Peroksit ve orijinal pomzaların beraber eklenmesinin de siyanür giderimine etkisiz olduğu görülmüştür. Bu durumdaki giderimin, sadece peroksitin kullanıldığı durumdaki giderimden bile düşük olması, orijinal pomza yüzeyinin peroksiti ekstra olarak bozduğunu göstermektedir.

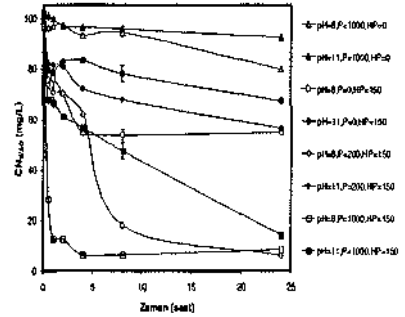


Şekil 1. Orjinal (A) ve bakır kaplanmış (B) İsparta pomzasinin SEM fotoğrafları (tane boyutu: <63 /un).

Orjinal pomzalarla karşılaştırıldığında, bakır kaplamanın salt adsorpsiyonla siyanür giderimini arttırmadığı görülmüştür (Şek. 2a,b). Bununla birlikte, değişik tane boyutlarında test edilen her üç doğal pomza için, bakır kaplanmış pomzaların ve peroksitin birlikte kullanılması ile siyanür giderimi önemli ölçüde artmıştır. Sabit peroksit dozunda, artan bakır kaplanmış pomza dozları ile siyanür giderim hızı ve nihai miktarı önemli oranda artmıştır (Şek. 2a,b). Siyanür giderimi, pomza dozu >500 mg/L ve peroksit dozu 150 mg/L olduğu durumda %90'lara ulaşmış, 4-8 saat reaksiyon süresi sonrasında CNWAD değeri 5 mg/L'nin altına düşmüştür. Kinetik deneyler pomza dozunun 500 mg/L'den büyük olduğu durumlarda, 2-4 saat reaksiyon süresinin nihai siyanür giderim değerlerine ulaşmak için yeterli olduğunu göstermiştir. Tüm bu sonuçlar, heterojen destek malzemesi olarak kullanılan doğal pomza tanelerinin bakırla kaplanması sonucu, peroksit oksidasyonu ile siyanür degradasyonunu önemli ölçüde katalizlediği ve aynı zamanda da nihai giderim miktarlarını arttırdığını göstermektedir.



Şekil 2. Adsorpsiyon ve/veya katalitik hidrojen peroksit oksidasyonu ile orjinal (A) ve bakır kaplanmış pomzalar (B) ile siyanür giderimi. Tane boyutu:<63 fim (Isp). pH:8; T:20 °C. HP:hidrojen peroksit. Tüm dozlar mg/L'dir. Hata barları istatistikî %95 güven sınırlarını göstermektedir.



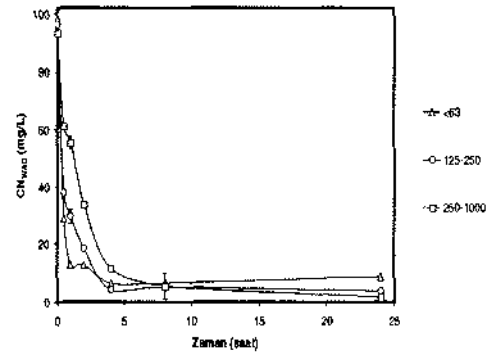
Şekil 3. Bakır kaplanmış pomza ve/veya peroksit ile solüsyon pH değerinin siyanür giderimine etkisi. Tane boyutu:<63 /tm (Isp). T:20 °C. P:pomza. HP:hidrojen peroksit.

Bakır kaplanmış pomza ve peroksit ile solüsyon pH'sının siyanür giderimine olan etkisi Şekil 3'te gösterilmiştir. Sadece pomza veya peroksit kullanımı, ya da her ikisinin birlikte kullanımı gibi tüm durumlarda, siyanür giderim kinetiği ve nihai giderim miktarı, pH 11 ile karşılaştırıldığında pH 8'de daha yüksektir. Bu sonuç pomzaların pHpc değerlerine göre, salt adsorpsiyon mekanizması için beklenen bir durumdur. Çünkü pomza yüzeyleri pH 11'de pH 8'e göre daha negatif yüklüdür, dolayısıyla negatif yüklü siyanür iyonlarının adsorpsiyonu olumsuz etkilenir. Benzer olarak, hiçbir katalizör kullanmadan sadece peroksit kullanımı ile siyanür oksidasyonunun düşük pH değerlerinde (8-9 gibi), daha etkili olduğu görülmüştür ve daha önceki çalışmalarımızdaki bulgularla tutarlıdır (Kitis vd. 2005). Bunun nedeni yüksek pH değerlerinde (alkali şartlar) peroksitin daha fazla bozunması olarak açıklanabilir. Peroksit ve pomzanın birlikte eklendiği durumlarda da, pH 11'de siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarı daha düşük bulunmuştur. Bu bulgunun açıklaması olarak; yukarıda bahsedilen iki etmenin (yüksek pH'larda pomza yüzeyinin daha negatif olması ve peroksitin daha fazla bozunması) birleşik etkisi verilebilir. Daha fazla negatif yüklü pomza yüzeyi, siyanür iyonunun yüzeye yaklaşım tutunmasını, dolayısıyla da yüzey üzerinde peroksitle katalitik oksidasyonunu engeller. Bununla birlikte, oksidasyon tabanlı çoğu siyanür antma teknolojilerinin HCN gazı oluşumunu minimuma indirmek için pH 10.5-11 değerlerinde çalıştırıldığı da hatırlanmalıdır.

Birçok oksidasyon reaksiyonunda olduğu gibi, 20 °C'deki siyanür giderim kinetiği 10 °C'dekinden daha hızlı olarak tespit edilmiştir. Sıcaklık yükselmesinin oksidasyon üzerine olumlu etkisi olmakla beraber, bu etki sabit peroksit dozunda artan pomza dozlarıyla azalmaktadır, örneğin, 3000 mg/L pomza dozunda, esasen sıcaklığın bir etkisi bulunmamaktadır. Aşırı miktarda katalizör eklenmesinin, düşük sıcaklıklardaki kinetiği yavaşlatıcı olumsuz etkileri ortadan kaldırmış olduğu tespit edilmiştir.

İsparta pomzasının bakır kaplanmış tane boyutlarının siyanür giderimine etkisi Şekil 4'te gösterilmiştir. Diğer pomza türleri, farklı pomza ve peroksit dozları ve pH 11'de yapılan deneylerde de benzer trendler gözlenmiştir. 8-24 saat oksidasyon süresinden sonra nihai olarak elde edilen siyanür giderimleri karşılaştırılabilmesine rağmen, diğer değişkenler sabit kaldığında, tane boyutlarının küçülmesiyle, başlangıç giderim hızı artmaktadır. En küçük tane boyutundaki (<63  $\mu$ m) başlangıç giderim hızının (0-2 saat), en büyük tane boyutuna (250-1000  $\mu$ m) göre 1.35 kat fazla olduğu

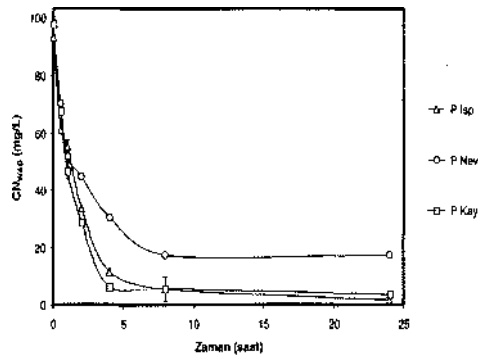
görülmüştür. Bakır kaplanmış İsparta pomzasının farklı tane boyutlarındaki yüzey kimyalarının benzer olmasından dolayı, bu trend yalnızca spesifik yüzey alanı ile açıklanabilir. Spesifik yüzey alanlarının tane boyutlarıyla ters orantılı olduğu önceden bahsedildiği gibi tespit edilmiştir. Bakırla kaplanmış yüzey alanının artmasıyla, heterojen, katalitik yüzey siyanür oksidasyon kinetiği artmaktadır. Ayrıca, daha küçük tane boyutlarında iç gözeneklere difüzyon yoluyla siyanürün kütle taşınımının daha hızlı olması beklenebilir ki böyle bir durum aktif karbon gibi bir çok adsorbent için geçerlidir. Bununla birlikte, sabit yataklı veya askıda tam karışmalı reaktör sistemleri gibi antma proseslerinde kullanılması durumunda, küçük tane boyutlu pomzalar, daha fazla hidrolik kayıplara sebep olması veya sedimentasyon yoluyla katıların ayrılmasında zorluklar çıkarması gibi nedenlerle makul bir seçim olmayabilir.



Şekil 4. Bakır kaplanmış pomza tane boyutlarının siyanür giderimine etkisi (Isp pomzası). pH:8; T:20 °C. Pomza dozu: 1000 mg/L. Peroksit dozu: 150 mg/L. Tane boyutları:  $\mu$ m.

Şekil 5'de diğer tüm değişkenlerin sabit olduğu durumlarda, orijinal pomza kaynaklarının siyanür giderimine etkileri gösterilmiştir. Önceki tartışmalarda spesifik yüzey alanlarının kinetikler üzerine olumlu etkileri olduğu göz önüne alınırsa, bakır kaplanmış Nevşehir pomzasının en büyük yüzey alanı (Çizelge 2) ile en hızlı giderim kinetiğini göstermesi beklenebilir. Ancak, diğer iki pomza kaynağı için sonuçlar karşılaştırılabilirken, ters bir trendle, Nevşehir pomzasında en düşük siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarı gözlenmiştir. Ayrıca, çalışılan bakır kaplanmış pomza türlerinde (250-1000  $\mu$ m) yüzey fonksiyonel gruplarının toplam miktarları ve pHpc değerleri önemli derecede farklılıklar arz etmemektedir. Tüm bu sonuçlar

göstermektedir ki, benzer yüzey kimyasına sahip sabit bir pomza kaynağının farklı tane fraksiyonlarında bakır kaplanmış spesifik yüzey alanı siyanür giderimini etkileyen ana faktör olsa da, farklı pomza kaynakları için yüzey kimyası türü de (spesifik fonksiyonel grup gibi) çok önemli bir faktördür. Bu tür spesifik fonksiyonel yüzey grupların tam olarak karakterizasyonu bu çalışmada ölçülen pH<sub>pzc</sub>, toplam yüzey asidik ve bazik grupları gibi genel parametrelerle elde edilemeyebilir. Daha detaylı pomza yüzey karakterizasyonu için daha kompleks analitik tekniklerin uygulanması gerekmektedir.



Şekil 5. Bakır kaplanmış pomza kaynaklarının siyanür giderimine etkisi. Tane boyutu:250-1000 jixni. pH:8; T:20 °C. Pomza dozu: 1000 mg/L. Peroksit dozu: 150 mg/L.

Tam karışımli kesikli reaktör deneyleri boyunca bakır kaplanmış pomzaların stabilitesi incelendiğinde, en büyük pomza (3000 mg/L) ve peroksit (150 mg/L) dozlarında, 48-72 saat gibi uzun karıştırma süreleri sonunda solüsyona salınan bakır konsantrasyonunun genel olarak 4-7 mg/L seviyelerinden daha düşük olduğu bulunmuştur. Kaplama metodlarının geliştirilmesi veya iyileştirilmesi ile suya bakır sahnımları en az düzeye indirilebilir. Bu bağlamda laboratuvar çalışmalarımız devam etmektedir. Öte yandan, bu çalışmada belirtilmiş olan solüsyona salınan bakır miktarlarının, hidrojen peroksit veya SCh/hava gibi konvansiyonel siyanür oksidasyon proseslerinde atık çamurlara veya solüsyonlara dozlanan bakır miktarlarından çok daha düşük olduğu göz önünde bulundurulmalıdır.

#### 4 SONUÇLAR

Başarılı bir kaplama prosesinin göstergesi olarak kaplama sonrası pomzaların bakır içeriği önemli ölçüde artmıştır. Bakır kaplamanın yüzey alanına olan etkisi pomza kaynağına, gözenek yapısına ve yüzey kimya karakteristiklerine bağlıdır. Orijinal veya bakır kaplanmış pomzaların negatif yüklü siyanür iyonları için pH 8 ve 11'de etkiü adsorbent olmadıkları tespit edilmiştir. Test edilen çoğu pomza yüzeylerinin (pH<sub>pzc</sub> değerlerine göre) suda pH 7-8'den daha büyük değerlerde baskın olarak negatif yüklü olması beklenmektedir. Dolayısıyla, negatif yüklü siyanür iyonlarıyla uyumsuz elektrostatik ilişkiler sonucu adsorpsiyon etkisiz olmaktadır. Diğer birçok adsorbentle karşılaştırıldığında pomzaların adsorpsiyon kinetiklerinin hızlı (dengeye ulaşma 4-8 saat içinde) olduğu tespit edilmiştir.

Peroksit ve orijinal pomzaların birlikte eklenmesinin siyanür giderimine olumlu bir etkisi olmamıştır. Öte yandan, test edilen her üç doğal pomza ve tüm tane fraksiyonları için, bakır kaplanmış pomzaların ve peroksitin birlikte dozlanmasıyla, siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarı önemli ölçüde artmıştır. Sabit peroksit dozunda, pomza dozunun artmasıyla siyanür giderim hızı ve nihai miktarı da artış göstermiştir. Bu bulgu, doğal pomza tanelerinin bakır kaplanarak kullanılması durumunda, suda heterojen bir katalizör görevi görüp, peroksitle birlikte siyanürü giderdiğini göstermektedir.

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

pH 8 ile karşılaştırıldığında, pH 11'de daha düşük hızda ve nihai miktarda siyanür giderimi gözlenmiştir. Bunun sebebi olarak alkali durumlarda daha fazla peroksit tüketimi ve daha negatif yüklü pomza yüzeylerinin (dolayısıyla yüzey oksidasyonu için siyanür iyonları yüzeye yaklaşamaz) oluşması gösterilebilir. Birçok oksidasyon reaksiyonu kinetikleriyle tutarlı olarak, başlangıç siyanür giderim hızı ve nihai giderim miktarının 20 °C sıcaklıkta, 10 °C'ye göre daha fazla olduğu bulunmuştur. Karıştırma boyunca pomzalardan solüsyona salınan bakır miktarı, konvansiyonel siyanür oksidasyonu teknolojilerindeki çamurlara ve solüsyonlara dozlanan miktarlardan çok daha düşüktür.



Çözünmüş bakır katalizörü, hidrojen peroksit veya SC<sup>2+</sup>/hava oksidasyonu ile siyanür degradasyonunu hızlandırmak için çeşitli arıtma uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak, katalizör olarak atıksuya çözünür bakır eklenmesi, metal uzaklaştırma ile ilgili yeni problemlere sebep olabilmektedir. Bu sebeple, bu çalışmada ilk kez test edilen ve uygulanan, hafif, ucuz, kolaylıkla bulunabilen, doğal ve gözenekli destek malzemelerin (örneğin pomzaların) bakırla kaplanarak tam karışım/askıda veya sabit-yataklık reaktör konfigürasyonlarında uygulanması ile bahsedilen bu tür problemler en aza indirgenebilir.

#### Teşekkür

Pomza numuneleri için Süleyman Demirci Üniversitesi, Pomza Araştırma ve Uygulama Merkezi Müdürü Prof.Dr. Lütfullah Gündüz'e; SEM-EDX analizleri için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Kimya Mühendisliği Bölümü'nden Yrd.Doç.Dr. Erol Şeker ve Yrd.Doç.Dr. Sait Sofuoğlu'na; BET yüzey alanı analizleri için ODTÜ Maden Müh. Bölümü'nden Ar.Gör. Savaş Özün'e; teknik yardımları için SDÜ Maden Müh. Bölümü'nden Ar.Gör. Hasan Çiftçi'ye teşekkür ederiz.

#### 5 KAYNAKLAR

- Akcil, A. 2003. Destruction of cyanide in gold mill effluents: biological versus chemical treatments. *Biotechnology Advances* 21:5Q\~5\.
- Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmesano, L., Lopez-Munoz, M.J. 1997. Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous titanium dioxide suspensions. *Journal of Catalysis* 166: 272-283.
- Bote, M.M. 2001. Cyanide treatment methods. In: Mudder, T.I (ed.). *The Cyanide Guide, A Special Edition of the Mining Environmental Management* 9: 28-30.
- Dictor, M.C., Battaglia-Brunet, F., Morin, D., Bories, A., Ciarens, M. 1997. Biological treatment of gold ore cyanidation wastewater in fixed bed reactors. *Environmental Pollution* 97(3): 287-294.
- Gündüz, L., Sarıışık, A., Tozacan, B., Davraz, M., Uğur, I., Çankıran, O. 1998. *Pomza Teknolojisi*. Cilt: 1. tSBAŞ AŞ ve SDÜ, İsparta.
- Karakaya, E. 2005. Altın madenciliği atıksulunda hidrojen peroksit ve bakır kaplanmış pomza taşı ile siyanür giderimi. *Yüksek Lisans Tezi*, SDÜ, Çevre Müh., İsparta.
- Karanfil, T. 1995. Oxygen sensitivity of natural and synthetic organic macromolecule sorption by activated carbon. *Ph.D. Thesis*, The University of Michigan, Ann Arbor, MI.
- Kitis, M., Acil, A., Karakaya, E., Yiğit, N.O. 2005. Destruction of cyanide by hydrogen peroxide in tailings

slurries from low bearing sulphidic gold ores. *Minerals-Engineering* 18 (baskıda).

Mudder, T.I., Fox, F., Whitlock, J., Fera, T., Smith, G., Waterland, R., Vietl, J. 1998. The Homestake wastewater treatment process: Part 2. Operation and performance. *The cyanide monograph*. Mining Journal Books, London.

Mudder, T.I., Botz, M.M, Smith, A. (co-editors) 2001. *The Cyanide Compendium*. Mining Journal Books, London. 1000+pages on CD.

Saterlay, A.J., Hong, Q., Compton, R.G., Clarkson, J. 2000. Ultrasonically enhanced leaching: removal and destruction of cyanide and other ions from used carbon cathodes. *Ultrasonics Sonochemistry* 7: 1-6.

Summers, R.S. 1986. Activated carbon adsorption of humic substances: effect of molecular size and heterodispersity. *Ph.D. Thesis*, Stanford University, Palo Alto, CA.

