



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



ALTININ SİYANÜR ÇÖZELTİLERİNDEN
KAZANIMINDA KUVARS YÜZEYİNE
ADSORPSİYONU VE FARKLI AKTİF
KARBON TÜRLERİYLE
KARŞILAŞTIRILMASI

Kamil MAMMADOV

DOKTORA TEZİ

Maden Mühendisliği Anabilim Dalı

Aralık-2025
KONYA

TEZ KABUL VE ONAYI

Kamil MAMMADOV tarafından hazırlanan “Altının Siyanür Çözeltilerinden Kazanımında Kuvars Yüzeyine Adsorpsiyonu ve Farklı Aktif Karbon Türleriyle Karşılaştırılması” adlı tez çalışması 15/12/2025 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Maden Mühendisliği Anabilim Dalı’nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Başkan

Prof.Dr. Alper ÖZKAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Danışman

Prof. Dr. Salih AYDOĞAN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Prof.Dr. Havvanur UÇBEYİAY
(Necmettin Erbakan Üniversitesi)

.....

Üye

Doç.Dr. Seyfettin Sinan GÜLTEKİN
(Konya Teknik Üniversitesi)

.....

Üye

Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER
(Necmettin Erbakan Üniversitesi)

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Mevlüt UYAN
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

İmza

Kamil MAMMADOV

Tarih:15.12.2025

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ALTININ SİYANÜR ÇÖZELTİLERİNDEN KAZANIMINDA KUVARS YÜZEYİNE ADSORPSİYONU VE FARKLI AKTİF KARBON TÜRLERİYLE KARŞILAŞTIRILMASI

Kamil MAMMADOV

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Maden Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof.Dr. Salih AYDOĞAN

2025, 105 Sayfa

Jüri

**Prof.Dr. Salih AYDOĞAN
Prof.Dr. Alper ÖZKAN
Prof.Dr. Havvanur UÇBEYİAY
Doç.Dr. Seyfettin Sinan GÜLTEKİN
Doç.Dr. Yasin Ramazan EKER**

Bu tez çalışmasında, Sudan'ın Port Sudan bölgesinde faaliyet gösteren altın madenlerinden temin edilen atıklar kullanılarak siyanürlü altın çözeltileri hazırlanmış; ayrıca, amonyum asetat ortamında hidrojen peroksit etkisiyle çözündürülen gümüş içeren çözeltiler kullanılmıştır. Her iki metal çözeltisinde de, badem çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve çörekotu posası gibi farklı biyokütle kaynaklarından üretilen aktif karbon örneklerinin adsorpsiyon performansları ile farklı tane boyutlarına sahip kuvars örneklerinin adsorpsiyon davranışları karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Çalışma kapsamında, Sudan kaynaklı altın madenciliği atıklarından kaynaklanan çevresel risklerin azaltılmasına yönelik adsorpsiyon temelli arıtım yöntemlerinin etkinliği değerlendirilmiş ve altın ile gümüş iyonlarının gideriminde aktif karbon ve kuvarsın potansiyel adsorban malzemeler olarak kullanılabilirliği ortaya konulmuştur.

Yapılan analizler, aktif karbon örneklerinin yüzey morfolojisi ve gözenek yapısının hammadde türü ve aktivasyon koşullarına bağlı olarak önemli ölçüde farklılaştığını göstermiştir. FTIR analizleri, aktif karbon yüzeyinde hidroksil, karboksil, C–O, C≡C ve aromatik halkalar gibi fonksiyonel grupların varlığını doğrulamış ve bu grupların adsorpsiyon kapasitesini artırdığı belirlenmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbon 984 m²/g ile en yüksek yüzey alanına sahip olurken, çörekotu posasından üretilen numune 800 °C'de karbonizasyon sonucu %68,8 karbon içeriği göstermiştir. KOH aktivasyon oranının 1:1 olarak uygulanması, yüzey alanını ve gözenekliliği önemli ölçüde artırmıştır.

Siyanürlü altın çözeltilerinde yapılan adsorpsiyon deneylerinde, ceviz ve badem kabuğu kaynaklı aktif karbonlar sırasıyla %90,14 ve %100'e yakın adsorpsiyon verimleri sergilemiştir. Çörekotu posasından üretilen aktif karbon ise özellikle 45 °C sıcaklıkta yalnızca 1–2 dakika içerisinde %100 adsorpsiyon verimine ulaşarak en hızlı kinetik performansı göstermiştir. Bu durum, çörekotu posasının karbonizasyon sonrası yapısal olarak yüksek yüzey aktivitesine sahip olduğunu ortaya koymuştur.

Kuvars çalışmalarında ise farklı tane boyutlarında öğütülmüş kuvars numunelerinde, altın ve gümüş iyonlarının adsorpsiyon davranışlarının tane boyutu ile doğrudan ilişkili olduğu belirlenmiştir. Orta fraksiyonlu kuvars örnekleri (–106 +75 µm), 90 dakikalık temas süresinde en yüksek verimi verirken, daha ince taneli fraksiyonlarda adsorpsiyon hızının azaldığı gözlenmiştir. Gümüş çözeltilerinde 1 g kuvars numunesiyle 15 dakikalık çalkalama süresi sonunda %100 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.

Elde edilen sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, biyokütle kökenli aktif karbonların yüksek yüzey alanı, zengin fonksiyonel grup yapısı ve hızlı adsorpsiyon kinetiği sayesinde değerli metal iyonlarının gideriminde yüksek etkinlik gösterdiği; kuvarsın ise tane boyutuna bağlı olarak değişken adsorpsiyon davranışları sergilediği tespit edilmiştir. Bu çalışma, biyokütle atıklarının aktif karbon üretiminde sürdürülebilir bir alternatif olarak kullanılabileceğini ve metal iyonlarının gideriminde çevre dostu, ekonomik ve verimli bir çözüm sunduğunu göstermektedir.

Anahtar Kelimeler: Altın, Aktif Karbon, Biyokütle, Gümüş, Siyanürleme

ABSTRACT

PhD THESIS

ADSORPTION ON QUARTZ SURFACE IN RECOVERY OF GOLD FROM CYANIDE SOLUTIONS AND COMPARISON WITH DIFFERENT ACTIVATED CARBON TYPES

Kamil MAMMADOV

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Mining Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Salih AYDOĞAN

2025, 105 Pages

Jury

Prof.Dr. Salih AYDOĞAN

Prof.Dr. Alper ÖZKAN

Prof.Dr. Havvanur UÇBEYİAY

Assoc. Prof.Dr. Seyfettin Sinan GÜLTEKİN

Assoc. Prof.Dr. Yasin Ramazan EKER

In this thesis study, cyanide gold solutions were prepared using waste materials obtained from gold mines operating in the Port Sudan region of Sudan; additionally, silver-containing solutions dissolved in an ammonium acetate medium under the effect of hydrogen peroxide were used. In both metal solutions, the adsorption performances of activated carbon samples produced from different biomass sources- such as almond shell, walnut shell, apricot kernel shell, and black cumin residue- were comparatively investigated alongside the adsorption behaviors of quartz samples with different particle sizes. Within the scope of the study, the effectiveness of adsorption-based treatment methods aimed at reducing environmental risks arising from Sudanese gold mining wastes was evaluated, and the potential usability of activated carbon and quartz as adsorbent materials for the removal of gold and silver ions was demonstrated.

The analyses showed that the surface morphology and pore structure of the activated carbon samples varied significantly depending on the type of raw material and the activation conditions. FTIR analyses confirmed the presence of functional groups such as hydroxyl, carboxyl, C–O, C≡C, and aromatic rings on the activated carbon surfaces, and these groups were found to enhance the adsorption capacity. The activated carbon derived from apricot kernel shells exhibited the highest surface area, reaching 984 m²/g, while the sample produced from black cumin residue showed a carbon content of 68.8% after carbonization at 800 °C. Applying a KOH activation ratio of 1:1 significantly increased the surface area and porosity.

In adsorption experiments conducted with cyanide gold solutions, activated carbons derived from walnut and almond shells exhibited adsorption efficiencies of 90.14% and nearly 100%, respectively. The activated carbon produced from black cumin residue demonstrated the fastest kinetic performance, achieving 100% adsorption efficiency within only 1–2 minutes, particularly at 45 °C. This result revealed that black cumin residue possesses a structurally high surface activity after carbonization.

In the quartz studies, it was determined that the adsorption behavior of gold and silver ions in quartz samples ground to different particle sizes was directly related to particle size. Medium-sized quartz fractions (–106 +75 µm) showed the highest efficiency at a contact time of 90 minutes, whereas a decrease in adsorption rate was observed in finer-grained fractions. In silver solutions, 100% adsorption efficiency was achieved after 15 minutes of shaking with 1 g of quartz sample.

Overall, the results indicate that biomass-derived activated carbons exhibit high effectiveness in the removal of precious metal ions due to their high surface area, rich functional group structure, and rapid adsorption kinetics, while quartz shows variable adsorption behavior depending on particle size. This study demonstrates that biomass wastes can be used as a sustainable alternative for activated carbon production and offer an environmentally friendly, economical, and efficient solution for the removal of metal ions.

Keywords: Gold, Activated Carbon, Biomass, Silver, Cyanidation

ÖNSÖZ

Doktora çalışmamın her aşamasında bilgi, tecrübe ve rehberliğini esirgemeyen; akademik gelişimim süresince bana daima doğru yönü gösteren, değerli danışmanım Sayın Prof.Dr. Salih AYDOĞAN'a en içten saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesi üyelerim Sayın Prof.Dr. Alper ÖZKAN ve Sayın Doç. Dr. Seyfettin Sinan GÜLTEKİN'e, çalışmalarım boyunca göstermiş oldukları ilgi, yapıcı eleştirileri ve yönlendirmeleri için şükranlarımı sunarım. Ayrıca tez sürecinde desteğini her zaman hissettiren Dr. Öğr. Üyesi Ali ARAS ve Tekniker İbrahim KÜÇÜK'e teşekkür ederim.

Deneyisel çalışmaların yürütülmesinde sağladıkları altyapı, laboratuvar olanakları ve katkılarından dolayı Sayın Prof.Dr. Mustafa BOYRAZLI, Sayın Prof. Dr. M. Deniz TURAN, Arş. Gör. Emrah ÇELİK, Hasan NİZAMOĞLU ve Fırat Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na minnettarlığımı belirtirim.

Akademik hayatımın her aşamasında bana inanan, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, başarılarımda en büyük paya sahip olan aileme ve tez çalışmam süresince sabrı, anlayışı ve desteğiyle her zaman yanımda olan eşim Saida Yusufova'ya ve bu süreçte ayrı kalmamıza rağmen sevgisini ve özlemini her zaman hissettiren oğlum Atilla Mammadli'ye gönülden teşekkür ederim.

Aynı zamanda eğitim ve çalışma hayatım boyunca bana güvenen ve her türlü desteğini esirgemeyen, çalıştığım Azerbaycan Teknik Üniversitesinin'nin rektörü Sayın Prof.Dr. Vilayet Veliyev hocama içten teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım

Son olarak, doktora eğitimimi sürdürme imkânı tanıyan Türkiye Cumhuriyeti'ne ve Konya Teknik Üniversitesi'ne sağladıkları destek ve fırsatlar için içten şükranlarımı sunarım.

Sevgilerle

Kamil MAMMADOV

KONYA – 2025

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xvi
1. GİRİŞ	1
1.2. Altın Mineralleri	2
1.3. Doğada Altının Buluş Şekli	2
1.4. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi Yöntemleri	3
1.4.1. Flotasyonla Zenginleştirme.....	3
1.4.2. Gravite ile Zenginleştirme	4
1.4.3. Siyanürleme Yöntemi	4
1.4.4. Tank Liçi	5
1.4.5. Yığın Liçi	7
1.4.6. Tiyoüre Liçi	8
1.4.7. Tiyosülfat Liçi.....	8
1.4.8. Tiyosiyanat Liçi	9
1.4.9. Klorür Liçi	10
1.4.10. İyodür Liçi	10
1.4.11. Bromür Liçi.....	11
1.5. Gümüş	11
1.5.1. Gümüş Üretimi	12
1.5.1.1. Siyanürlü Çözeltiden Altın ve Gümüşün Kazanımı.....	12
1.5.1.2. Çinko Tozu ile Çöktürme	13

2. AKTİF KARBON.....	15
2.1. Aktif Karbonun Üretim Yöntemleri.....	16
2.1.1. Kimyasal Aktivasyon.....	16
2.1.2. Fiziksel Aktivasyon.....	16
2.2. Aktif Karbonun Yüzey Alanı	17
2.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması (Toz, Granül ve Pelet).....	17
2.4. Aktif Karbonun Gözenek Boyutu ve Hacmi.....	18
2.5. Biyokütlelerden Aktif Karbon Üretimi	19
2.6. Aktif Karbondan Altın ve Gümüşün Sıyırma İşlemleri	21
2.6.1. Atmosfer Ortamında Sıyırma Yöntemi	22
2.6.2. Basınç Altında Sıyırma Yöntemi	22
2.6.3. AARL- Sıyırma Yöntemi.....	23
2.6.4. Asitle Sıyırma Yöntemi.....	23
2.6.5. Alkolle Sıyırma Yöntemi	23
2.6.6. İyon Değiştirme Yöntemi	23
2.7. Altın ve Gümüşün Elektrolizi	24
3. ADSORPSİYON.....	26
3.1. Fiziksel Adsorpsiyon.....	26
3.2. Kimyasal Adsorpsiyon.....	26
3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler	27
3.4. Adsorpsiyon İzotermi	27
3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri	29
3.5.1. Langmuir İzoterm Modeli.....	29
3.5.2. Freundlich İzoterm Modeli	30
3.5.3. Temkin İzoterm Modeli	31
3.5.4. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli	32
3.6. Adsorpsiyon Kinetiği	33

3.6.1. Yalancı Birinci Derece (Largergren) Modeli	33
3.6.2. Yalancı İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği Modeli	34
3.7. Altın ve Gümüşün Aktif Karbona Adsorpsiyonu	35
3.7.1. CIP (Carbon In Pulp) - Pülpte Karbon Prosesi	36
3.7.2. CIC (Carbon In Column) – Kolonda Karbon Prosesi.....	37
3.7.3. CIL (Carbon In Leach) – Liçte Karbon Prosesi.....	37
3.8. Kuvars Üzerine Adsorpsiyon	38
4. MATERYAL ve METOD	40
4.1. Materyal	40
4.2. Metot	41
5. ARAŞTIRMA BULGULARI	44
5.1. Karbonizasyon Çalışmaları.....	44
5.2. Aktifleştirme Çalışmaları	47
5.3. Altın ve Gümüşün Aktif Karbon ile Adsorpsiyon Çalışmaları	67
5.3.1. Altın Adsorpsiyon Çalışmaları.....	67
5.3.2. Gümüşün Aktif Karbona Adsorpsiyon Çalışmaları	70
5.4. Altın ve Gümüş Çözeltilerinin Kuvars Yüzeyine Adsorpsiyon Çalışmaları.....	73
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
6.1. Sonuçlar	77
6.2. Öneriler	80
7. KAYNAKÇA	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Tutankhamon'un Altın Maskesi ve Lidya'da Basılan İlk Altın Para.....	2
Şekil 1.2. Altın İçeren Minerallerin Flotasyonu	4
Şekil 1.3. Ana Bileşeni Gümüş Olan Cevherlerden Gümüş Üretimi.....	12
Şekil 2.1. Aktif Karbonun Gözenek Boyutlarının Şematik Tanıtımı.....	19
Şekil 3.1. Gaz-Katı Dengeleri İçin Adsorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırılması	28
Şekil 3.2. Langmuir İzotermi (a), Freundlich İzotermi (b), Temkin İzotermi (c) ve Dubinin-Radushkevich İzotermi (d)	33
Şekil 3.3. Pülpte Karbon Yöntemi	36
Şekil 3.4. Liçte Karbon Yönteminin Akım Şeması	37
Şekil 4.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan biyokütleler. a) kayısı çekirdeği kabuğu, b) ceviz kabuğu, c) badem çekirdeği kabuğu, d) çörekotu posası	40
Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan kül fırınları	41
Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan hassas terazi	42
Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan metal pota.....	42
Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan titreşimli karıştırıcı ve düzeneği.....	42
Şekil 4.6. Çözeltideki metal konsantrasyonunun ölçülmesinde kullanılan AAS cihazı .	43
Şekil 5.1. Karbonizasyon İşlemi Sonrası Numunelerin Ağırlık Kaybı.....	44
Şekil 5.2. Biyokütle ile KOH Karışımı Aktifleşmeden Önce.....	48
Şekil 5.3. A1- Kayısı Çekirdeği Kabuğunun (1/0.5) SEM Görüntüsü	50
Şekil 5.4. A2- Ceviz Kabuğunun (1/0.5) SEM Görüntüsü.....	51
Şekil 5.5. A3- Badem Çekirdeği Kabuğunun (1/0.5) SEM Görüntüsü	52
Şekil 5.6. A4- Çörekotu Posasının (1/0.5) SEM Görüntüsü	53
Şekil 5.7. B1- Kayısı Çekirdeği Kabuğunun (1/1) SEM Görüntüsü	54
Şekil 5.8. B2- Ceviz Kabuğunun (1/1) SEM Görüntüsü	55
Şekil 5.9. B3- Badem Çekirdeği Kabuğunun (1/1) SEM Görüntüsü	56
Şekil 5.10. B4- Çörekotu Posasının (1/1) SEM Görüntüsü	57
Şekil 5.11. A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3 ve B4 Numunelerinin BET Analizlerinde Doğrusal İzoterm Grafikleri.....	58
Şekil 5.12. A1 Nolu Numunenin FTIR Analizi	59
Şekil 5.13. A2 Nolu Numunenin FTIR Analizi	60
Şekil 5.14. A3 Nolu Numunenin FTIR Analizi	61
Şekil 5.15. A4 Nolu Numunenin FTIR Analizi	62

Şekil 5.16. B1 Nolu Numunenin FTIR Analizi	63
Şekil 5.17. B2 Nolu Numunenin FTIR Analizi	64
Şekil 5.18. B3 Nolu Numunenin FTIR Analizi	65
Şekil 5.19. B4 Nolu Numunenin FTIR Analizi	66
Şekil 5.20. FTIR Analizi Dalga Sayısına Göre Bağ Yapısı	67



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. Ham Badem Kabuğu, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve Ceviz Kabuğunun Karbon ve Kükürt Analizi Sonuçları	41
Çizelge 5.1. Badem Kabuklarına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonra Elde Edilen % C ve % S Miktarları	45
Çizelge 5.2. Kayısı Çekirdeği Kabuklarına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonra Elde Edilen % C ve % S Miktarları	46
Çizelge 5.3. Ceviz Kabuklarına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonrası Elde Edilen %C ve % S İçerikleri	46
Çizelge 5.4. Çörekotu Posasına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonrası Elde Edilen %C ve % S İçerikleri	47
Çizelge 5.5. Numunelerin BET Yüzey Alanı Test Sonuçları.....	48
Çizelge 5.6. Kodlanmış Numunelerin Açıklaması	49
Çizelge 5.7. A1 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	59
Çizelge 5.8. A2 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	60
Çizelge 5.9. A3 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	61
Çizelge 5.10. A4 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	62
Çizelge 5.11. B1 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	63
Çizelge 5.12. B2 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	64
Çizelge 5.13. B3 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	65
Çizelge 5.14. B4 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar	66
Çizelge 5.15. Badem Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	68
Çizelge 5.16. Kayısı Çekirdeği Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	68

Çizelge 5.17. Ceviz Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	68
Çizelge 5.18. Çörekotu Posasından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	69
Çizelge 5.19. Adsorpsiyon Verimi Yüksek Olan Aktif Karbonların 45 °C Sıcaklıkta Üzerinde Au	70
Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	70
Çizelge 5.20. Badem Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	71
Çizelge 5.21. Kayısı Çekirdeği Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	71
Çizelge 5.22. Ceviz Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	71
Çizelge 5.23. Çörekotu Posasından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	71
Çizelge 5.24. Adsorpsiyon Verimi Yüksek Olan Aktif Karbonların 35 °C Sıcaklıkta Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	72
Çizelge 5.25. Adsorpsiyon Verimi Yüksek Olan Aktif Karbonların 45 °C Sıcaklıkta Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	72
Çizelge 5.26. Siyanürlü Altın Çözeltisinde -106 +75 µm Boyutlarında SiO ₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	73
Çizelge 5.27. Gümüş Çözeltisinde -106 +75 µm Boyutlarında SiO ₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	74
Çizelge 5.28. Siyanürlü Altın Çözeltisinde -63+45 µm Boyutlarında SiO ₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	74
Çizelge 5.29. Gümüş Çözeltisinde -63+45 µm Boyutlarında SiO ₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	74
Çizelge 5.30. Gümüş Çözeltisinde -45+38 µm Boyutlarında SiO ₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	74
Çizelge 5.31. Gümüş Çözeltisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 35 °C Sıcaklıkta SiO ₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	75
Çizelge 5.32. Gümüş Çözeltisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 45 °C Sıcaklıkta SiO ₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları	75

Çizelge 5.33. Siyanürlü Altın Çözeltisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 35 °C Sıcaklıkda SiO₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları 76

Çizelge 5.34. Siyanürlü Altın Çözeltisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 45 °C Sıcaklıkda SiO₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları 76



SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Å:	Angstrom
°C:	Santigrat derece
µm:	Mikrometre
mol:	Maddenin mol miktarı
g:	Gram
E°:	Standart elektrod potansiyeli

Kısaltmalar

AAS:	Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi
BET:	Brunaur-Emmet-Teller
CCD:	Ters akış dekantasyonu
SEM:	Scanning Electron Microscopy
FTIR:	Fourier Transform Infrared
M.Ö:	Milattan önce

1. GİRİŞ

Altın (Au), Latince “aurum” kelimesinden gelen, atom numarası 79 ve simgesi Au olan kimyasal bir elementtir. Altın doğada serbest veya diğer elementlerle karışık şekilde bulunabilen, elektriği ve ısıyı iyi geçiren, metalik sarı parlak renkte olan bir metaldir. Değerli bir ağır metaldir ve benzersiz özellikleriyle bilinmekte olan bu metal, 196,97 g/mol atom kütle sine 14 izotopa sahiptir. 2,5-3,0 arasında Mohs sertliği ve 19,3 g/cm³ yoğunluğa sahiptir. Altının erime noktası 1064 °C ve kaynama noktası 2700 °C’ dir. Oldukça yumuşak olan altın kolaylıkla şekillendirilebilir ve 1,47 x10⁻⁴ mm inceliğe kadar dövülebilir. Oksijen (O₂), azot (N₂), ozon (O₃) ve hidrojen (H₂) gibi gazların altına etki etmemesinden, yüksek iletkenliğinden, paslanmamasından dolayı altın kuyumculukta, çeşitli elektronik alanları gibi endüstrinin birçok alanlarında kullanılmaktadır (Erim, 2012).

Yerkabuğunda ortalama 0.0035 gr/t altın (Au) bulunmaktadır. Az bulunması, kimyasal ve fiziksel özellikleri altını çok değerli bir element yapmaktadır. Doğada genellikle tellüritler şeklinde, gümüş alaşımları şeklinde veya saf metal şeklinde bulunan altın üretimi gümüş ile beraber gerçekleştirilmektedir. Yukarıda adı geçen altın-gümüş alaşımı “elektrum” olarak bilinmektedir ve %20’den fazla gümüş içeriğine sahiptir (Yıldız, 2022).

Altın, M.Ö. 5000 yıllarından itibaren kullanılmaya başlanmış ve o zamandan beri değerini hiç kaybetmeden devam ettiren bir metaldir. Doğada az bulunması, üretiminin sınırlı olması, oksitlenmemesi altını yüzyıllar boyu güvenli bir değer saklama aracı yapmıştır. Bunun yanı sıra, kolayca şekil alabilmesi, kimyasal maddelere karşı dayanıklılığı, ısı ve elektrik iletme özellikleri gibi avantajları, altını yalnızca bir değer saklama aracı değil, aynı zamanda endüstride de daima talep edilen bir metal haline getirmiştir (Polat, 2013).

Antik Mısırda firavun mezarlarında bulunan ve Kahire Müzesi’nde sergilenmekte olan Tutankhamon’un altın maskesi beş bin yıl öncesinde bile Mısırlıların altın işleme sanatında çok ileri seviyede olduklarını göstermektedir. Altına farklı şekiller vererek, diğer metallerle alaşımlar oluşturan antik Mısırlılar bu metali farklı renk ve sertliklere ulaştırmayı başarmışlardır.



Şekil 1.1. Tutankhamon'un Altın Maskesi ve Lidya'da Basılan İlk Altın Para (Alkloos, 2024)

Tarihte ilk altın sikke basımı ise, Lidya Kralı Krezus döneminde milattan önce 561-546 yıllarında gerçekleştirilmiştir. O dönemlerde altın para gümüş ve bakır paralarla birlikte Akdeniz limanlarında kullanılmıştır. M.Ö. 1000'li yıllarda Güney Amerika ve Çin'de altın üretiminin gerçekleştirildiği bilinmektedir. Sonraki dönemlerde Güney Amerika'nın yerli halkından yağmalanan altınlar Portekiz ve İspanyol'lu istilacılar tarafından Roma'ya ulaştırılmıştır (Yanık, 2007).

1.2. Altın Mineralleri

Altın genel olarak metalik (nabit) halde bulunur. Bunun dışında pirit (Fe_2S), kalkopirit (CuFeS_2), arsenopirit (FeAsS), sfalerit (ZnS), galen (PbS), zinobar (HgS), orpiment (As_2S_3), stibnit (Sb_2S_3) gibi sülfürlü minerallerde beraber veya kristal yapılarının/kafeslerinin içinde bulunabilmektedir. Bilinen altın mineralleri petzit (Ag_3AuTe_2), kennerit ($(\text{Au,Ag})\text{Te}_2$), tetsit ($(\text{Au,Ag})\text{Te}$), silvanit ($(\text{Au,Ag})\text{Te}_4$), kalaverit ($\text{Au}(\text{Ag})\text{Te}_2$), robit ($\text{Au}(\text{Pt,Rh,Fr,Pd})$), aurostibrit (AuSb_2), aurokuprit (Au_2Cu_3), ve elekrumdur (Au-Ag alaşımı) (Yıldız, 2022).

1.3. Doğada Altının Buluş Şekli

Altın yataklarına doğada genellikle iki şekilde rastlanılmaktadır:

Epitermal tipi yataklar: Büyük rezervlere sahip bu yataklar, volkanik kayalar içerisinde, yüksek sıcaklıklarda hidrotermal sistemler aracılığıyla dağıtılmış, genellikle düşük tenöre sahiptir.

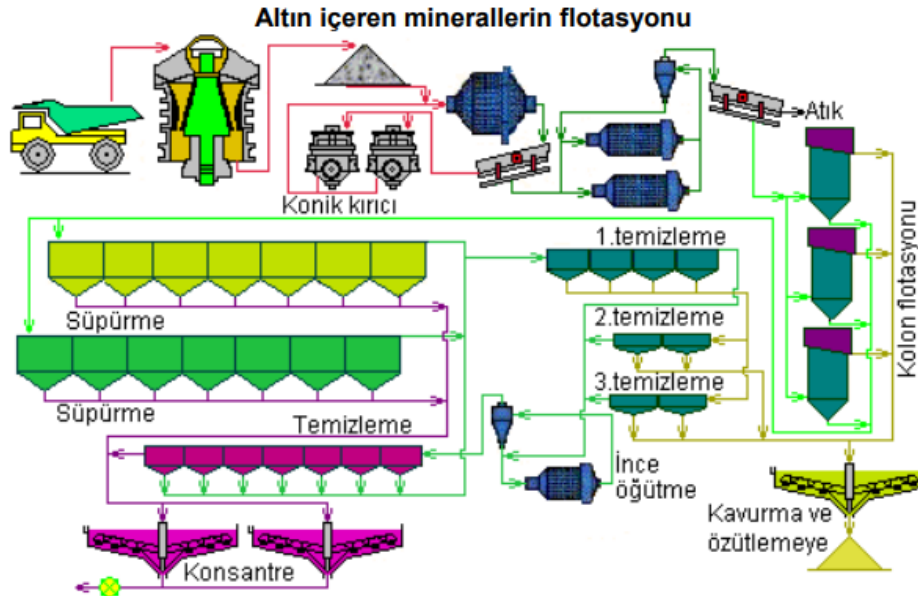
Damar tipli yataklar: Bu tip altın yatakları mineral kütlesi veya başka bir kayaçlar içerisinde yoğunlaşmış altının kayaçlar içerisinde oluşmuş çatlaklara toplanarak damar şekline dönüşmesiyle meydana gelmektedir. Damar tipli yataklardan antik çağlardan beri önemli derecede altın üretimi yapılmaktadır (Yıldız, 2022).

1.4. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi Yöntemleri

Altın cevherlerinin zenginleştirme yöntemleri cevherin mineraloji içeriğine, oluşum şartlarına, mineralin türüne, serbestleşme boyutu ve tenörüne bağlı olarak farklı yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Temel altın cevheri zenginleştirme yöntemleri flotasyon yöntemleri, gravite yöntemleri ve siyanürlemeye + aktif karbona adsorpsiyon + elektro kazanım süreçlerini içeren liçing yöntemleriyle zenginleştirilmektedir. Bunlar arasında en sık kullanılan zenginleştirme yöntemi siyanürleme yöntemidir. Minerallerin yapısına bağlı olarak bazen altın içeren minerallerde birkaç yöntem aynı aşamada gerçekleştirilebilmektedir (Yıldız, 2022).

1.4.1. Flotasyonla Zenginleştirme

Flotasyonla zenginleştirme, genellikle gravite yöntemiyle zenginleştirilmesi zor olan veya mümkün olmayan çok ince taneli cevherlerin zenginleştirilmesinde kullanılan fizikokimyasal bir zenginleştirme yöntemidir (Hacıhafızoğlu, 2007). Özgül ağırlığından dolayı serbestleşmiş altının flotasyonla yüzdürülmesi genellikle zordur. Pirit gibi demir sülfür kristalleri ile birlikte görünen sülfürlü minerallerden altının zenginleştirilmesi piritin flotasyonu ile kazanılmaktadır. Flotasyonla elde edilen konsantreden altının kazanımı metalurjik işlemler veya siyanür liçi ile gerçekleştirilmektedir (Yıldız, 2022).



Şekil 1.2. Altın İçeren Minerallerin Flotasyonu ((Yıldız, 2022)

1.4.2. Gravite ile Zenginleştirme

Yerçekimi ile zenginleştirme yöntemi en eski zenginleştirme yöntemlerinden biri olup, minerallerin yoğunluk farkından yararlanarak ayrıştırılması ile gerçekleştirilmektedir. Farklı tane boyutuna, özgül ağırlığına ve şekle sahip tanecikler karışım içerisinde merkez kaç kuvveti veya yerçekimi kuvveti ile birbirinden ayrılabilir. Bu zenginleştirme prosesinde herhangi bir kimyasal kullanılmamakla beraber, işletme maliyeti ve düşük yatırım açısından çok sık tercih edilmektedir. Eğer kimyasal bir işlem gerçekleştirilmesi durumu olursa iri taneli nabit altın ve elektrumun çökme hızı çözünme hızının oldukça yavaş gerçekleştiğinden, iri boyutlu nabit altın ve elektrum tanelerinin öncelikle ayrılması ekonomik açıdan maliyeti ciddi şekilde düşürülebilmektedir (Yamantaş ve Can, 2018).

1.4.3. Siyanürleme Yöntemi

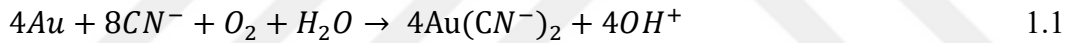
Günümüzde altının çözeltiye alınmasında ekonomik olarak en uygun çözücü siyanürdür. Altın üretim tesislerinde siyanürün kullanılması ile altın üretiminin ekonomik olduğu kanıtlanmıştır. Siyanürle liç işlemi uygun boyutlarda öğütülmüş cevherlerden altının çözeltiye alınması işlemidir (Eşitlik 1.1-1.3). Genellikle liç işlemi

tanklarda veya yığınlarda çözeltiye alınmakla gerçekleştirilmektedir. Çözeltiden altının kazanılması işlemi karbona adsorbe edilerek veya çinko ile çöktürülerek gerçekleştirilir.

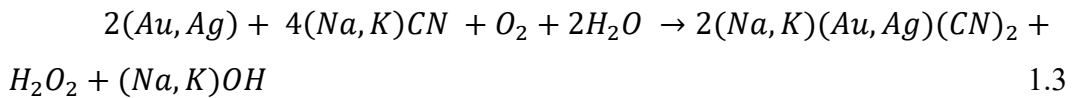
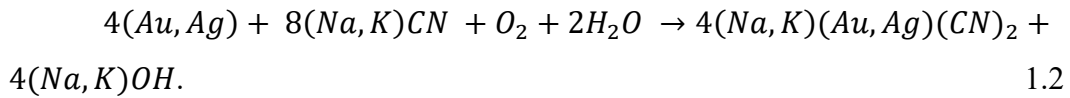
1.4.4. Tank Liçi

Yerçekimi yöntemi ile zenginleştirilmesi mümkün olmayan ve yüksek tenörlü cevherler -30 µm tane boyutuna kadar öğütülerek yüzey veren altın taneleri siyanür çözeltisinde liç edilmektedir. Daha sonra çözeltideki altın genellikle aktif karbona adsorplanarak toplanır ve sonrasında buradan çeşitli yöntemlerle sıyrılarak geri kazanılabilmektedir. Tank liçi yönteminde altın kazanım verimi %90'ın üzerinde olmaktadır.

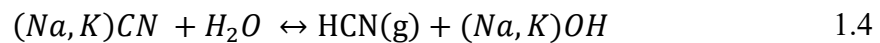
Çözelti içerisinde çözünmüş oksijen ile bazik ortamlarda uygun boyutlarda öğütülen cevher siyanür iyonları ile reaksiyona girerek siyanürlü altın kompleks bileşikleri şeklinde çözeltiye alınmaktadır. Siyanür kaynağı olarak NaCN veya KCN kullanılabilmektedir. Siyanürlü ortamda altının çözeltiye alınma reaksiyonuna Elsner eşitliği adı verilmektedir (Eşitlik 1.1).



Siyanür kaynağı olarak NaCN/KCN kullanıldığı durumlarda altın iki aşamada reaksiyonla çözeltiye alınmaktadır. Genellikle ikinci reaksiyonla altının çözeltiye geçtiği görülmektedir (Elsner Eşitliği).



KCN veya NaCN suda çözündüğünde ortam pH'ına bağlı olarak HCN gazı ve serbest CN⁻ iyonları vermektedir. pH'ın yüksek tutulması serbest CN⁻ iyonlarının çözelti içerisindeki konsantrasyonunu arttırmaktadır.



Eğer ortamda OH^- iyonları artarsa Eşitlik 1.4 sola kayar ve serbest CN^- iyonlarının konsantrasyonu çözelti içerisinde artar. Endüstriyel çalışmalarda pH 9.5-11.0 arasında tutularak liç veya liçing işlemleri gerçekleştirilmektedir ve en uygun pH değeri 10.5 olarak kabul edilerek liçing işlemleri gerçekleştirilmektedir. Ortamın asidik olması durumunda H^+ iyonları siyanür ile reaksiyonu sonucunda HCN gazının oluşması ve hidroliz yoluyla fazladan siyanür kaybına sebep olmaktadır (Eşitlik 1.4). HCN gazının aynı zamanda ortamda bulunan insanların sağlığı içinde yeterince ciddi tehlike oluşturduğu bilinmektedir. Ortamın daha çok bazikleşmesi durumunda ise tepkime hızının yavaşlanası görülür. Siyanürle işlemlerinde ortam pH'nın dengede tutulması için ucuz olması ve kolay bulunabilirliği nedeniyle sönmüş kireç ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) kullanılmaktadır. Kimi durumlarda ortam pH'nın ayarlanmasında NaOH da kullanılabilir. pH' değerinin 12'den büyük olması durumunda ise altın yüzeyinin OH^- iyonlarının iyonları ile kaplanmasına neden olduğu için Au çözünme hızı oldukça yavaşlayabilmektedir. Siyanürleme yönteminde CN^- iyonları konsantrasyonu düşük tutulmakta ve Au/Ag çözünme hızı çözelti içerisinde çözünmüş oksijen (O_2) ve sıcaklığa bağlıdır. Ancak çözünme hızı belli bir pH, CN^- konsantrasyonu ve sıcaklıktan (85°C) sonra azalabilmektedir. Sıcaklık arttıkça su içerisinde çözünmüş oksijen konsantrasyonunun azalması çözünme hızının azalmasına neden olduğu bilinmektedir. Ayrıca, Au çözünmesini kontrol eden mekanizmanın çözenmeyi gerçekleştiren kimyasalların Au yüzeyine difüzyonunun olması nedeniyle sıcaklık artışı çözünme hızına az katkı sağlamaktadır (Habashi, 1997) .

Siyanürleme işlemleri sonrasında elde edilen çözeltideki altının geri kazanımı için; adsorpsiyon (aktif karbona soğurma), desorpsiyon (aktif karbondan sıyırma) ve sıyrılmış altın çözeltisinden altını elektro kazanım işlemi ile çökeltilmesi gibi bir dizi işlemler gerekir. Kimi durumlarda siyanürlü altın çözeltisinden altını kazanmak için doğrudan elektroliz işlemi yapılabilir. Elektroliz işlemi sonucu Au dışında, Ag, Cu ve Fe gibi elementlerde elektroliz çamuru içerisine girebilmektedir. Çamur nitrik asit (HNO_3) kullanılarak liç edilerek Au dışında ilgili diğer elementler çözeltiye alınmaktadır. Elde edilen çözeltiye seyreltik hidroklorik asit (HCl) eklenerel Ag AgCl olarak çöktürülmektedir. AgCl'den Ag üretimi pirometalurjik yöntemler ile gerçekleştirilmektedir. Geriye kalan ve Au içeriği zenginleştirilmiş çamur pirometalurjik yöntemler ile ergitilerek külçeler halinde dökülmektedir ve bu külçeler ise rafinasyon tesisinde işlenerek içerisindeki empürüteler giderilmekte ve ticari anlamda altına dönüştürülmektedir (Habashi, 1997).

Bir diğ er y ontemde ise p  lpdeki katı ile   z elti ters akışlı ardışık koyulaştırıcılarda ayrıştırılarak   z elti içerisindeki katı parçacıklardan filtreler vasıtasıyla temizlenir ve daha sonra ise temiz   z elti   nko ile   kt r  l r. Bu y ontemde yine yukarıda bahsedilen elementler de çöktüğü için aynı prosedür uygulanarak altın kazanımı gerçekleştirilmektedir.

1.4.5. Yığın Liçi

  z eltiy e alınması gereken altın için uygun liç y onteminin seçilmesi altının tane boyutuna ve cevherin tenörüne bağlı olarak gerçekleştirilmektedir. Genellikle 1.5-2.0 gr/t altın içeren düşük tenörlü ve yüksek geçirgenliğe sahip cevherlerde ekonomik koşullardan dolayı yığın liçi y ontemi uygulanmaktadır. Bu y ontem genellikle açık işletmelerde yapılması mümkün olan düşük tenörlü gümüş yataklarının zenginleştirilmesi için de uygun olan bir y ontemdir. Yığında liç y onteminin dezavantajı diğ er y ontemlere göre daha düşük metal kazanım oranının (%75'lerde) olmasıdır.

Yığın liçi prosesi geçirimsiz bir zemin üzerinde ve %3-5 eğime sahip, gerekli boyutlarda öğütülmüş, yaklaşık yığın yüksekliliği 10 metre civarlarında olan yığınlarda gerçekleştirilmektedir. Geçirimsiz zemin; asfalt, kil,  imento, jeomembran, filtre kumu, çakıl gibi malzemelerden oluşturulmakta,   z elti sızmasını ve altın yüklü   z eltilerin kaybını önlemektedir. Böylelikle  evre için daha tehlikesiz bir yığın liçi prosesinin tamamlanması gerçekleştirilebilmektedir.

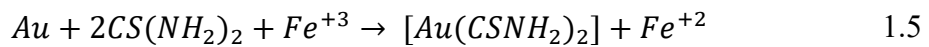
Yığın liçinde cevher tane boyutu önemlidir. Bu nedenle ince tane boyutunun yığın stabilitesini etkilememesi ve yığında akmaların olmaması için  imento kullanılarak aglomerasyon yapılabilir. Kullanılan  imento oranı cevherin tane boyutu dağılımına bağlı olup genellikle ağırlıkça %1-3  ivarındadır. Yaklaşık olarak 1 ton cevher yığını için 0.5-1.0 g/L derişimde NaCN   z c s  damlamalar şeklinde veya boru hatları ile p sk rt lmeler şeklinde verilmektedir.   z eltinin debisi dakikada 15 litre civarındadır.  stten verilen NaCN   z eltisinin yığının tabanına doğru ulaşması 3-5 gün civarında olup, tabandaki   z eltinin tekrar yukarı verilmesi ile gerçekleşen toplam yığın liçi prosesi 60-90 güne kadar sürmektedir. Prosesin sonunda cevherden elde edilen yeterince yüklü altın içerikli   z elti zeminin dibindeki   z elti havzasında toplanmaktadır (Yıldız, 2022).

Elde edilen   z eltiden Au/Ag kazanımı Bölüm 1.4.4'te anlatıldığı gibidir.

1.4.6. Tiyoüre Liçi

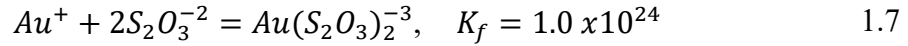
Siyanürle kıyaslandığında tiyoüre $[SC(NH_2)]_2$ liçi çok daha az zehirli (toksik) bir kimyasal maddedir. Reaksiyon siyanürleme liçine göre asidik bir ortamda gerçekleştirilmekte olup ortama bir oksidan/yükseltgeyici eklenmesi gerekmektedir. Araştırmalar sonucunda diğer oksidanlara göre demir III sülfatın ($Fe_2(SO_4)_3$) daha etkili olduğu, tiyo-üre ve Fe^{+3} iyonu asidik çözeltilerde nispeten stabil/kararlı kompleksler oluşturduğu görülmüştür. Bu özelliği altın liçi prosesleri için yeterince avantaj sağlamaktadır. Prosesin dezavantajlı yanı ise yüksek tiyoüre tüketimi ve bir süre sonra altın yüzeyinin pasif hale gelmesidir. Neticede düşük ekstraksiyon ve düşük liç kinetiği gözlemlenmektedir. Altın içerikli cevherlerde liç işlemi sırasında tiyoürenin hızlı bir şekilde bozulması ve gerekli pH kontrollerinin zorlaşması gözlemlenmiştir. Bazı araştırmacılar tarafından tiyoüre kullanımı için kritik faktörün liç elektro kimyasal potansiyeli veya demir III sülfat konsantrasyonu olduğu ileri sürülmüştür. Altın liçini artırmak ve tiyoüre kullanımı azaltmak maksadı ile bazı önlemler gerekmekte olup bunun için alınan önlemlere örnek olarak; su, seyreltik asit çözeltileri ile ön yıkama, liç işlemi sırasında prosesin elektro kimyasal potansiyelini kontrol altında tutmak amacıyla indirgeyici reaktiflerin (Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_5$ ve SO_2) ve ferro (Fe^{+2}) tuzların eklenmesi gösterilebilir. Bu önlemler; altın yüzeyinde meydana gelen pasivasyon tabakasının azaltılması veya önlenmesi ve aynı zamanda tiyoüre tüketiminin azaltılması ve bozunmasının önlenmesi için gerekli olduğu ileri sürülmüştür (Li ve Miller, 2006).

Altının tiyoüre liçinde çözünme reaksiyonu Eşitlik 1.5 'te verilmiştir.



1.4.7. Tiyosülfat Liçi

Tiyosülfat liçinde çevresel risklerin az olması, yüksek reaksiyon seçiciliği, reaktiflerin ucuz olması nedeniyle umut verici bir alternatif liç yöntemi olduğu düşünülmektedir (Xu, ve ark, 2017). Sodyum tiyosülfat gibi basit çözeltilerinde tiyosülfat iyonları $Au(I)$ ile reaksiyona girerek farklı altın kompleks bileşenleri oluşturabilmektedir.



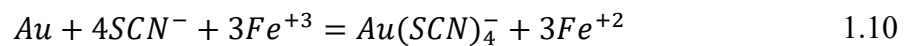
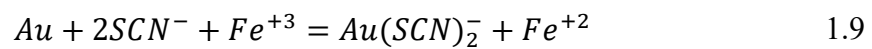
$Au(S_2O_3)_2^{3-}$ kompleksi oldukça karardır (komplek oluşum sabiti= $K_f = 1.0 \times 10^{24}$) ve genellikle tiyosulfat çözeltilerinde baskın tür olarak bulunur. Yapılan kapsamlı analizler, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$ kompleks iyonlarının bir altın atomunun iki kükürt atomu (S-Au-S) ile koordinasyonundan oluştuğunu ortaya koymuştur. Ayrışma enerjisi üzerine yapılan incelemeler, Au-S bağıının sulu çözeltilerde güçlü bir metal-kükürt bağına sahip olduğunu göstermektedir. Alkali oksijen-tiyosulfat çözeltilisinde altının liçi aşağıdaki şekilde gerçekteşmektedir (Xie ve ark, 2021).



Barrick Gold Corp.'a ait Nevada'daki Goldstrike madeninde, tiyosulfat halen altın ekstraksiyonu için büyük ölçekli bir alternatif liç reaktifi olarak kullanılmaktadır. Tiyöüre ve tiyosulfat ile karşılaştırıldığında, altın liçinde tiyosiyanat tüketimi daha düşüktür, bu da maliyet açısından çok daha avantajlıdır. Ayrıca, çeşitli ortamlarda tiyöüreden daha iyi bir stabiliteye sahiptir ve siyanürün toksisitesinin yalnızca %0,1'i kadar toksiktir (Xie ve ark, 2021).

1.4.8. Tiyosiyanat Liçi

İlk olarak 1905 yılında araştırılan ferrik tiyosiyanat çözeltilisinde altının çözünmesi, öncelikle kararlı ve suda çözünebilen ditiyosiyanato-auröz ($Au(SCN)_2^-$) ve tetratiyosiyanato-aurik ($Au(SCN)_4^-$) türlerini oluşturur. Oluşan reaksiyon Eşitlik 1.9 ve 1.10'da verilmiştir.



Tiyosiyanat liçi 1989 yılında doğrulanmış olup, daha sonraki araştırmalarda altının %93-95 arasında değişen verimlerle çözeltiye alındığı bildirilmiştir (Azizitorghabeh ve ark, 2021).

1.4.9. Klorür Liçi

İlk olarak 1800'lü yıllarda uygulanan bu yöntem, doğrudan siyanürleme için uygun olmayan ve ince boyutlu altın içeren sülfürlü cevherlerden altın elde etmek amacıyla, siyanürleme aşamasından önce kullanılmıştır. Refrakter ve yarı refrakter cevherler için siyanüre alternatif olarak kullanılan klorür liçi, ayrıca karbonatlı cevherlerde siyanürleme işleminden öncesinde ön oksidasyon amacıyla yaygın şekilde uygulanmıştır (Yüce, 1995).

Klorür liçi işlemi, asidik ortamda yüksek verimlilik göstermesi, hızlı liç kinetiğine sahip olması, güçlü bir çözme etkisinin olması, pülpte karbon (CIP) yöntemiyle uyumlu olması ve reaktiflerin geri kazanılabilmesi gibi avantajlara sahiptir. Ancak, yüksek toksisite ve korozyon etkilerinin yanı sıra, aşırı reaktif tüketimi ve çözündürme mekanizmasının tam olarak açıklığa kavuşturulamamış olması dezavantajları arasında yer almaktadır. Nevada'daki Newmont altın tesisinde, karbonatlı cevherlerin ön işlemi için bu yöntem kullanıldığında %85 verimle altının çözeltiye alındığı bildirilmiştir (Yüce, 1995). Bu yöntem Ag içeren cevher için uygun değildir, çünkü anlık çözünen Ag, AgCl katısı olarak çökerek cevher içerisinde kalmaktadır.

1.4.10. İyodür Liçi

Halojenler arasında iyodür, altının çözünürlüğü konusunda bir alternatif olarak birçok araştırmaya konu olmuştur. Bromlu sistemin aksine, iyodür kullanılarak altın çözünürlüğü oldukça geniş bir pH aralığında gerçekleşebilir. Halojenler içinde, altının iyodür bileşiği $[AuI_4]^-$, brom ve klorür bileşiklerine kıyasla daha kararlı bir yapı sergilemektedir. Altın liçinde bromür ve iyodür halojenlerinin uygulanması ile ilgili endüstriyel uygulama günümüzde bulunmamaktadır. Bu reaktifler ihtiyaç duyulduğunda laboratuvar ortamında kullanılmaktadır (Grew ve ark, 1985).

1.4.11. Bromür Liçi

Üzerinde birçok araştırma yapılan bromür ile altın liçinde, çözelti içinde bromür-bromit iyonlarının bulunduğu sistemde Au(I)-bromür bileşiği olan $[AuBr_4]^-$, altının klorürlü bileşiğine kıyasla daha kararludur. Asidik ortamda, çözeltideki bromür (Br^-) iyonlarının altının çözünürlüğü sürecinde oksitleyici bir rol oynadığı düşünülmektedir. Ancak, reaktifin yüksek miktarda tüketilmesi ve güçlü toksik etkisi bu yöntemin dezavantajları arasında yer almaktadır (Dagdar, 1988).

1.5. Gümüş

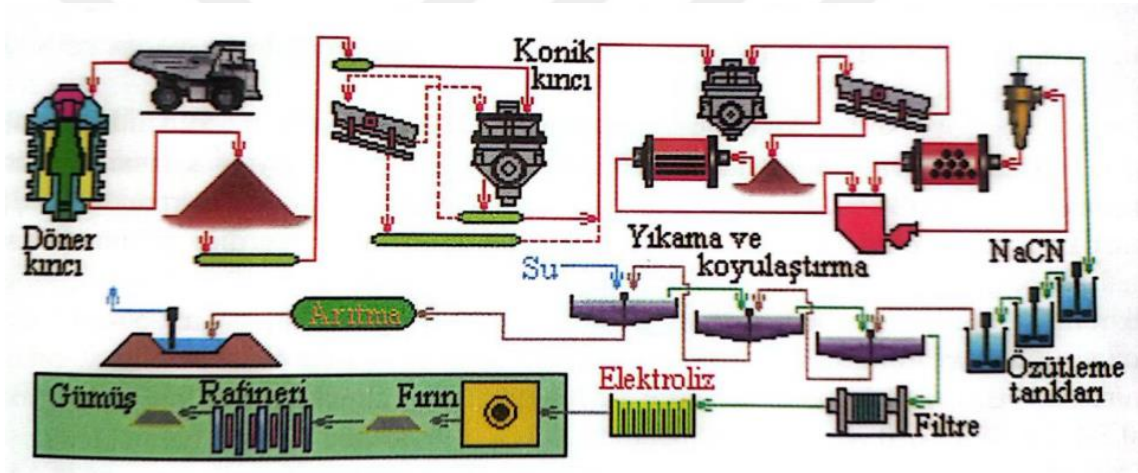
Gümüş, periyodik cetvelde “Ag” sembolüyle gösterilen, Latince “argentum” kelimesinden adını alan parlak ve beyaz bir değerli metaldir. Atom numarası 47, atom kütlesi 107,87 g/mol’dür. 961,9 °C sıcaklıkta eriyen ve 1950 °C’de kaynayan bu metalin yoğunluğu 10,5 g/cm³tür. Kimyasal tepkimelerinde genellikle +1 değerlik alır. Mevcut verilere göre, dünyadaki gümüş rezervlerinin yaklaşık 53 yıl içinde tükenebileceği öngörülmektedir. Yeni yataklar bulunmazsa 2078 yılına kadar gümüş kaynaklarının sona ermesi beklenmektedir. Dünyada en fazla gümüş çıkaran ülkeler arasında Meksika, Çin, Peru, Şili ve Avustralya yer almaktadır (Wikipedi, 2025).

Gümüşün en önemli mineralleri arasında argenit (Ag_2S), polibazit $[(Ag,Cu)_6(Sb,As)_2S_7][Ag_9CuS_4]$ ve proustit (Ag_3AsS_3) bulunur. Pek çok metal cevheri az da olsa gümüş içermesine rağmen, doğrudan gümüşün ana metal olarak yer aldığı yataklar oldukça azdır. Örneğin, bileşiminde %0,085 Ag, %0,05 Pb, %0,5 Cu ve %0,3 Sb bulunan tipik bir cevher, flotasyon yöntemiyle işlendikten sonra %1,5 Ag, %10-15 Pb, %10-15 Cu ve %5,0 Sb içeren bir konsantre haline getirilebilir.

Kurşun genellikle galen (PbS), bakır kalkopirit ($CuFeS_2$) ve çinko sfalerit (ZnS) mineralleri içinde bulunur. Bunun yanı sıra, bu cevherler çoğunlukla yüksek miktarda pirit (FeS_2) ve arsenopirit ($FeAsS$) içerir. Zenginleştirme işlemi sonucunda elde edilen konsantrelerde az da olsa altın (Au) ve gümüş (Ag) bulunur ve bu değerli metaller farklı yöntemlerle geri kazanılabilir. Dünya genelindeki yıllık gümüş üretiminin yaklaşık %75’i bu tür konsantrelerden sağlanmaktadır (Yıldız, 2022).

1.5.1. Gümüş Üretimi

Gümüşün ana bileşen olduğu cevherlerden gümüş üretimi, altın elde etme süreçleriyle benzerlik gösterir. Ancak, ekonomik açıdan değerli başka metallerin bulunduğu cevherlerin zenginleştirilmesi için farklı yöntemler uygulanır. Şekil 1.3'te, gümüşün öncelikli olarak bulunduğu bir cevherden gümüş üretiminde kullanılan klasik işlem akışı gösterilmektedir. Bu yöntemde, belirli bir boyuta kadar öğütülen cevherler tanklarda çözündürülerek işlenir ve ardından koyulaştırıcılar/tikineler yardımıyla, gümüş içeren çözelti atık maddeden ayrılır. Çözeltideki gümüş, elektroliz yöntemiyle geri kazanılır. Altın ve gümüş birlikte üretildiğinde ise, konsantredeki bu iki değerli metal farklı işlemlerle birbirinden ayrılmaktadır (Bölüm 1.4.4) (Yıldız, 2022).



Şekil 1.3. Ana Bileşeni Gümüş Olan Cevherlerden Gümüş Üretimi (Yıldız, 2022)

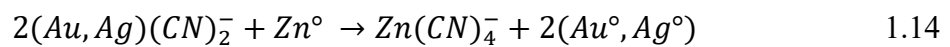
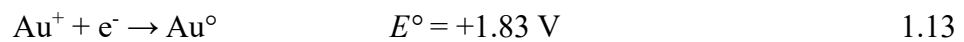
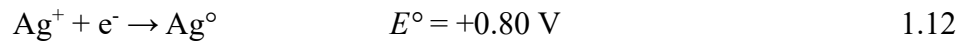
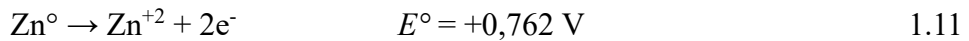
1.5.1.1. Siyanürlü Çözeltiden Altın ve Gümüşün Kazanımı

Siyanürleme ile gümüşün çözeltiye alınması altının siyanürlemesi ile aynıdır. Eşitlik 1.1, 1.2 ve 1.3 'de verilen reaksiyonlar gümüş için de geçerlidir. Cevherlerden liç işlemi sonucu olarak Au , $Ag(CN)_2^-$ kompleks bileşikler şeklinde çözeltiye alınan kıymetli metaller tıpkı altında olduğu gibi aktif karbona adsorplanır, sıyrılır ve elektroliz edilerek metal kazanımı sağlanır. Kimi durumlarda çinko tozu ile çöktürme yapılarak kazanılabilmektedir. Metal üretim süreci altında olduğu gibi gerçekleştirilmektedir (Alkloos, 2024).

1.5.1.2. Çinko Tozu ile Çöktürme

Çinko tozu ile çöktürme siyanürleme işlemiyle çözeltiye geçen altın ve gümüşün çözeltiden geri kazanılması amacıyla kullanılan ilk yöntemlerdendir. Bu yöntem Merrill-Crowe Prosesi adıyla da bilinmektedir. Siyanür liçi uygulanan cevherlerin büyük bölümü 15 ppm'den daha düşük altın tenörüne sahip olduğundan, bu işlemin ardından elde edilen çözeltilerin altın derişimi de oldukça düşük seviyelerde olmaktadır. Çözeltide bulunan Cu, Sb, F ve Ni gibi safsızlık elementleri, siyanür bileşikleri ile birlikte aşırı seyreltik ortamlarda yer aldığında, altının selektif olarak çöktürülmesini güçleştirir. Ayrıca, ortamda az miktarda da olsa siyanürle birlikte çözünmüş oksijenin bulunması, çökelen altının geri çözünmesini artırarak çöktürme verimini düşürmektedir. Bu nedenlerden dolayı, çinko ile çöktürme yöntemi daha çok siyanürleme sürecinin ardından ters akış dekantasyonu (CCD-counter current decantion) yöntemiyle yoğunlaştırılmış çözeltilerden altın kazanımında ya da altına kıyasla çok daha yüksek oranda gümüş içeren cevherlerin işlendiği tesislerde tercih edilmektedir (Yıldız, 2022).

Yöntemin uygulanması sırasında, koyulaştırıcıdaki katı partiküllerin çökme hızı ve ortamda bulunan kil miktarı, sürecin ekonomikliği ve verimliliği üzerinde olumsuz bir etki yaratmaktadır. Yüklü çözelti, diyatomit veya perlit kaplı filtrelerden geçirilerek kalıntılardan arındırılmaktadır. Daha sonra, içerdiği hava kabarcıkları ve serbest oksijen vakum kuleleri aracılığıyla giderilerek, çözeltideki değerli metallerin işlem sırasında geri çözünmesi engellenmektedir. Son aşamada, temizlenmiş çözeltiye çinko tozu eklenerek, bünyesinde bulunan kıymetli metallerin aşağıdaki reaksiyon doğrultusunda çökmesi sağlanmaktadır (Martinez ve ark, 2012).



Yukarıda verilen Eşitlikler (1.11, 1.12 ve 1.13) çinkonun elektron verme eğilimlerinin Au ve Ag'e göre daha fazla olması ve çözeltiye geçen çinkonun güçlü bir

şekilde CN^- iyonları ile altın ve gümüşe kıyasla daha stabil kompleks bileşik oluşturma eğiliminin yüksek olmasıdır. Bazı uygulamalarda, ortama az miktarda siyanür çözeltisi, kurşun nitrat ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) veya kurşun asetat ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$) eklenmektedir. Kurşun, galvanik aktiviteyi artırarak reaksiyonun hızlanmasına katkı sağlamaktadır.

Çinko ile çöktürülen değerli metalleri içeren katı faz, filtrasyon yoluyla çözeltiden uzaklaştırılmaktadır. Yüksüz kalan çözelti siyanürleme devresine geri yönlendirilirken, ayrılan katı kısım eritilerek dore külçe haline getirilmektedir. Daha sonra, dore külçe rafine edilerek altın ve gümüş birbirinden ayrılır ve ileri saflaştırma işlemlerine tabi tutulmaktadır (Parga ve ark, 2011).



2. AKTİF KARBON

Mikropor yapılar içeren gözenekli yapısından dolayı geniş yüzey alanı sunan aktif karbon yüksek adsorpsiyon özelliği ile günümüz dünyasında en çok tercih edilen adsorbentlerden biridir. Bu nedenle oldukça geniş kullanım alanına sahip olan aktif karbonlar kimyasal proseslerde çözücülerin geri kazanılmasında, zehirli gaz ve kimyasal maddelerden korunmak için gaz maskelerinin üretilmesinde, sularda bulunun klor ve diğer kimyasal maddelerin adsorbe edilmesinde, çözelti madenciliğinde siyanürlü çözeltilerden gümüş ve altın gibi değerli elementlerin geri kazanılmasında, doğal gaz rafinasyonunda kirleticilerin adsorbe edilerek temizlenmesi gibi birçok alanlarda kullanım yerine sahiptir (Bozkurt, 2023). Aktif karbonların üretiminde tüketilen enerjinin yüksek olması gibi dezavantajlarına rağmen üstün adsorpsiyon özelliklerinden dolayı hala tercih edilebilmektedir (Özbaş, 2023).

Yüksek karbon içeren aktif karbonun belirgin bir kimyasal formülü yoktur. Mikro, mezo ve makro yapıda gözenekleri olan aktif karbon N, H, O, S gibi elementleri bünyesinde bulundurabilir (Batmaz, 2022). Aktif karbonlar bünyesinde %87-95 aralığında C içerirler ve bu aktif karbonlardan istenen gözenek hacmi 0.2 ml/g ve yüzey alanı 400 m²/g'ın üstünde olmasıdır. Bu özellikler aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesini arttırmaktadır. Gözenek boyutları ise 3 Å (angstrom) ile birkaç bin Å arasında olup bu mikro boyutlardaki gözenekler aktif karbona yüksek adsorplama özelliğini vermektedir (Süner, 2022). Genellikle aktif karbonun adsorpsiyon özelliği onun büyük yüzey alanına ve gözenek hacmine sahip olmasına bağlı olup, adsorpsiyon oranı tanecik boyutu ile ters orantılı olup yüzey alanı ile doğru orantılıdır. Yani aktif karbonların adsorplama veriminin yüksek olması için tane boyutlarının küçük olması istenmektedir (Özsoy, 2022).

Piyasaya sunulmak üzere üretilen aktif karbonlar çeşitli araştırma ve geliştirme sonucunda uygulamaların optimizasyona yönelik ürünlerdir (Marsh ve Rodríguez-Reinoso, 2006). Yeryüzünde bulunan bütün bitkilerden inert bir ortamda karbonizasyon işlemi ile gözenekli bir karbon yapı elde edilebilir. Ancak, endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir özellikte aktif karbon ürünü üretmek yani, gerekli kalitede ve verimli aktif karbon üretimi gerçekleştirilmeme ihtimali oldukça büyüktür.

Aktif karbon üretiminin hammaddesi genellikle karbon hidrat yapılar içeren biyokütlelerdir. Günümüzde dünyanın önde gelen ülkelerinde aktif karbon üretim teknolojisi yeterince gelişmemiştir. Tarımsal faaliyetler sonucu ortaya çıkan ve

genellikle çürümeye terk edilen artıklar aktif karbon üretiminde kullanılmaktadır. Bu tarımsal artıklardan hindistan cevizi, yer fıstığı, kayısı çekirdeği ve badem çekirdeği kabuklarının yanı sıra hurma çekirdeği en çok göze çarpan biyokütlelerdir (El-Sayed ve ark., 2014).

2.1. Aktif Karbonun Üretim Yöntemleri

Aktif karbon üretimi genellikle iki aşamalı işlemler sonucu gerçekleştirilmektedir. Birinci aşamada karbonlaştırma (karbonizasyon), ikinci aşamada ise aktifleştirme (aktivasyon) prosesleridir. İlk adım olan karbonizasyon işlemi genellikle Muffle tipli (Şekil 2.1) fırınlarda havasız/oksijensiz bir ortamda 400-600 °C sıcaklıklarda gerçekleştirilmektedir. Karbonizasyon sonrası adımda ise aktifleştirme işlemi gerçekleştirilir. Bu işlemler sonunda karbon gözenekli bir yapıya sahip olur. Aktif karbon üretimi kimyasal ve/veya fiziksel aktivasyon süreçlerini içerir (Raut ve ark., 2021).

2.1.1. Kimyasal Aktivasyon

Kimyasal aktivasyon yönteminde karbonlaştırma ve aktifleştirme işlemleri aynı anda veya ardışık olarak gerçekleştirilebilmektedir. Bunun için güçlü kimyasal reaktifler kullanılmaktadır ve bu kimyasallar aktivasyon ajanları olarak bilinmektedir. Kimyasal aktivasyonda kullanılan aktifleştiricilere örnek olarak ortofosforik asit (H_3PO_4), çinko klorür ($ZnCl_2$), potasyum hidroksit (KOH), sodyum hidroksit (NaOH), sülfürik asit (H_2SO_4) ve potasyum karbonat (K_2CO_3) verilebilir. Kimyasal aktivasyonda yukarıda belirtilen kimyasal maddelerden seçilmiş bir kimyasal ile karıştırılan biyokütle 450-900 °C sıcaklıkta işleme tabii tutularak aktif karbon elde edilir. Aktifleştirici ile biyokütle arasındaki oran emdirme oranı olarak bilinmektedir. Bu işlem sonucunda aktif karbonun yüksek gözenek hacmine ulaşması ve dolayısıyla yüzey alanının artması beklenmektedir (Raut ve ark, 2021).

2.1.2. Fiziksel Aktivasyon

Fiziksel aktivasyon kimyasal aktivasyondan farklı olarak iki aşamada gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada; seçilmiş biyokütle azot (N_2) gazı atmosferinde 600-

900 °C sıcaklık aralığında karbonizasyon işlemine, ikinci aşamada ise karbonize edilmiş malzeme aktivasyon işlemine tabi tutulur. Aktivasyon işlemi 600-1200 °C sıcaklık aralığında su buharı, CO₂ veya hava kullanılarak gerçekleştirilir. Böylelikle bahsi geçen şartlarda bir miktar karbonun, özellikle gözenek ağzında olanların oksidatif ortamda CO veya CO₂ gazına dönüşerek yapıdan uzaklaştığını, bu nedenle gözeneklerin genişlediğini ve iç yüzey alanının arttığı bildirilmektedir (Raut ve ark., 2021).

2.2. Aktif Karbonun Yüzey Alanı

Geniş yüzey alanı ve gözeneklilik vasfına sahip olan aktif karbon aynı zamanda iyi adsorpsiyon kapasitesi, yüksek mekanik mukavemet, termal stabilite ve diğer benzersiz özellikleri ile çeşitli endüstrilerde iyi performans sunmaktadır. Aktifleştirme işleminde genellikle kimyasal aktifleştirme prosesinden sonra meydana gelen aktif karbonun yüzey alanı fiziksel aktifleşmesi sonucu ortaya çıkan aktif karbonun yüzey alanından daha büyük olduğu görülmektedir. Kimyasal aktifleştiriciler arasında KOH aktif karbona yüksek yüzey alanı vermektedir. Diğer aktifleştiricilere göre daha çevre dostu sayılan KOH bu sebepten dolayı sıklıkla tercih edilen bir aktivatördür (Javad ve ark., 2021). Özellikle su arıtma sistemlerinde kullanılması düşünülen aktif karbonların yüzey alanının, onların en değerli fiziksel özelliği olduğunu göz önünde bulundurmak ve bu aktif karbonların en az 1000 m²/g iç yüzey alanına sahip olması gerekmektedir (Süner, 2022).

2.3. Aktif Karbonun Sınıflandırılması (Toz, Granül ve Pelet)

Üretimden çıkış şekline göre aktif karbonları toz, granül, pelet, küresel ve polimer kaplanmış aktif karbonlar gibi sınıflandırılırlar.

Toz aktif karbonlar genellikle 100 µm'den küçük boyutlara öğütülmüş ürünlere denir. Bu boyutlarda olan aktif karbonlar genellikle baca gazı temizlenmesinde ve sıvı faz uygulamasında kullanılmaktadır. Özellikle de düşük difüzyon mesafesi ve geniş yüzey alanından dolayı sıvı faz uygulamasında tercih edilmektedir. Çözeltiye eklenerek karıştırma işlemine tabi tutulan bu aktif karbonları tıpta, ağartma ve renk gidermede kullanabilir.

Gaz ve sıvı fazlar için kullanılan granül yapıdaki aktif karbonlar genellikle toz aktif karbonlardan daha büyük boyutlara sahiptir. Uygulanacağı yere göre gerekli

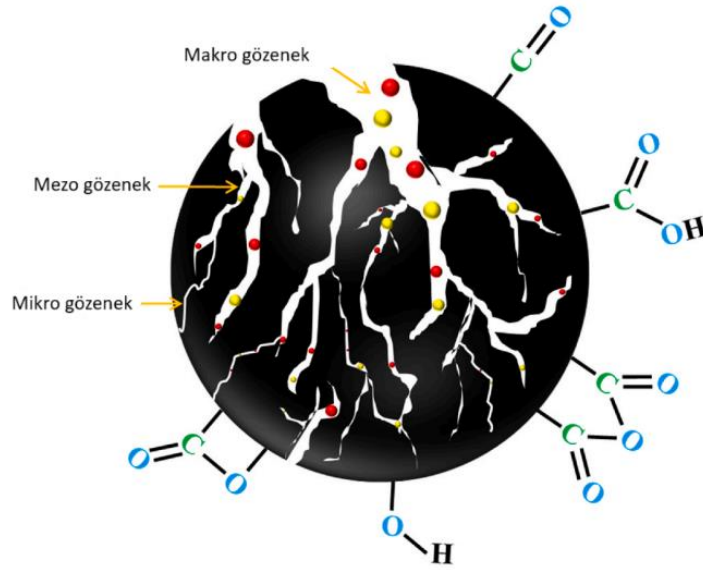
tanecik boyutunda üretilen granül aktif karbonların yüzey alanları toz aktif karbonların yüzey alanından daha küçüktür.

Pelet aktif karbonlar genellikle 0.8-5 mm çapında üretilir. Genellikle silindirik şekilde olan bu karbonlar düşük miktarda toz içerdiğinden ve daha yüksek mukavemete sahip olduğundan dolayı gaz faz uygulamalarında kullanılmaktadır (Özüsoy, 2022).

2.4. Aktif Karbonun Gözenek Boyutu ve Hacmi

Aktif karbona has olan bir diğer özelliği de gözenekliliğidir. Karbonizasyon işlemi sırasında meydana gelen gözeneklerin çapı, sayısı ve hacmi aktif karbonun adsorpsiyon hızını ve adsorbe etme kapasitesini belirler. Yani aktif karbona olan gözeneklerde aynı zamanda hacim, sayısı ve gözenek çapı önem taşımaktadır. Kullanılan malzemenin türünden, karbonizasyon sıcaklığından ve ısıtma hızından asılı olarak gözenek çapı değişebilir. Aktif karbon üretimi sırasında kimyasal veya fiziksel aktifleştirme prosesinde bu gözenekler temizlenerek kendi hacmini biraz daha büyütür. Biyokütle oksijensiz ortamda yapılan pirolizi işlemi sonucu elde edilen karbonca zengin yapıda gözeneklilik meydana gelir. Bunun nedeni olarak piroliz sırasında biyokütle içerisindeki uçucu maddelerin bıraktığı boşluklardır. Aynı zamanda piroliz esnasında uçucu maddelerin çıkışa zorlanması iç basınç artar ve mikro kanallarla beraber gözenekler açılmaya başlar (Karakoç, 2024).

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) aktif karbonları gözenek boyutlarını üç grupta ayırmıştır; makro, mezo ve mikro gözenekler. Yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olan mikro gözenekler aktif karbona % 95'lik bölgede yayılmıştır. Genellikle bu gözeneklerin çapı 20 Å 'den küçüktür. Geriye kalan %5'lik kısımda mezo gözenekler dağılmakta olup çapları 20-500 Å arasında değişmektedir. 500 Å 'in üzerinde olan gözeneklerse makro gözenekler olarak tanımlanır (Batmaz, 2022).



Şekil 2.1. Aktif Karbonun Gözenek Boyutlarının Şematik Tanıtımı (Sultana ve ark., 2022)

2.5. Biyokütlelerden Aktif Karbon Üretimi

Javad ve ark. (2021) ejder meyvesi kabuğu üzerinde aktif karbon üretimi çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalardan elde edilen ve KOH ile aktifleştirilmiş karbon metilen mavisi boya adsorpsiyonunda kullanılmıştır. Araştırmanın amacı ham malzemenin element bileşimleri, yüzey özellikleri, mezogözenekleri, amorf ve kristal yapısı olmuştur. Yapılan Brunauer-Emmett-Teller (BET) testleri sonucunda aktif karbonun $756.3 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına ve mezo gözenek bir yapıya sahip olduğu gözlemlenmiştir. Aynı zamanda çalışma amacı olarak sıcaklık, pH ve aktif karbon oranını göz önünde bulundurmıştır. En iyi adsorpsiyon kinetik modeli ve seçmiş olduğu Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ejder meyvesinden üretilen aktif karbonun metilen mavisi boyasının adsorpsiyonu için 50°C sıcaklıkta $195,2 \text{ mg/g}$ adsorpsiyon kapasitesi olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak ejder meyvesinden üretilen aktif karbonların yüksek gözenekli uygun bir yapıya sahip olduğu ve katyonik boyaların uzaklaştırılmasında yeterince adsorbe özelliğinin varlığını kanıtlamıştır.

He ve ark. (2021) yaptığı çalışma pirinç kabuğundan üretilmiş azot katkılı aktif karbonun CO_2 ' uzaklaştırılması üzere yapılmıştır. Karbonizasyon ve KOH'in etkisi ile aktivasyon işlemine tabi tutulmuş bu ürünün adsorpsiyon oranı ve aktivasyon sıcaklıkları üzerine yapılan çalışma optimum koşullarda sonlandırılmıştır. Çeltik kabuğundan üretilen aktif karbonun BET, XPS ve FT-IR analizlerine bakılmış ve azot kaynağı olarak kitosan vasıtasıyla yüzey kaplaması aktifleştirme işlemini aynı zamanda

yapmıştır. Yüzey alanı $1495,52 \text{ m}^2/\text{g}$, toplam gözenek hacmi $0,786 \text{ cm}^3/\text{g}$ ve mikro gözenek hacminin $0,447 \text{ cm}^3/\text{g}$ kadar yükseldiği görülmüş ve normal üretilmiş aktif karbona göre modifiye edilmiş aktif karbonun daha iyi adsorpsiyon performansına sahip olduğu anlaşılmıştır.

Yer fıstığı kabuğunun çinko klorür ile aktifleştirilmesini Fletcher ve ark. (2023) çalışmışlar ve ZnCl_2 'nin elde edilen aktif karbonun yüzey alana etkisi, işlemin optimizasyon ve karakterizasyonuna etkisi incelenmiştir. İncelemelerin ardından aktivasyon sıcaklıkları, bekleme süresi, adsorpsiyon oranı ve sıcaklığın üretilen aktif karbonun nihai özelliklerine etkisi tartışılmıştır. Optimum aktivasyon koşullarını 15 dakika süre ile $458 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta bekletme ve emdirme oranının 1.7 olarak belirlemişlerdir. Bu optimum şartlarda yapılan aktivasyon işlemleri sonrası elde edilen aktif karbonun $1700 \text{ m}^2/\text{g}$ yüzey alanına, $1,455\text{-}1,750 \text{ g/cm}^3$ gibi yüksek bir yoğunluğa, %86'dan fazla C içeriğine ve %1'in altında kül içeriğine sahip olduğu gösterilmiştir. SEM ve FT-IR analizlerinin yapımından sonra üretilen aktif karbonun heterojen yapıya sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak bu ürünün %99.8 oranında adsorplama özelliğinin, geniş yüzey alanın ve endüstride kullanımı için potansiyel bir aktif karbon olduğu gösterilmiştir.

Meyve suyu üretim artığı olarak ortaya çıkan nar çekirdeklerinden aktif karbon üretimi konusunda Uçar ve ark. (2009) çalışmışlardır. Yapmış oldukları çalışmalarında kimyasal aktifleştirme yöntemi kullanılmış ve aktifleştiricisi olarak ZnCl_2 seçilmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon oranı, yüzey ve gözenek hacmi gibi kimi özellikleri üzerinde araştırmalar yapmışlardır. Elde edilen sonuçlarda aktif karbonun sıcaklığa bağlı olarak adsorplama kapasitesinin değiştiği, yüzey alanının $978,8 \text{ m}^2/\text{g}$ kadar yükseldiği ve toplam gözenek hacminin $0,329 \text{ cm}^3/\text{g}$ değerlere kadar yükseldiği görülmüştür. Nihai aktif karbonun yüzey alanı aktifleştirici reaktifin adsorpsiyon oranından ve karbonizasyon sıcaklığından ciddi bir şekilde etkilendiğini ortaya koymuştur.

Harabi ve ark. (2024) yaptığı çalışmada ise sıklıkla kullanılan 2,4-diklorofenoksiasetik asidin sudan adsorbe yolu ile temizlenmesi için macadamia fıstığı kabuğundan elde ettikleri aktif karbonu kullanmışlardır. Gözenekli yapı ve yüksek yüzey alanı elde etmek için aktifleştirici olarak FeCl_3 , H_3PO_4 , ZnCl_2 ve KOH gibi farklı kimyasallar kullanmışlardır. Adsorpsiyon deneyleri 25 , 45 ve $65 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıklarda seri olarak gerçekleştirilmiş, FeCl_3 , H_3PO_4 veya KOH kullanılarak elde edilen aktif karbonlardaki adsorpsiyon kinetiği, yalancı ikinci dereceden modelle uyarken, ZnCl_2

aktivasyonu ile elde edilen deneysel veriler yalancı birinci dereceden modele daha uygun olduğunu bildirmişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucu en yüksek yüzey alanı KOH ve $ZnCl_2$ ile gerçekleştirilen aktivasyon sonucu elde edilen aktif karbonlarda olduğu bildirilmiştir. Her iki durumda da yüksek adsorpsiyon kapasiteleri (yaklaşık 600 mg/g) elde edilmiş ve deneysel veriler Toth ve Langmuir modelleri ile daha iyi örtüşmekte olduğu ifade edilmiştir.

Dere ve ark.'ın (2023) yapmış oldukları badem kabuklarından hidrotermal yöntemlerle aktif karbon üretiminde iki farklı yöntem kullanılmıştır. İlk olarak badem kabukları, farklı süre ve sıcaklıklarda doğrudan hidrotermal cihazda aktivatör kullanılmadan işlenmiştir. Sonraki basamakta badem kabuklarından hidrotermal işlem sonrası aktivatör kullanılarak aktif karbon üretimi gerçekleştirmiştir. Elde edilen ürünler BET, SEM ve EDX analizleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Çalışmalar neticesinde elde edilen aktif karbonların yüzey alanları, katı malzemelerin gözenek boyut dağılımını ve özgül yüzey alanı belirlemede kullanılan analitik bir yöntem olan BET yöntemi ile ölçülmüştür. Analiz sonuçlarına göre, aktivatör kullanılmadan oluşan aktif karbonun yüzey alanı $0.95 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu halde, aktivatör kullanılarak üretilen aktif karbonun yüzey alanı $423.56 \text{ m}^2/\text{g}$ olduğu tespit edilmiştir. Konsantrasyonu 300 mg/l olan metilen mavisi çözeltisinde %76.37 adsorpsiyon verimine ulaşmıştır.

2.6. Aktif Karbondan Altın ve Gümüşün Sıyırma İşlemleri

Siyanürleme süreci esnasında veya sonrasında, çözelti içerisinde bulunan altın aktif karbon tarafından tutulabilir. Büyük ölçekli tesislerde aktif karbon kolonları yaygın olarak tercih edilmektedir. Altın yüklü aktif karbondan altının ayrıştırılması gereklidir ve bu amaçla farklı yöntemler geliştirilerek uygulanmaktadır.

Genel olarak, yüklenmiş aktif karbon sıyırma kolonlarına aktarılır. Adsorpsiyon işlemi ekzotermik bir reaksiyonla gerçekleştiğinden, desorpsiyon aşamasında sıcaklığın artırılması, işlemin hızını ve verimini artırmada önemli bir rol oynar. Desorpsiyon işlemi sırasında, aktif karbon NaCN ve NaOH içeren yüksek konsantrasyonlu çözeltiler ile işleme alınarak, altın karbon yüzeyinden çözeltinin içine çekilir. Bu aşamada pH kontrolü için $Ca(OH)_2$ yerine NaOH tercih edilir, çünkü kalsiyumun kullanımı desorpsiyon sürecini zorlaştırmaktadır.

Sıyırma işleminin tamamlanmasının ardından, elde edilen altın içeren çözelti, içindeki altın miktarına bağlı olarak ya elektroliz ünitesine ya da çinko ile çöktürme ünitesine yönlendirilerek işleme tabi tutulur (Alkloos, 2024).

Kıymetli metallerin aktif karbondan sıyırılma işlemi “stripping” veya “desorpsiyon” olarak tanınmaktadır.

2.6.1. Atmosfer Ortamında Sıyırma Yöntemi

Atmosferik koşullarda gerçekleştirilen sıyırma işlemi, ilk uygulamalardan biridir. Bu yöntem, 90 °C civarında ısıtılmış su içinde hazırlanmış %1 NaOH ve %0.1 NaCN içeren çözeltilerin, yüklü aktif karbon yatağından geçirilmesiyle çalışır. Çözeltinin sıcaklığı, kaynama noktasına mümkün olduğunca yakın tutulur. Aktif karbon yatağından geçirilen çözelti ile, adsorpsiyonun tersine bir süreç başlar ve karbonun üzerinde bulunan değerli metaller çözeltideki sıyırma maddesine geçer. Çözeltinin karbon yatağından geçiş hızı, yatak hacminin iki katı kadar olacak şekilde düzenlenir. İşlem sonunda, çözelti içindeki altın konsantrasyonu yaklaşık 150 ons Au/m³'den, 3 ons Au/m³ seviyesine kadar düşer. Sıyırma işlemi, 48-72 saat gibi uzun bir süre almasına rağmen, basit yapısı nedeniyle günümüzde yaygın olarak tercih edilmektedir (Yıldız, 2022).

2.6.2. Basınç Altında Sıyırma Yöntemi

Basınç altında yapılan sıyırma yönteminde de, atmosferik sıyırma işleminde olduğu gibi, %1 NaOH ve 0.1 NaCN içeren sıcak su çözeltisi kullanılır. Yüklü karbon yataklarından sıyırma işlemi, 140°C sıcaklıkta ve 4.5-5.0 bar basınç altında, 10-14 saat boyunca uygulanır. Her saatte, yatak hacminin iki katı kadar çözelti geçmesi sağlanır. Yapılan denemelerde, sıyırma etkinliğinin 180°C sıcaklığa kadar arttığı görülmüştür. Ancak, bu sıcaklık seviyesinin üzerinde siyanür bozulur ve altın karbon yüzeyine çöker. Bu nedenle, uygulamalarda çözeltinin sıcaklık üst limiti 150°C olarak belirlenmiştir. Ayrıca, yataktan geçirilen çözelti akış hızının artırılması, sıyırma verimliliğini düşürmektedir (Yıldız, 2022).

2.6.3. AARL- Sıyırma Yöntemi

1980'li yılların başlarında Anglo American Research Laboratories (AARL) tarafından geliştirilen bu yöntemde, yüklü aktif karbon önce %3 HCl içeren bir çözelti ile yıkanıp ardından distille edilmiş su ile durulanmaktadır. Sonrasında, elde edilen aktif karbon %1 NaOH ve %3 NaCN içeren bir çözelti içerisinde yarım saat bekletilmektedir. Daha sonra, 110°C sıcaklıktaki saf su, basınçlı bir sistem aracılığıyla aktif karbondan geçirilerek altın sıyırılmaktadır. Yaklaşık olarak 8 saat süren bu işlemin sonunda, elde edilen yüklü çözeltiden altın elektroliz yöntemiyle geri kazanılmaktadır (Gray, 1999).

2.6.4. Asitle Sıyırma Yöntemi

Asitle sıyırma yönteminde, aktif karbon asit ile yıkanarak sıyırma işleminin verimliliği artırılmaktadır. Örneğin, AARL yönteminde sıyırma sonrası yıkama aşamasında %3 konsantrasyonunda HCl kullanılmaktadır. Asitle yükü alınmış aktif karbonun yeniden kullanılabilir hale getirilmesi için, temiz su ile durulama işlemi uygulanarak karbon üzerindeki asit ve klorür kalıntıları giderilmektedir (Yıldız, 2022).

2.6.5. Alkolle Sıyırma Yöntemi

Atmosferik Zadra Prosesi'nin süresini kısaltmak amacıyla geliştirilmiştir. Araştırmalar, sıyırma çözeltisine %20 oranında etil veya metil alkol eklenmesinin işlem süresini yaklaşık 13 saate düşürdüğünü ortaya koymuştur. Metil alkol buharının insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri daha fazla olduğu için, genellikle etil alkol kullanılmaktadır. Sıyırma işlemi, Atmosferik Zadra Prosesi ile aynı şekilde gerçekleştirilir. Ancak, sıyırma sonrasında elde edilen çözeltinin elektrolizi sırasında alkol buharının tutuşma riski bulunduğundan, dikkatli olunmalı ve gerekli güvenlik önlemleri alınmalıdır. Bu olumsuz durum nedeniyle, alkol yerine glükol kullanılması halinde işlem süresi yaklaşık 30 saate uzamaktadır (Alkloos, 2024).

2.6.6. İyon Değiştirme Yöntemi

Altın madenciliği sektöründe iyon değişim reçinelerinin büyük ölçekli kullanımı, 1970'lerde eski Sovyetler Birliği'nde yaygınlaşmış olup, o tarihten itibaren altın

siyanürleme sürecinde bu teknolojilerin teorik ve uygulamalı yönleri üzerine kapsamlı araştırmalar yapılmıştır. Ayrıca, iyon değişim reçineleri siyanür içeren atık suların arıtımı için de potansiyel bir alternatif olarak değerlendirilmektedir. 1950'lerin başlarında, elektrokaplama işlemlerinden kaynaklanan atık su akışlarında siyanürü yoğunlaştırmak amacıyla laboratuvar ölçeğinde bir iyon değişim reçine prosesi geliştirilmiştir. Stilfontein Altın Madeni'nde ise siyanürleme işlemlerinden oluşan siyanürlü atıklardan siyanür ve bakırın geri kazanılmasını sağlayan ilk iyon değişim reçine sistemini geliştirmiştir. Bu süreçte, Amberlite IRA-400 (Rohm & Haas) adlı güçlü iyon değişim reçinesi, geri dönüştürülmüş sudaki siyanür (CN^-), tiyosiyanat (SCN^-), çinko (Zn), nikel (Ni), kobalt (Co) ve bakır (Cu) gibi metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Sistem, iki adsorpsiyon kolonundan oluşmaktadır. İlk kolonda metal-siyanür kompleksleri tutulurken, arıtılmış sıvı daha sonra ikinci kolona yönlendirilmiştir. Bu ikinci kolonda, "CuCN ile şartlandırılmış" reçineler sayesinde serbest siyanür bakır siyanür (CuCN) olarak giderilmiştir. İşlem tamamlandıktan sonra arıtılan sıvı, liç tanklarına geri döndürülmüştür. Her iki kolon da ardından %1'lik sülfürik asit (H_2SO_4) çözeltisi ile yıkanarak elüsyona tabi tutulmuştur. Bu işlem sırasında CN^- iyonu hidrojen siyanüre (HCN) dönüştürülerek sodyum siyanür (NaCN) formunda geri kazanılmıştır. Elde edilen asidik çözelti, çözünen metalleri uzaklaştırmak için güçlü asidik iyon değişim reçinesi IR-120 (Rohm & Haas) ile işleme alınmıştır. Birden fazla adsorpsiyon-elüsyon döngüsü sonrasında, reçine içerisinde bakır siyanür (CuCN) birikmiş ve bu durum iyon değişim kapasitesinin düşmesine yol açmıştır. Biriken bu katı, ferrik sülfat çözeltisi ile yıkanarak çözünür hale getirilmiş ve sistemden uzaklaştırılmıştır (Xie ve ark, 2013).

2.7. Altın ve Gümüşün Elektrolizi

Liç yöntemiyle siyanürlü çözelti içinde iyonik formda bulunan $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ anyonundaki altın, elektroliz işlemi sayesinde katot üzerinde metalik halde biriktirilir. Bu yöntem, çinko tozu kullanılarak yapılan çöktürme işlemine benzer şekilde, çözeltideki altının doğrudan geri kazanılmasını sağlar. Ancak, liçing aşamasından elde edilen, altın açısından zengin fakat düşük konsantrasyona sahip çözeltinin doğrudan elektrolizi, içerdiği safsızlıklar nedeniyle hem ekonomik hem de verimli olmayabilir. Bu yüzden, çözeltideki altın miktarı önce çinko ile çöktürme, aktif karbonla adsorpsiyon ve

sıyırma ya da iyon değişim yöntemleriyle artırıldıktan sonra elektroliz işlemi uygulanarak kıymetli metaller elde edilir.

Aktif karbon sıyırma işlemi sonucunda elde edilen çözelti elektroliz edildiğinde, altın ve gümüş katot yüzeyinde birikir. Katotta biriken bu metaller, yıkama işlemi sonrası vakumlu filtrasyon yöntemiyle susuz hale getirilir. Kurutulan altın ve gümüş, fırınlarda yaklaşık 14 saat boyunca 650°C sıcaklıkta işlenir. Daha sonra, ergitme aşamasında boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) eklenerek altın ve gümüş içeren *dore külçe* döküm işlemi gerçekleştirilir. Ancak, dore külçeler tamamen saf olmayıp, içerdikleri altın, gümüş, bakır, çinko ve diğer metaller rafinasyon işlemiyle birbirinden ayrılarak saflaştırılır.

Dore külçe üretimi sırasında ortaya çıkan cüruf, belli bir oranda altın ve gümüş içerebilir. Bu nedenle, tesiste öğütme devresine yönlendirilerek içindeki kıymetli metallerin geri kazanılması sağlanır. Genellikle, her 1 ton altın üretimi sonucunda cürufta yaklaşık 3-4 ons değerli metal bulunabilmektedir.

Altın (Au) ve gümüş (Ag) içeren dore külçenin rafine edilmesinde uygulanacak yöntem, külçenin bileşimine ve elde edilmek istenen kıymetli metallerin saflık derecesine göre belirlenir (Yıldız, 2022).

3. ADSORPSİYON

Çözelti içerisinde çözünmüş olarak bulunan atom, molekül veya iyonların uygun bir ara yüzeyde yoğunlaşması ve katı bir yüzeye tutunması olayı adsorpsiyon olarak bilinmektedir. Adsorpsiyon zamanı katı üzerine bağlanan maddelere adsorplanan madde veya adsorbat, bu maddeleri kendine bağlayan katıya ise adsorblayıcı veya adsorban denir. Katı üzerine tutunan maddenin katıdan koparak ortamdan uzaklaşması prosesine ise desorpsiyon denilmektedir. Adsorpsiyon deneysel çalışmaları ilk zamanlarda kömür ve kil kullanılmasıyla gaz temizlenmesinde, daha sonralar renk ve koku giderimi için kullanılmıştır. Günümüzde endüstrinin birçok alanlarında adsorpsiyon işlemine rastlanılmaktadır. İki tür adsorpsiyon çeşidi vardır ki, bunlarda fiziksel ve kimyasal adsorpsiyondur (Sarıcı, 2022).

3.1. Fiziksel Adsorpsiyon

Fiziksel adsorpsiyonda maddenin yüzeye bağlanması fiziksel kuvvetler hesabına gerçekleşmektedir. Adsorpsiyon prosesinde adsorplanan madde molekülleri ile adsorbent molekülleri kendi aralarında Van der Waals ve elektrostatik kuvvetler sayesinde bir araya gelmektedir. Bu proses tamamen tersinir ve çok tabakalı gerçekleşmektedir (Erkişi, 2022).

Fiziksel adsorpsiyonda yüzeye bağlanacak tanecikler adsorplayıcı yapısına giremediği için yüzeyde hareket ederek katının sahip olduğu yapıyı bozmamaktadır. Yani bağ oluşturan adsorbat yüzeye başka bir adsorbatın tutunabilmesi için yüzeyden kolaylıkla ayrılabilir (Sarıcı, 2022).

3.2. Kimyasal Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyonda moleküller ve adsorpsiyon yüzeyi arasında çoğunlukla kimyasal bağ kurulmaktadır. Kimyasal bağ olarak genellikle kovalent tek tabakalı bağlar görülmektedir. Böylelikle kimyasal adsorpsiyonda fiziksel adsorpsiyondan farklı olarak daha güçlü etkileşimler gerçekleştirilmektedir. Genellikle tersinmez (irreversible) olarak gerçekleşen kimyasal adsorpsiyon, sıcaklık hızına bağlı olarak sonlandırılabilir (Öç, 2023).

3.3. Adsorpsiyonu Etkileyen Faktörler

Adsorpsiyon prosesi birçok faktörlere bağlı olarak adsorban üzerine bağlanan madde miktarını, adsorbanın yapısını, adsorpsiyon süresini, pH ve sıcaklık gibi faktörleri etkilemektedir. Adsorplayıcı katının tane boyutunun küçüklüğü, geniş yüzey alanına ve çok sayıda gözeneklere sahip olması neden olduğu için adsorpsiyon verimi artar. Çünkü adsorpsiyon yüzeyde gerçekleşen bir olaydır. Dolayısıyla adsorpsiyon verimi yüzey alanına bağlıdır.

Diğer bir parametre ise adsorban ile çözücü arasındaki temas süresi olup, ilk temas gerçekleşmesi anında adsorplama hızının artması ve süre arttıkça adsorpsiyon hızının azalması görülmektedir.

Adsorpsiyon sürecini etkileyen bir diğer faktör ise işlem sıcaklığıdır. Sıcaklık artışına bağlı olarak adsorpsiyon hızının azalması görülmektedir. Buna sebep adsorpsiyon prosesinin ekzotermik bir reaksiyon olmasıdır.

Asidik ortamlarda çözeltide adsorban yüzeyi pozitif iyonlarla yüklendiğinden yüzeyde negatif yüklü iyonlar, bazik ortamlarda ise yüzeyi negatif iyonlarla yüklendiğinden, pozitif yüklü iyonlar için olumlu hale gelir. Bu sebepten dolayı adsorpsiyon sırasında çözelti pH'ı adsorban ile adsorbatın kimyasını etkilemekte olan bir faktördür (Sipahi, 2019).

Adsorbanın yüzey alanı adsorpsiyonu etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Yüzey alanının büyümesi ile adsorpsiyon merkezlerinin sayısının artması düşünülür. Yüzey grupları ve adsorbanın gözenek boyutu adsorpsiyon verimini ciddi derecede etkilemektedir. Büyük gözenek genişliğine sahip olan adsorban kolay bir şekilde gözeneklere nüfuz eder ve adsorpsiyonu kolaylaştırır. Yüzeyde sık gözeneklerin olması ise adsorpsiyon işleminin zorlaşmasına sebep olduğu ifade edilmiştir (Sipahi, 2019).

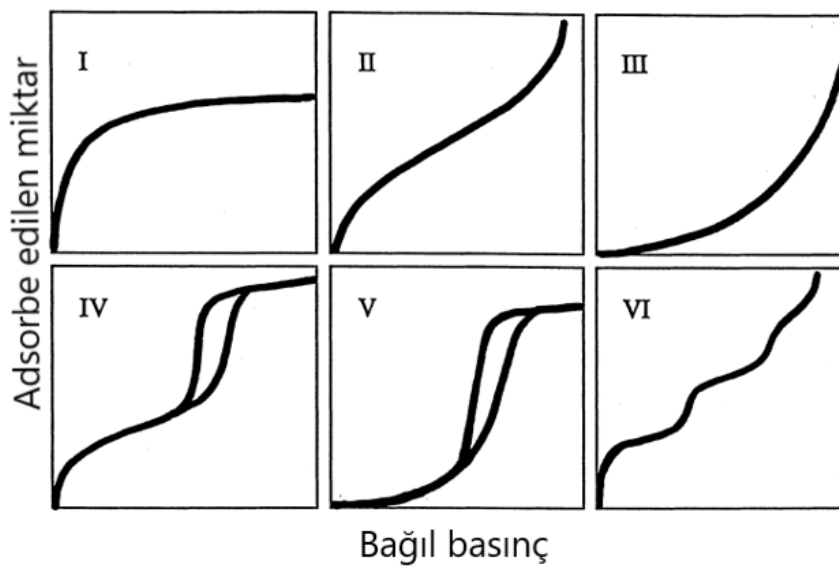
3.4. Adsorpsiyon İzotermi

Çok geniş kullanım alanına sahip olan adsorbanlar, daha ekonomik adsorpsiyon işlemi gerçekleştirmek ve yüksek verim elde etmek konusunda birçok araştırmacıların çalışma konusu olmuştur. Adsorpsiyonun temeli aslında ekonomik yollarla adsorban üretmeye ve maksimum verime ulaşmaya dayanmaktadır. Adsorban ve adsorbat aynı sıcaklıkta sabit bekletilirse adsorpsiyon fazı ve ona etkileyen faktörler değişecektir. Gaz fazında olan adsorplayıcı basınç etkisi, sıvı fazında olan adsorplayıcı ise sadece

derişime bağlı olarak değişir. Dolayısıyla sabit sıcaklıkta denge anındaki birim miktardaki adsorban/aktif karbon üzerinde biriken madde/maddeler miktarı ile çözeltideki madde/maddelerin denge konsantrasyonu arasındaki denge bağıntısı adsorpsiyon izotermi olarak isimlendirilir (Öç, 2023).

Adsorpsiyon dengelerinin analizi izotermelerin sınıflandırılmasıyla başlar. Bu sınıflandırma, adsorpsiyon olaylarının teorik modellemesinde büyük önem taşımakta olup aynı zamanda uygulamaya ait nedenlerden dolayı da önemlidir. Örnek olarak, yüzey alanının BET yöntemiyle ölçülmesini ele alalım. Bu yöntemi çeşitli uygulamalarda kullanmak için uluslararası standartlar ve bir dizi ticari yöntem bulunmaktadır. Bununla birlikte, IUPAC tavsiyelerine göre, ilk adım “izoterm türünü ve dolayısıyla adsorpsiyon sürecinin doğasını belirlemektir”. IUPAC sınıflandırma şemasının mevcut versiyonunda, Şekil 3.1'de gösterildiği gibi altı tip gaz/katı denge izotermi vardır. Bu, Brunauer ‘in beş tür izoterm içeren önceki sınıflandırmasına dayanmaktadır (Donohue ve Aranovich, 1998).

I tip izoterm sınırlayıcı bir değere yaklaşır ve çoğunlukla mikro gözenekli adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu belirtmek için kullanılır. II ve III tip izotermeler ise sırasıyla güçlü ve zayıf adsorbat-adsorbent etkileşimlerine sahip makro gözenekli adsorbanlar üzerindeki adsorpsiyonu belirler. IV ve V tip tek ve çok katmanlı adsorpsiyon artı kapiler yoğunlaşmayı temsil etmektedir. Brunauer sınıflandırmasına dahil edilmemiş olan VI tip olarak bilinen adsorpsiyon izotermelerinin bir veya daha fazla adıma sahip olabileceğini göstermektedir (Donohue ve Aranovich, 1998).



Şekil 3.1. Gaz-Katı Dengeleri İçin Adsorpsiyon İzotermlerinin IUPAC Sınıflandırılması (Donohue ve Aranovich, 1998).

3.5. Adsorpsiyon İzoterm Modelleri

Belirli bir basınç ve sıcaklık aralığında gereken izoterm modelleri uygulanması durumunda adsorbanda adsorplanan adsorbat miktarını kolay bir şekilde tahmin edebiliriz. İzoterm modelleri adsorpsiyon anlayışının temelidir. Bir başka ifadeyle söylesek adsorpsiyon izotermi sabit sıcaklıkta adsorbente adsorplanan madde miktarı ile çözelti içerisinde adsorplanamadan kalan maddenin konsantrasyonu aralarındaki denge grafiğidir. Adsorpsiyon izotermi farklı konsantrasyonda hazırlanmış çözeltiler ile belirli miktardaki adsorplayıcıları dengeye getirerek elde edilir. Bu izotermilerin tanımlanması için sık kullanılan eşitlikler bilinmektedir ki bunlara da Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin-Radushkevich eşitlikleri örnek olabilir. Bu formüller sayesinde maksimum adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon ısı, adsorplayıcılar ve adsorplananlar arasındaki ilgi ve adsorblayıcının yüzey özellikleri gibi kavramlar öğrenilebilir (Okumuş ve Doğan, 2019).

3.5.1. Langmuir İzoterm Modeli

Yüz yıldan fazla süredir ki Langmuir izoterm modeli adsorpsiyon çalışmalarında araştırmacılar tarafından sıklıkla kullanılmakta ve geçerliliğini kaybetmemektedir. Bu model farklı adsorbanlar için kullanılsa da ilk başlarda katı -gaz etkileşimini anlamak için oluşturulmuştu. Kinetik standartlara dayanan bu deneysel modelde adsorpsiyon ve desorpsiyon yüzey oranları denge koşullarında eşdeğerdir. Langmuir izoterm modeli denklem 1' deki şekilde tanımlanmaktadır (Rajendran ve ark., 2022).

$$q_e = q_0 C_e / (1 + K_L C_e) \quad 3.1$$

Burada;

C_e – denge konsantrasyonu

q_e – adsorbe edilen maksimum yüzey aktif madde miktarıdır, mg/g

K_L – Langmuir sabiti, L/mg

Langmuir izoterminin doğrusal biçimde (linear) ifadesi aşağıdaki denklemde gösterilmektedir

$$C_e/q_e = 1/K_L q_0 + C_e/q_0 \quad 3.2$$

C_e/q_e ile C_e arasındaki grafik $1/K_L q_0$ 'lık bir kesişmeye ve $1/q_0$ 'lık eğilime sahip düz bir çizgiye yol açmaktadır.

Langmuir izoterminin başlıca özelliği ayırma faktörü gibi tanınan, boyutsal olmayan bir sabitle ve R_L ile gösterilen denklemle ifade edilebilir.

$$R_L = 1 + K_L C_0 \quad 3.3$$

Burada;

C_0 – adsorbantın ilk konsantrasyonunu, (mg/g)

K_L – Langmuir sabitini ifade eder. (mg/g) (Rajendran ve ark., 2022)

3.5.2. Freundlich İzoterm Modeli

Doğal heterojen adsorbanlar için adsorpsiyon hesaplamalarına en iyi bir diğer formül ise Freundlich izotermdir. Freundlich adsorpsiyon izoterminin linear formülü aşağıdaki denklemlerle tanımlana bilir (Chiban ve ark., 2011).

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n_f}} \quad (\text{Doğrusal olmayan form}) \quad 3.4$$

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n_f} \ln C_e \quad (\text{Doğrusal form}) \quad 3.5$$

Burada;

C_e – tüm çözeltideki çözücünün denge konsantrasyonu, (g/L)

q_e – adsorplanan madde miktarı, (mg/g)

K_f – Freundlich adsorpsiyon sabiti, (mg/g)

n_f – adsorban yüzeyinin heterojenliğine bağlı ampirik sabittir. İzoterm sabitleri olan n_f ve $K_f \ln q_e$ karşı $\ln C_e$ 'nin kesişiminden elde edilmiştir. Pozitif bir adsorpsiyon için $0 < n_f < 1$ olurken, $n_f > 1$ negatif adsorpsiyonu temsil eder. $n_f = 1$ doğrusal adsorpsiyonu ifade ederken, $n_f = 0$ olduğu halde adsorpsiyon süreci geri döndürülememektedir (Chiban ve ark., 2011).

3.5.3. Temkin İzoterm Modeli

Adsorpsiyon prosesinin tanımlanması için kullanılan bir diğer modelse Temkin izoterm modelidir. Temkin izoterm modeli adsorbat yüzeyinde olan aktif bölgelere tek ve çok katlar halinde adsorbe olduğunu söylemektedir. Temkin modelinin denklemi aşağıdaki şekilde ifade edilmektedir (Bozkurt, 2023).

$$q_e = K_t \cdot \ln a + K_t \cdot \ln C_e \quad 3.6$$

Burada;

K_t – Temkin adsorpsiyon sabiti,

q_e – adsorpsiyon kaapsitesini, (mg/g)

a – Temkin izoterm parametresini, (dm^3/g)

C_e – çözelti içerisindeki adsorbat konsantrasyonunu, (mg/L) ifade etmektedir.

Temkin izoterm modeli doğrusallaştırılabilir bir modeldir. Doğrusallaştırılmış bu modelle izoterm parametreleri ve adsorpsiyon sürecinin kinetiğini daha kolay bir şekilde analiz edilebilir. Lineerize edilmiş Temkin izotermi aşağıdaki formülle ifade edilebilir.

$$q = B \cdot \ln C + A \quad 3.7$$

Burada;

A ve B – Temkin doğrusallaştırılmış izotermi sabitleri,

C – adsorbat konsantrasyonu, (mg/L)

q – adsorpsiyon kapasitesini göstermektedir (mg/g), (Bozkurt, 2023).

Langmuir ve Temkin izotermi arasındaki temel fark, adsorpsiyon alanlarının ve moleküler etkileşimlerin nasıl hesaba katıldığıdır. Langmuir izotermi tüm adsorpsiyon alanlarının eşdeğer olduğunu varsaymakta ve adsorbe edilen moleküller arasındaki etkileşimleri hesaba katmamaktadır. Buna karşılık Temkin izotermi, bu reaksiyonların katalizör yüzeyindeki moleküllerin davranışında önemli bir rol oynadığını kabul eder ve yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon enerjisinde bir azalmaya yol açar. Bu da Temkin modelini bu tür etkileşimlerin önemli olduğu sistemler için daha uygun hale getirmektedir (Bozkurt, 2023).

3.5.4. Dubinin-Radushkevich İzoterm Modeli

Dubinin-Radushkevich izoterm modeli genellikle karakteristik gözenekliliği ve adsorpsiyonun görünür serbest enerjisini belirlemek için kullanılmaktadır. Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorpsiyon izoterminin denklemi aşağıda gösterilmiştir.

$$\ln C_{ads} = \ln X_m - \beta \varepsilon^2 \quad 3.8$$

Burada C_{ads} adsorplayıcı yüzeyine adsorplanan adsorbat miktarı (mg/g) ve X_m adsorplayıcının maksimum adsorpsiyon kapasitesi (mg/g), β adsorpsiyon enerjisi ile ilgili sabit, ε ise Polanyi adsorpsiyon potansiyeline eşittir:

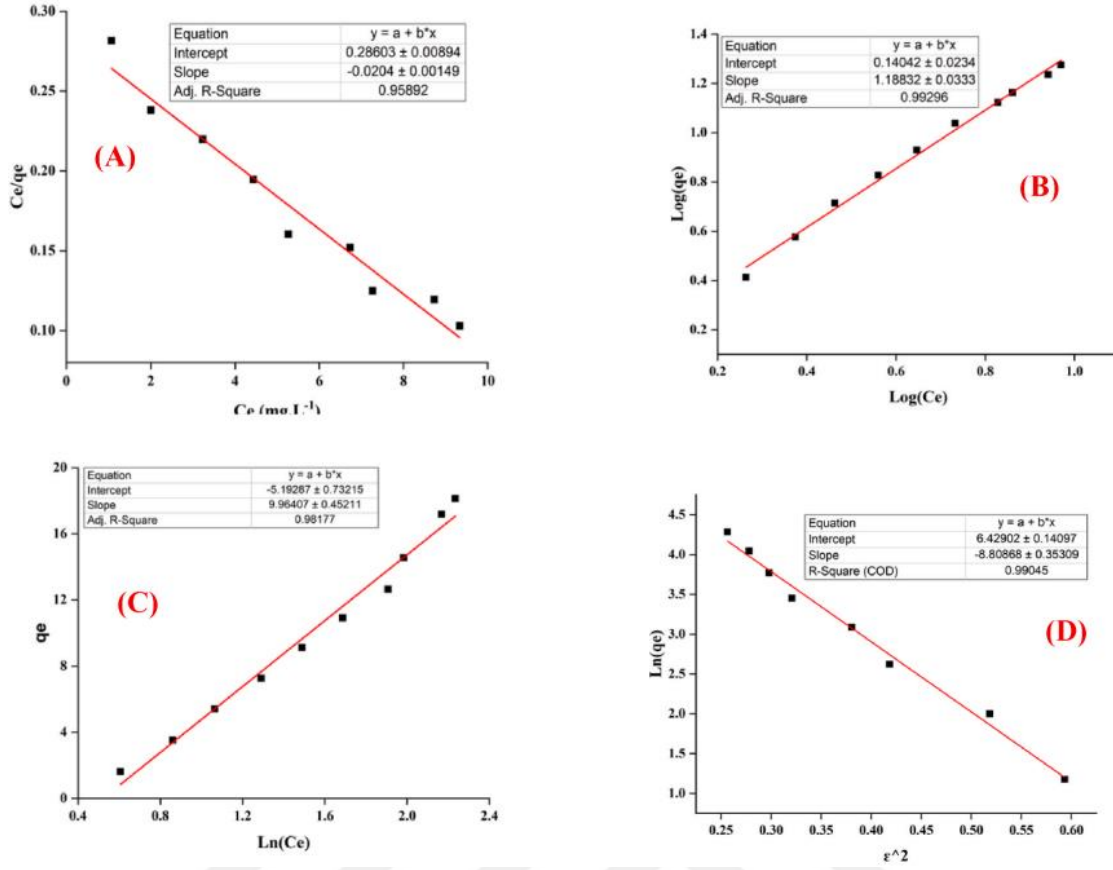
$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad 3.9$$

R – kJ.mol⁻¹.K⁻¹ cinsinden bir gaz sabiti,

T – Kelvin cinsinden sıcaklık,

C_e – çözeltideki sorbatın denge konsantrasyonudur (mg/l) (Chen, ve ark., 2011).

Polanyi adsorpsiyon teorisi adsorbent yüzeyine yakın adsorpsiyon bölgelerinin sabit hacmini ve bu bölgeler üzerinde adsorpsiyon potansiyelinin varlığını varsayar. Polanyi adsorpsiyon potansiyeli, ε , sıcaklıktan bağımsız olarak bir molekülü adsorpsiyon alanındaki konumundan sonsuza kadar uzaklaştırmak için gereken iştir. Bu model, bu alan içindeki adsorpsiyon enerjilerinin heterojenliğini varsayar (Chen, ve ark., 2011).



Şekil 3.2. Langmuir İzotermi (a), Freundlich İzotermi (b), Temkin İzotermi (c) ve Dubinin-Radushkevich İzotermi (d) (Le ve ark., 2024).

3.6. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon kinetiği bir adsorbatın çözeltiden katı faz yüzeyine bağlanma veya kopma hızını tanımlar. Adsorpsiyon sürecinde kinetiğin doğrusal olup olmaması analizi uygular. Uyum sağlama indeksi, süreyi çok daha iyi tanımlayan modeli tespit etmek için kullanılır. Aktif karbon yüzeyine adsorpsiyon kinetiğini aşağıdaki modelleri kullanarak bulabiliriz.

3.6.1. Yalancı Birinci Derece (Largergren) Modeli

Model, belirli bir reaksiyon esnasında adsorbat alımında meydana gelen değişim oranının, adsorbatın zamanla uzaklaştırıldığı konsantrasyon ve hızdaki fark ile doğru bir orantılı olduğunu kabul eder. Largergren modeli aşağıdaki formül ile tanımlanır (Musah ve ark., 2022).

$$\frac{dq_t}{dt} = k_t(q_e - q_t) \quad 3.10$$

Burada;

q_e – adsorbanın kararlılık durumundaki adsorpsiyon miktarıdır ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

q_t – t zamanında adsorbanın adsorpsiyon kapasitesidir ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

k_t – sözde birinci dereceden adsorpsiyon için hız sabitidir (dak^{-1})

Denklem 1 entegre edildikten ve sınır koşulları uygulandıktan sonra

$t = 0$ ila $t = t$ ve $q_t = 0$ ila $q_t = q_e$, denklem (10)'in entegre formülü oluşturulur:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_t}{2,303} t \quad 3.11$$

Log ($q_e - q_t$) değerleri t ile doğrusal olarak ilişkilendirildiğinde. Log ($q_e - q_t$)'nin t'ye bağımlılığının grafiği, grafiğin eğimi ve kesimi ile k_t ve q_e 'nin belirlenebileceği doğrusal bir ilişki verir (Musah ve ark., 2022).

3.6.2. Yalancı İkinci Derece Adsorpsiyon Kinetiği Modeli

Ademiluyi ve Nze'ye (2016) göre, sözde ikinci derece için adsorpsiyon kinetiği hız denklemi şu şekilde ifade edilir (Musah ve ark., 2022):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 3.12$$

Burada:

K_2 , sözde ikinci dereceden adsorpsiyonun hız sabitidir ($\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$).

$t = 0$ ila $t = t$ ve $q_t = 0$ ila $q_t = q_e$ sınır koşulları için denklemin entegre formülünü bu şekilde yazılabilir (Musah ve ark., 2022).

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad 3.13$$

Bu denklem, yalancı ikinci dereceden reaksiyonun hız formülünün entegre şeklidir ve doğrusal şekli yeniden düzenlenerek denklem şu şekilde ifade edilebilir (Musah ve ark., 2022).

$$\left[\frac{t}{q_t} \right] = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad 3.14$$

Başlangıç adsorpsiyon hızı, h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) ise:

$$h = k_2 (q_e) \quad 3.15$$

$$\left[\frac{t}{q_t} \right] = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} (t) \quad 3.16$$

Denklemdaki (t/q_t) ve t grafiği, eğimi ve kesişimi sırasıyla q_e ve k_2 'yi belirlemek için kullanılabilecek doğrusal bir ilişki verecektir (Özüsoy, 2022).

3.7. Altın ve Gümüşün Aktif Karbona Adsorpsiyonu

Karbonun altın ve gümüşe karşı gösterdiği 'afinite' yani çekim gücü oldukça yüksektir. Altının geri kazanımında aktif karbonun ilk kullanımı, klorlu liç yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, siyanür içeren çözeltilerde de etkili olduğu fark edilerek bu alanda da uygulanmaya başlanmıştır. O dönemde, altını adsorbe eden aktif karbon, yakılarak içeriğindeki altın kül formunda elde edilmekteydi. Yüksek maliyetli olmasına ve çevresel açıdan olumsuz etkiler yaratmasına rağmen, bu yöntem yaygın olarak o dönem kullanılmaktaydı.

1950'li yıllarda, siyanür liç ile elde edilen çözeltilerden altının aktif karbon üzerine adsorbe edildikten sonra sıyrılabileceği ve karbonun yeniden kullanılabileceği keşfedildi. Bu keşif, siyanürleme sürecinde aktif karbon kullanımını daha ekonomik hale getirdi ve bu yöntemin madencilik sektöründe hızla yaygınlaşmasını sağladı (Alkloos, 2024).

Bir diğer uygulama ise, siyanürle liç işleminden sonra aktif karbonun yüklü çözeltiye eklenmesi ve böylece değerli metallerin çözeltilerden adsorpsiyon yoluyla

alınmasıdır. Aktif karbon adsorpsiyon süreci, ilave edildiği noktaya göre üç farklı şekilde gerçekleştirilebilmektedir.

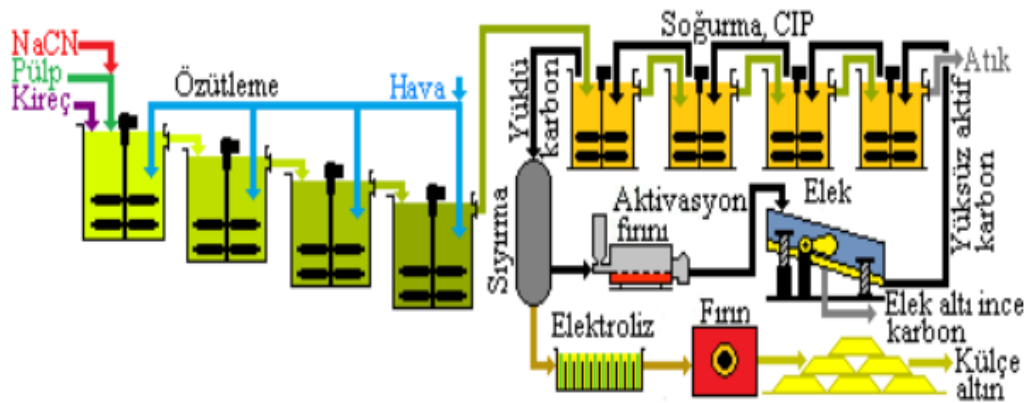
CIP (carbon in pulp) – pülpte karbon,

CIC (carbon in column) – kolonda karbon,

CIL (carbon in leach) – liçte karbon şeklinde gerçekleştirilmektedir (Yıldız, 2022).

3.7.1. CIP (Carbon In Pulp) - Pülpte Karbon Prosesi

CIP – Pülpte Karbon yönteminde, öğütme işleminden sonra elde edilen pülp, ilk liç tankına gönderilir ve burada siyanür çözeltisi ile karıştırılır (Şekil 3.3). Karıştırılmış pülp, birinci tanktan başlayarak sırasıyla ikinci ve daha sonraki tanklara ilerler ve son liç tankına ulaşır. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra, son liç tankından çıkan pülp, ilk adsorpsiyon tankına yönlendirilir. Pülp, adsorpsiyon tankları boyunca ilerlerken, karbon zıt yönde hareket eder ve bu karşılıklı akış, çözeltideki altının aktif karbona adsorpsiyonunu sağlar. Aktif karbonun tanklar arasında geriye doğru hareketini sağlamak için özel olarak tasarlanmış karbon pompaları kullanılır. Sonuç olarak, altın yüklü karbon ilk adsorpsiyon tankında toplanır ve burada bir karbon pompası ile sıyırma kolonuna aktarılır. Sıyırma sonrası kalsinasyon, karbon reaktivasyonu ve döküm işlemleri, diğer sistemlere benzer şekilde gerçekleştirilir. Son adsorpsiyon tankından çıkan, altın içermeyen ve yüksüz hale gelmiş siyanürlü pülp, siyanür bozundurulması yapılan tanka yönlendirilir (Dilbaz, 2019).



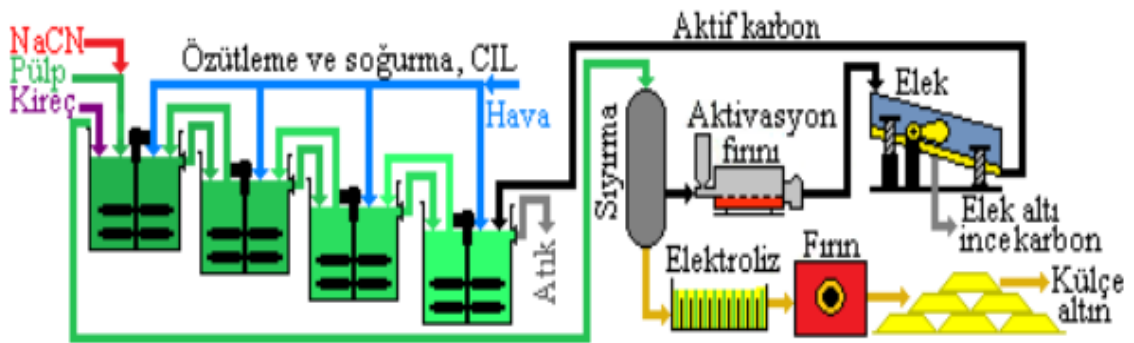
Şekil 3.3. Pülpte Karbon Yöntemi (Yıldız, 2022)

3.7.2. CIC (Carbon In Column) – Kolonda Karbon Prosesi

CIC (Carbon in Column) işleminde, temiz çözelti aktif karbonla doldurulmuş ve seri bağlı kolonlardan geçirilir. Bu kolonlarda, aktif karbon sabit halde bulunurken çözelti hareketli faz olarak yer alır. Bu süreç, perkolasyon veya yığın liç yöntemleriyle elde edilen siyanürlü çözeltilerdeki altının adsorpsiyonunda kullanılır. Ayrıca, katı ve sıvı fazların ayrılmasını gerektiren karıştırmalı liç işlemlerine kıyasla tercih edilen bir yöntemdir (Ölçer, 2010).

3.7.3. CIL (Carbon In Leach) – Liçte Karbon Prosesi

Bu yöntemde, aktif karbon liç işlemi sırasında pülp içerisine eklenerek, altın ve gümüş gibi değerli metallerin çözeltiye geçmesi ve aynı anda aktif karbon tarafından adsorpsiyonu sağlanmaktadır (Şekil 3.4). Yöntem, çözünme hızının yüksek olduğu veya çözünen kıymetli metallerin katı artıktan tarafından tutulma riskinin bulunduğu bitkisel atıkların ve karbonlu kimi mineraller içeren cevherlerde tercih edilmektedir. Adsorpsiyon işleminin verimli olabilmesi için, cevherdeki karbonlu minerallerden daha yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip aktif karbon kullanılması gerekmektedir. Yığın ya da tank ortamında yapılan liçing işlemi sonucunda çözeltiye geçen altın, 1-5 mm boyutlarında hindistan cevizi kabuğundan üretilmiş piyasada çok tercih edilen adsorpsiyon yeteneği oldukça fazla olduğu bilinen aktif karbon tarafından adsorbe edilerek sistemden ayrılmaktadır (Kumawat ve Sen, 2022).



Şekil 3.4. Liçte Karbon Yönteminin Akım Şeması

3.8. Kuvars Üzerine Adsorpsiyon

Günümüzde dünya genelinde üretilen altının yaklaşık %80'i siyanür liçi yöntemi ile geri kazanılmaktadır (Acar, 2016). Ancak, siyanür liçi işlemi sırasında, cevherde bulunan farklı mineraller ve elementler, siyanür çözeltisinin fizikokimyasal özelliklerini değiştirerek altının siyanürle olan etkileşimini etkileyebilir.

Özellikle kuvars gibi silis içeren mineraller, altın cevherlerinde yaygın olarak bulunmasına rağmen, bu minerallerin siyanürlü liç sürecine olan etkileri üzerine yapılan çalışmalar oldukça sınırlıdır (Liu ve ark, 2019). Altının siyanürle liç edilme mekanizmasını incelemek amacıyla elektrokimya, atomik absorpsiyon spektrometresi ve atomik mekanik simülasyonu gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu teknikler, sanayi ölçeğindeki üretim süreçlerinin optimizasyonu ve siyanürlü liç işlemlerinin iyileştirilmesi açısından önemli rehberler sunmaktadır.

Altın liç verimini ve çözünme hızını artırmaya yönelik olarak, siyanürlü altın liçi mekanizmasına dair yeni bakış açıları geliştirilmiştir. Elde edilen bulgular, altın liç sürecinin daha verimli hale getirilmesi için teorik bir temel sağlamanın yanı sıra, siyanürlü altın liç teknolojisinin daha ileri bir seviyeye taşınmasına katkıda bulunmaktadır (Han, Li, & Dai, 2020).

Altın cevherindeki gang mineralleri genellikle kuvars ve silikat mineralleridir ve bu mineraller yüksek sıcaklıkta kavurma işlemi sonrasında yüzey aktivitelerini artırır. Altın cevherinin liç sürecinde, bazen teorik liç oranı beklenenden daha düşük olabilir ve bu durum siyanürlü liç verimliliğini olumsuz etkileyebilir (Li ve ark, 2020).

Kimyasal bileşimi SiO_2 olan kuvars, iskelet yapılı bir silikat minerali olup, altın cevherleri içerisindeki varlığı, siyanür liçi sürecinin etkinliğini doğrudan etkileyebilmektedir (Dove ve ark, 2005).

Li ve ark. (2009) sülfürlü altın madenlerinin kavurma işlemi sırasında altının gang mineralleri içindeki varlığını ve liçi engelleyen faktörleri inceleyerek, altının gang mineralleri içinde kapsülleme veya adsorpsiyon yoluyla bulunduğu sonucuna varmıştır. Kavurma sıcaklığı $600\text{--}700^\circ\text{C}$ aralığında olduğunda, kavurulmuş cürufunun gözenekliliği en yüksek seviyeye ulaşır ve bu durum altının liç edilmesini kolaylaştırır.

Wenhui ve ark. (1999), kaolinitler üzerinde bir kavurma testi gerçekleştirmiş ve işleme tabi tutulmuş kaolinit ile altın çözeltisini incelemiştir. Elde edilen sonuçlar, yüksek sıcaklığın kaolinit yapısını bozarak altın ile bağlanmasına neden olduğunu

göstermiştir. Ancak, kaolinit ve altın arasındaki etkileşim mekanizması üzerine derinlemesine bir araştırma yapılmamıştır.

Min ve ark. (2004), kaolinit kristallerinin kenarında bulunan altın içeren kompleks iyonların adsorpsiyon mekanizmasını incelemek için kuantum kimyasal simülasyonlar gerçekleştirmiş ve altın içeren kompleks iyonların kaolinit kristallerinin kenar yüzeyine adsorbe olduğunu belirlemiştir.

Mohammadnejad ve ark. (2011), kuvarsın ön ısılatma davranışını incelemek amacıyla farklı öğütme yöntemleri kullanmış ve silikat tarafından altının adsorpsiyonunu araştırmak için klorür ortamının asitlik ve bazlık derecesini değiştirmiştir. Elde edilen altın klorür, kuvars yüzeyine adsorbe olabildiğini ve asidik koşullar altında altının adsorpsiyon miktarı, bazik ortamda oluşan altına kıyasla daha yüksek bulunmuştur.

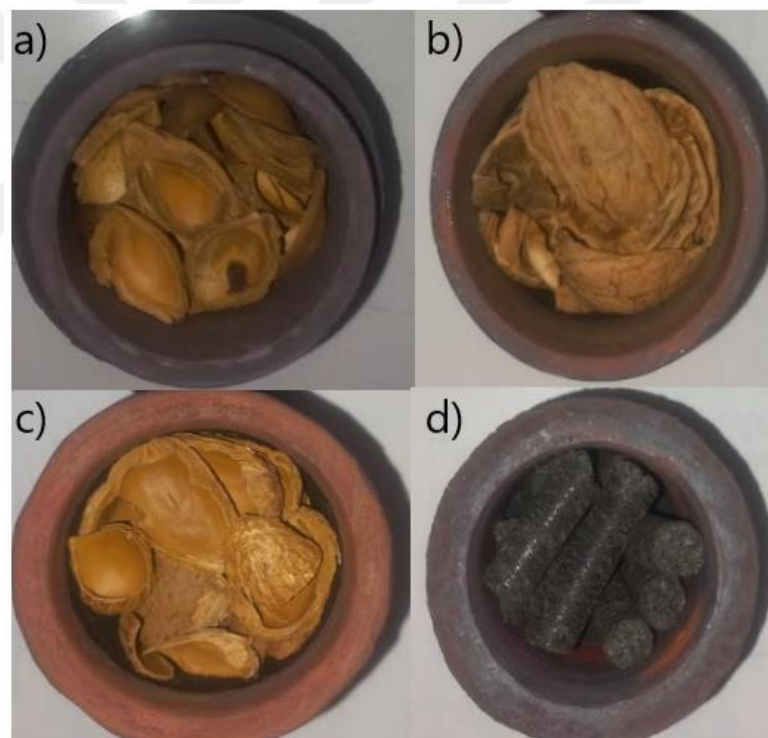
Altın içeren cevherlerin işlenmesinde genellikle kavurma ön işlemi, ultra ince öğütme veya pirometalurjik ergitme yöntemleri kullanılmaktadır. Yüksek sıcaklık aktivasyonu sürecinde, kuvars ile altın arasındaki etkileşim, refrakter altın cevherlerine kıyasla altının geri kazanımını daha da zorlaştırmaktadır. Günümüzde, kuvars ve altın arasındaki etkileşim mekanizması ve bunun altının çözünme süreci üzerindeki etkisi hakkında sınırlı sayıda araştırma bulunmaktadır. Bu nedenle, yüksek sıcaklık aktivasyonunun kuvars ve altın siyanür etkileşimi üzerindeki etkisini ve mekanizmasını araştırmak büyük önem taşımaktadır (Li ve ark, 2022).

Bu tez çalışmasının temel amacı, siyanürlü çözeltilerden ve laboratuvar ortamında oluşturulan kimi çözeltilerden değerli metallerin kazanımı sürecinde kuvars yüzeyinin adsorpsiyon potansiyelini incelemek ve bu performansı farklı biyokütlelerden elde edilen aktif karbonlarla karşılaştırmaktır. Araştırma kapsamında, hem altın (Au) hem de gümüş (Ag) içeren çözeltiler kullanılacaktır. İlgili iyonların kuvars ve çeşitli aktif karbon yüzeylerine olan adsorpsiyon davranışları karşılaştırmalı olarak değerlendirilecektir.

4. MATERYAL ve METOD

4.1. Materyal

Bu tez çalışmasında Azerbaycan'ın çeşitli bölgelerinden temin edilmiş her biri 3 kg ağırlığındaki kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, badem çekirdeği kabuğu ve çörekotu posası artıkları (Şekil 4.1) Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Metalurji ve Malzeme laboratuvarına getirilmiştir. Yukarıda ismi geçen bu biyokütleler aktif karbonun ham maddesi olarak çeşitlenerek karbonizasyon ve aktivasyon çalışmaları için C ve S analizleri için ayrılmıştır. Çörekotu posası C ve S analizleri yapım sırasında olumsuz davranışlar sergilemiş olmasından dolayı bu numunenin yüksek miktarda bitkisel yağ içerdiği gerekçesiyle ilgili elementlerin analizleri mümkün olmamıştır.



Şekil 4.1. Aktif karbon üretiminde kullanılan biyokütleler. a) kayısı çekirdeği kabuğu, b) ceviz kabuğu, c) badem çekirdeği kabuğu, d) çörekotu posası

Karbon (C) ve kükürt (S) analizleri yapılan artıklardaki içerik miktarları Çizelge 4.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 4.1. Ham Badem Kabuğu, Kayısı Çekirdeği Kabuğu ve Ceviz Kabuğunun Karbon ve Kükürt Analizi Sonuçları

Materyal	Elementler, %	
	C	S
Badem	46.4	0.001
Kayısı	48.5	0.00131
Ceviz	47.5	0.021
Çörekotu	----	----

4.2. Metot

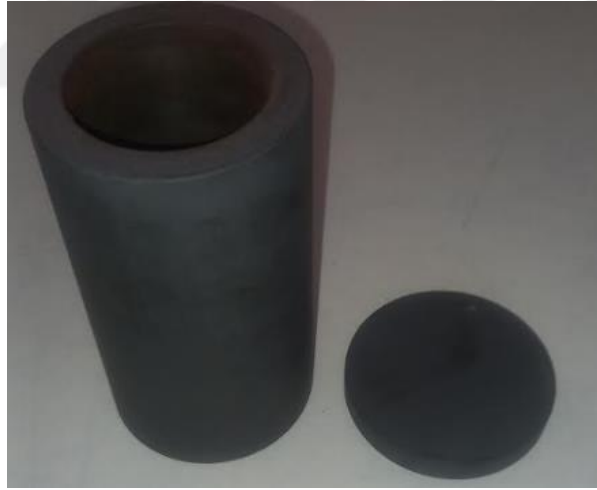
Teze konu olan ilgili biyokütlerin karbonizasyon ve aktivasyon işlemleri Nüve marka MF 201 model ve Nevola (Şekil 4.2) markalı kül fırınları içerisinde bir metal pota (Şekil 4.4) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Deneylerde tartım işlemleri için dört haneli hassas terazi kullanılmıştır (Şekil 4.3). Deneylerde kullanılan badem kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu ve çörekotu posasının karbonizasyon öncesi ve sonrası için gerekli olan karbon ve kükürt (C, S) analizleri için LeCo marka CS 230 model cihaz kullanılmıştır.



Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan kül fırınları



Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan hassas terazi



Şekil 4.4. Deneylerde kullanılan metal pota



Şekil 4.5. Deneylerde kullanılan titreşimli karıştırıcı ve düzeneği

Karbonizasyon işlemleri sonrası elde edilen numunelerin aktifleştirme çalışmalarında yine aynı fırın ve pota kullanılmıştır. Aktivasyon çalışmalarında aktifleştirici olarak potasyum hidroksit (KOH) kullanılmıştır. Aktifleştirme sonrası KOH'ın giderimi için hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Numunelerin yıkanması amacıyla distile su kullanılmıştır. Bahsi geçen kimyasal reaktifler analitik saflıkta olup Merc marka kimyasallardır. Aktifleştirme sonrası elde edilen numunelerin analizleri FTIR, BET ve SEM gibi cihazlarda gerçekleştirilmiştir.

Adsorpsiyon işlemlerinde Au ve Ag çözeltileri kullanılmıştır. Au çözeltileri Konya Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü Cevher hazırlama laboratuvarında daha önce yapılan bir tez çalışmasına ait stok siyanürlü altın çözeltisidir. Çözelti Sudan'da bulunan bir altın cevherinden elde edilmiştir. Ag çözeltileri ise yine aynı laboratuvarında yapılan bir araştırma çalışmasından elde edilen amonyum asetat esaslı bir stok çözeltidir. Bu çözeltiler adsorpsiyon çalışmalarında kullanılmıştır.

Adsorpsiyon sonrası işlemin başarısını belirlemek amacıyla AAS (Atomic Absorption Spectroscopy- Atomik Adsorpsiyon Spektroskopisi) cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.6).



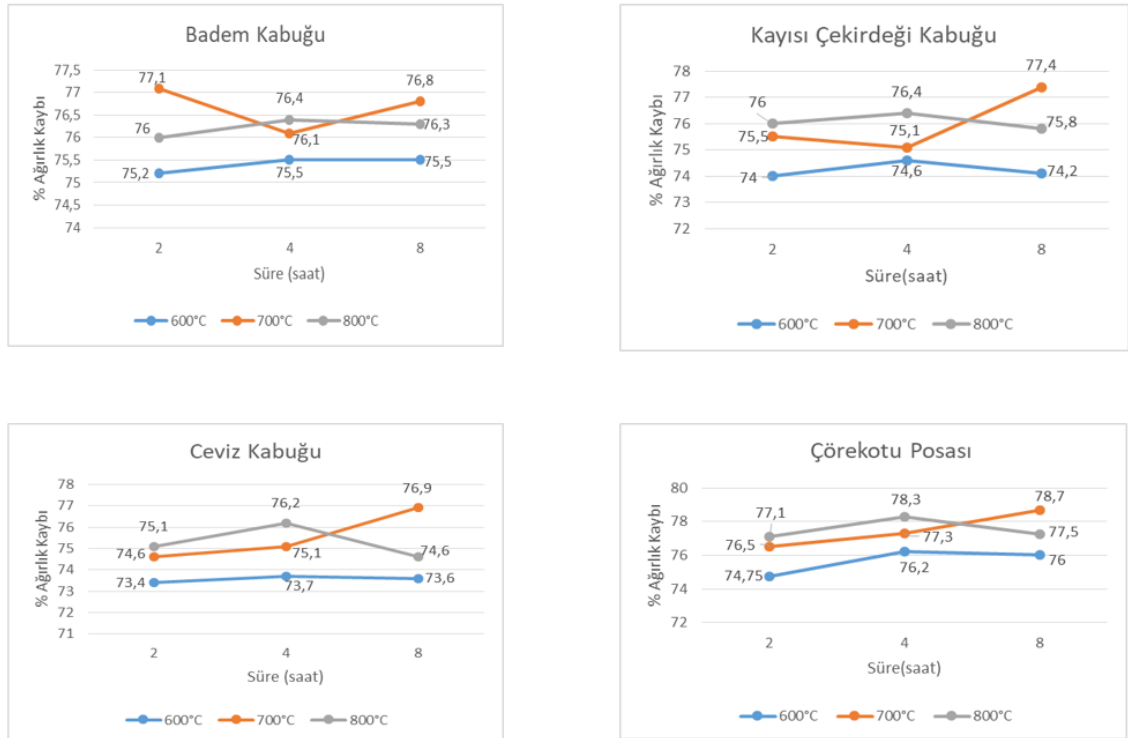
Şekil 4.6. Çözeltideki metal konsantrasyonunun ölçülmesinde kullanılan AAS cihazı

5. ARAŞTIRMA BULGULARI

5.1. Karbonizasyon Çalışmaları

Badem kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve çörekotu posası gibi malzemeler, hassas terazi kullanılarak tartılmış ve özel olarak tasarlanmış kapaklı potalara yerleştirilmiştir (Şekil 4.4). Ardından, bu potalar karbonizasyon işlemleri için Nüve MF201 model kül fırınına konulmuştur (Şekil 4.2). Numuneler, 600 °C, 700 °C ve 800 °C sıcaklıklarda, sırasıyla 2, 4 ve 8 saat boyunca karbonizasyon işlemlerine tabi tutulmuştur. İşlem sonrasında, potaların kapakları açılmadan, fırın içerisinde oda sıcaklığına kadar soğutma işlemi gerçekleştirilmiştir. Soğutulan numuneler, fırından çıkarılarak tartılmış ve kilitli poşetlerde muhafaza edilmiştir.

Karbonizasyon işlemi sonucunda, kayısı çekirdeği kabuğunda yaklaşık %74-77,4, badem kabuğunda %75,2-77,1, ceviz kabuğunda %73,4-76,9 ve çörekotu posasında %74,75-78,7 oranında ağırlık kaybı gözlemlenmiştir. Sonuçlar Şekil 5.1’de verilmiştir.



Şekil 5.1. Karbonizasyon İşlemi Sonrası Numunelerin Ağırlık Kaybı

Bu ağırlık kayıpları, yapıdaki karbon dışındaki uçucu bileşenlerin uzaklaştırıldığını ve numunelerde karbonun baskın hale geldiğini ortaya koymaktadır.

Ham numunelerde karbon oranları sırasıyla badem kabuğunda %46,4, kayısı çekirdeği kabuğunda %48,5, ceviz kabuğunda %47,5 ve çörekotu posasında %45,8 olarak tespit edilmiştir (Çizelge 4.1). Daha sonra, bu numuneler 600, 700 ve 800 °C sıcaklıklarda, 2, 4 ve 8 saat boyunca karbonizasyona tabi tutulmuş ve işlem sonrasında tekrar C-S analizleri gerçekleştirilmiştir.

Badem kabukları üzerinde gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucunda, ham halde %46,4 olan karbon içeriği, 700 °C’de 4 saat boyunca işlem gören numunede %89,1’e kadar yükselmiştir. Aynı numunenin kükürt içeriğinin ise %0,013 olduğu belirlenmiştir. Çizelge 5.1’de badem kabuklarının karbonizasyon sonrası elde edilen karbon ve kükürt oranlarını verilmiştir.

Çizelge 5.1. Badem Kabuklarına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonra Elde Edilen % C ve % S Miktarları

Materyal	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon süresi (saat)	Element, %	
			C	S
Badem	600	2	87,21	0,002
		4	88,23	0,015
		8	88,08	0,022
	700	2	87,8	0,04
		4	88,31	0,025
		8	88,4	0,016
	800	2	88,3	0,012
		4	89,1	0,013
		8	88,53	0,004

Kayısı çekirdeği kabukları için yapılan karbonizasyon işlemleri sonucunda, başlangıçtaki %48,5 karbon içeriği, 800 °C’de 4 saat işlem gören numunede %92,61’e yükselmiştir. Aynı numunenin kükürt içeriği ise %0,01 seviyesine kadar düşmüştür. Analizler, kayısı çekirdeği kabuklarının badem kabuklarına kıyasla daha iyi karbonize olduğunu ve karbon içeriğinin daha yüksek seviyeye ulaştığını ortaya koymuştur. Çizelge 5.2 ’de kayısı çekirdeği kabuklarının karbonizasyon sonrası karbon ve kükürt oranlarını göstermektedir.

Çizelge 5.2. Kayısı Çekirdeği Kabuklarına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonra Elde Edilen % C ve % S Miktarları

Materyal	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon süresi (saat)	Element, %	
			C	S
Kayısı	600	2	90,905	0,002
		4	91,91	0,022
		8	86,92	0,006
	700	2	91,44	0,016
		4	92,25	0,017
		8	87,35	0,013
	800	2	91,82	0,006
		4	92,61	0,01
		8	88,43	0,017

Ceviz kabuklarının karbonizasyonu sonucunda, ham halde %47,5 olan karbon içeriği, 800 °C’de 8 saat işlem gören numunede %90,76’ya kadar yükselmiştir. Aynı numunenin kükürt içeriği ise %0,073 olarak belirlenmiştir. Karbonizasyon sonrası numuneler karşılaştırıldığında, ceviz kabuklarının karbon içeriğinin badem kabuklarına göre daha fazla, ancak kayısı çekirdeği kabuklarına göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ayrıca, kükürt içeriği açısından ceviz kabuklarının hem badem hem de kayısı çekirdeği kabuklarına kıyasla daha yüksek seviyede kükürt içerdiği belirlenmiştir. Çizelge 5.3’te ceviz kabuklarının karbonizasyon sonrası karbon ve kükürt içeriklerini göstermektedir.

Çizelge Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.3. Ceviz Kabuklarına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonrası Elde Edilen %C ve % S İçerikleri

Materyal	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon süresi (saat)	Element, %	
			C	S
Ceviz	600	2	88,1	0,09
		4	88,25	0,035
		8	88,3	0,062
	700	2	88,94	0,079
		4	89,32	0,057
		8	89,3	0,087
	800	2	89,3	0,086
		4	90,72	0,086
		8	90,76	0,073

Çörekotu posasının karbonizasyon süreci incelendiğinde, diğer malzemelere kıyasla kütle kaybının daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Karbonizasyon sonrası en yüksek karbon oranının, 800 °C’de 2 saat işlem gören numunede %68,8 seviyesine ulaştığı belirlenmiştir. Ancak, artan işlem süresi arttıkça karbon içeriğinin düştüğü Çizelge 5.4’te gösterilmektedir. Ayrıca, karbonizasyon sonrası çörekotu posasının diğer üç numuneye kıyasla çok daha yüksek kükürt içeriğine sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge Hata! Belgede belirtilen stilde metne rastlanmadı.4. Çörekotu Posasına Yapılan Karbonizasyon İşlemlerinden Sonrası Elde Edilen %C ve % S İçerikleri

Materyal	Karbonizasyon sıcaklığı (°C)	Karbonizasyon süresi (saat)	Element, %	
			C	S
Çörekotu	600	2	67,28	0,026
		4	65,21	0,101
		8	61,14	0,097
	700	2	68,2	0,345
		4	65,78	0,274
		8	62,52	0,35
	800	2	68,8	0,37
		4	66,46	0,43
		8	63,75	0,33

Genel olarak, gerçekleştirilen karbonizasyon işlemleri sonucunda en yüksek karbon içeriğinin kayısı çekirdeği kabuklarında elde edildiği, buna karşın karbonizasyon sonucu karbon oranı en düşük numune çörekotu posasında gerçekleştiği belirlenmiştir. Sonuç olarak, elde edilen bu değerler ilgili artıkların herhangi bir proses için karbon kaynağı olarak değerlendirilebileceğini ortaya koymaktadır.

5.2. Aktifleştirme Çalışmaları

Karbonize edilmiş numunelerin aktif karbona dönüştürülmesi (aktifleştirme) işlemleri için KOH kullanılmıştır. Karbonizasyon çalışmalarında kullanılan fırın ve pota aktifleştirme çalışmaları için kullanılmıştır. Kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, badem çekirdeği kabuğu ve çörekotu posasının karbonize ürünleri KOH ile sırasıyla 1/0.5 ve 1/1 oranında karıştırılarak çeşitli sıcaklık ve sürelerde ısıtılarak (Şekil 5.2) aktifleştirme işlemi tamamlanmıştır. Aktifleştirme işlemi kül fırınına 600 °C sıcaklıkta ve 4 saat işlem sonucu gerçekleştirilmiştir. Numuneler, aktif hale getirildikten sonra hava ile temaslarını önlemek amacıyla kontrollü bir şekilde fırında soğutulmuştur. Ardından, numunelerdeki KOH'un uzaklaştırılması için her 50 gram malzeme başına 500 mL HCl çözeltisi hazırlanmıştır. Bu çözelti, 208 mL HCl asit (%37 HCl, Merc) içerecek şekilde ayarlanmış, geri kalan kısmı ise distile su ile tamamlanmıştır. Bu işlem sonucunda ortamda bulunan KOH tamamen giderilmiş ve pH değeri sıfıra kadar düşmüştür. pH seviyesinin yükseltilmesi amacıyla numuneler distile su ile ardışık olarak yıkanmış ve pH değeri 5.5–6 seviyelerine ulaşınca kadar filtre kâğıdı kullanılarak durulama işlemi sürdürülmüştür. Yıkama işlemi tamamlanan numuneler, kurutma sürecine alınarak 80°C’de 24 saat boyunca etüvde bekletilmiştir. Kurutulan numuneler,

analizler öncesinde uygun koşullarda muhafaza edilmek üzere kilitli poşetlerde saklanmış ve gerekli testlerin yapılması amacıyla Mersin Üniversitesi İleri Teknoloji Eğitim, Araştırma ve Uygulama Merkezi'ne gönderilmiştir. Burada numuneler üzerinde FTIR, BET ve SEM analizleri gerçekleştirilmiştir. Aktifleştirme işlemleri sonucu elde edilen ürünlerin yüzey alanını belirlemek amacıyla BET analizleri sonuçlar Çizelge 5.5 ve Şekil 5.11 'de verilmiştir. Ayrıca elde edilen ürünlerin Taramalı Elektron Mikroskobu'nda (SEM) görüntüleri alınmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 5.3 – 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.2. Biyokütle ile KOH Karışımı Aktifleşmeden Önce

Çizelge 5.5. Numunelerin BET Yüzey Alanı Test Sonuçları

Numunenin kodu	Numunenin adı	Aktifleştirici oranı	Aktifleştirme süresi, saat	BET yüzey alanı (m ² /g)
A1	Kayısı	1/0,5	4	526
A2	Ceviz	1/0,5	4	520
A3	Badem	1/0,5	4	274
A4	Çörekotu	1/0,5	4	109
B1	Kayısı	1/1	4	984
B2	Ceviz	1/1	4	712
B3	Badem	1/1	4	688
B4	Çörekotu	1/1	4	514

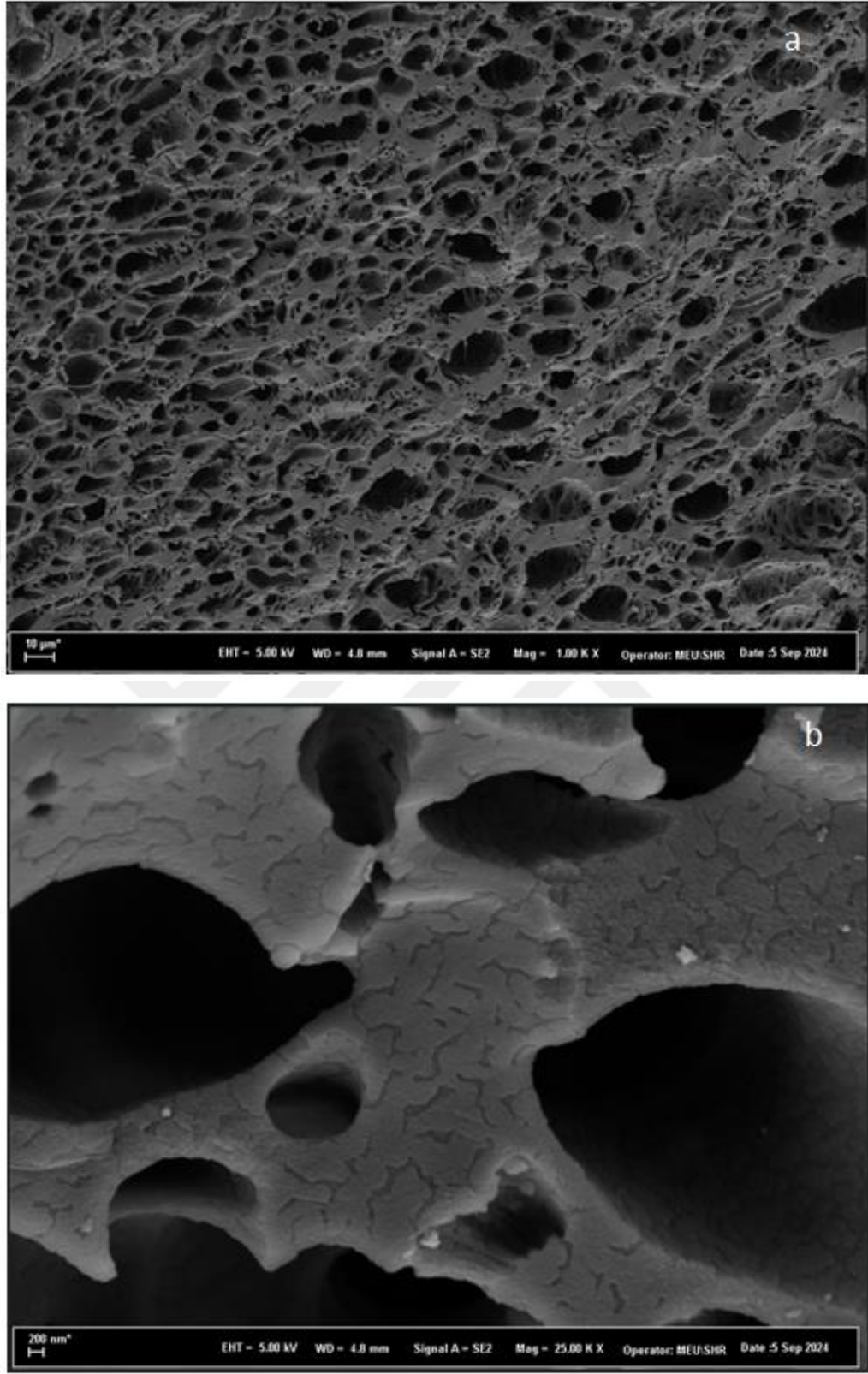
Aktif karbonun en önemli özelliklerinden biri olan bal peteği örgüsü görünümü A1 numunesinde gözükmeyle birlikte, B1, B2 ve B3 ile kıyaslandığında daha zayıf bir gözenek hacmi olduğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır. Özellikle Şekil 5.7-b'de gözeneklerin içerisinde yeni gözeneklerin oluştuğu görülmektedir. Bu da çözeltilerde solvent ekstraksiyonlarda kullanılması durumlarında önemli avantaj sağlayacağı

düşünülmektedir. Aynı şekilde B2 numuneside gözenekleri içerisinde yeni gözeneklerin oluştuğu görülmüştür. B3 numunesi aktif karbonun klasik bal peteği görüntüsünü sergilerken B4 kodlu (çörekotu posasından üretilmiş aktif karbon) numunede yeterli gözeneğe sahip olmadığı görülmektedir. Çörekotu posasının karbonizasyonu çalışmalarında en yüksek C içeriğinin 800 °C sıcaklıkta 2 saat bekletilen numunelerden elde edildiği ve en fazla %68,8 C içerdiği görülmüştür (Çizelge 4.5). Yine bu numunenin Gözeneklerin yüzey alanını belirlemek için kullanılan BET analizine (Şekil 5.11) bakıldığında en yüksek gözenek hacmi 1/1 oranında KOH ile karıştırılan numunede 514 m²/g olarak elde edildiği görülmektedir. 1/0,5 oranında ise standartlar arasına girmeyen yüzey alanı ölçülmüştür (109 m²/g). Bunun nedeni çörekotu bünyesinde bulunan inorganik maddelerin tam olarak uzaklaştırılmaması ve aktif karbonun bal peteği yapısındaki birleştirici kenarların kırılğan bir yapı göstererek yeni porların oluşmasına engel olmasıdır. Bu hem A4 kodlu numunede hemde B4 kodlu numunelerin SEM analizlerinde rahat bir şekilde görülmektedir. Özellikle B4 kodlu numunenin SEM görüntüsünde (Şekil 5.10-b) kırılğan yüzeyler belirgin bir şekilde görülmektedir.

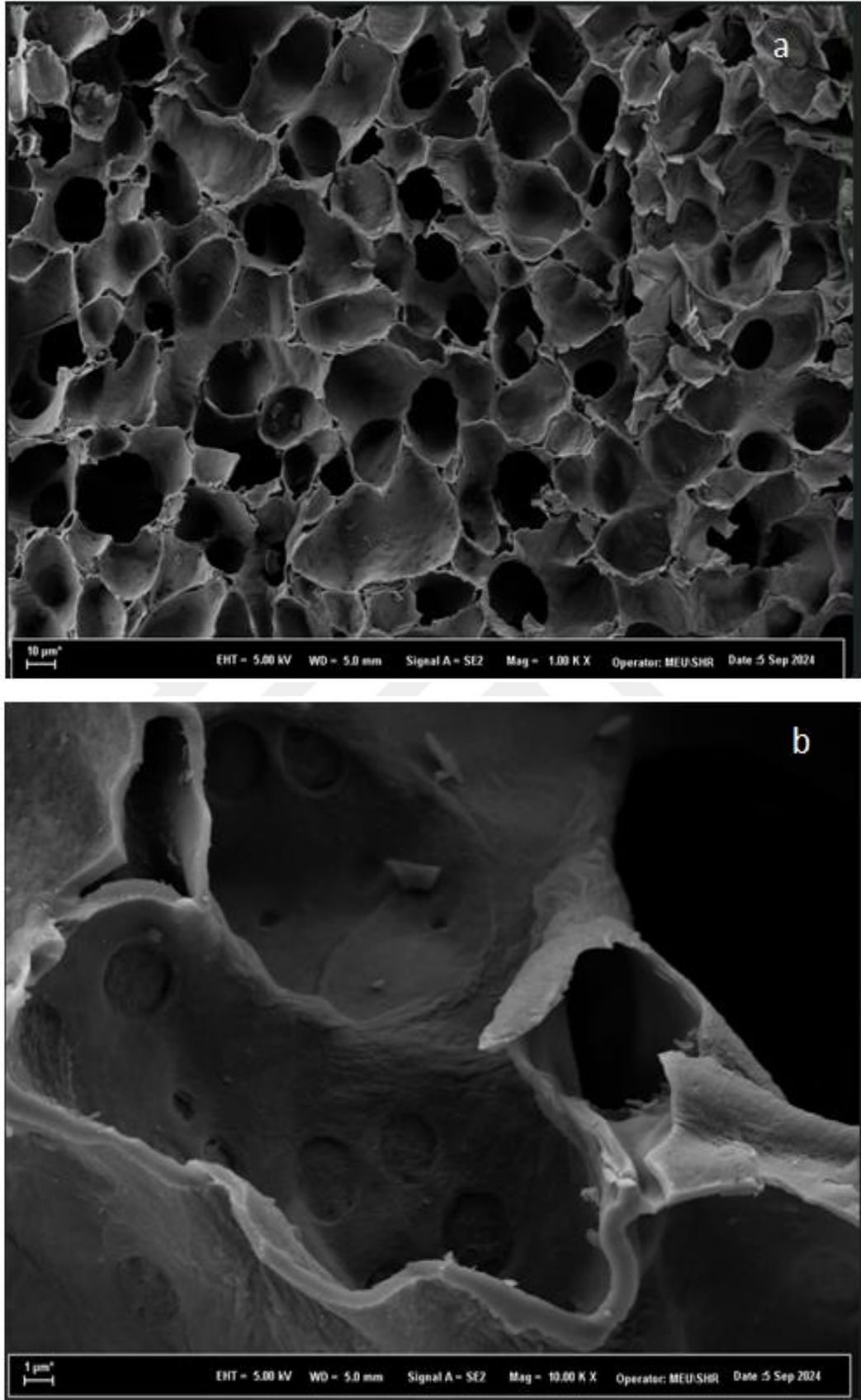
Kodlanmış numunelerin üretildiği ham malzemeler ve aktifleştirici (KOH) oranlarının açıklaması Çizelge 5.6'da verilmiştir.

Çizelge 5.6. Kodlanmış Numunelerin Açıklaması

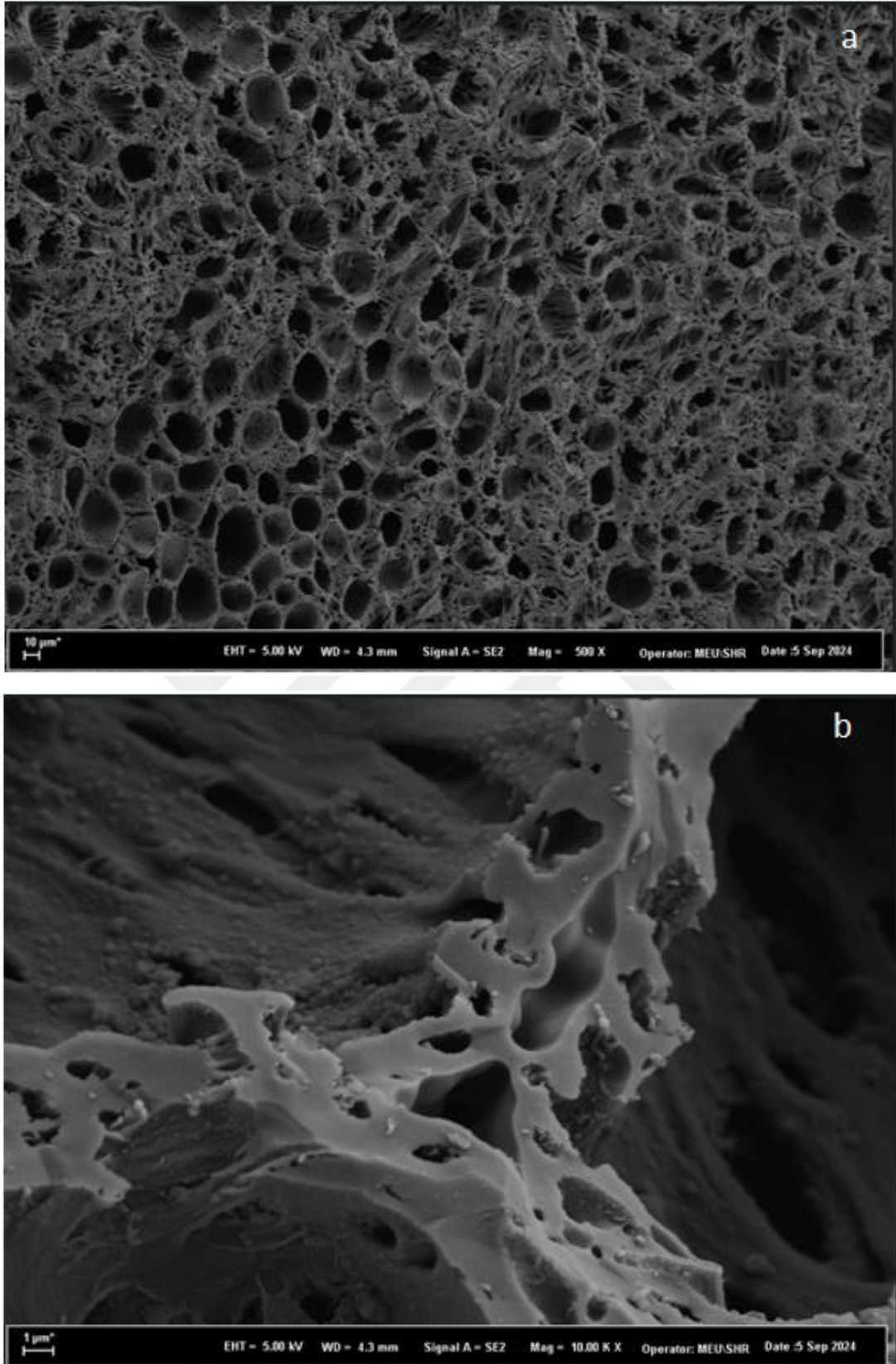
A1 – kayısı (1/0.5 KOH)	B1 – kayısı (1/1 KOH)
A2 – ceviz (1/0.5 KOH)	B2 – ceviz (1/1 KOH)
A3 – badem (1/0.5 KOH)	B3 – badem (1/1 KOH)
A4 – çörekotu (1/0.5 KOH)	B4 – çörekotu (1/1 KOH)



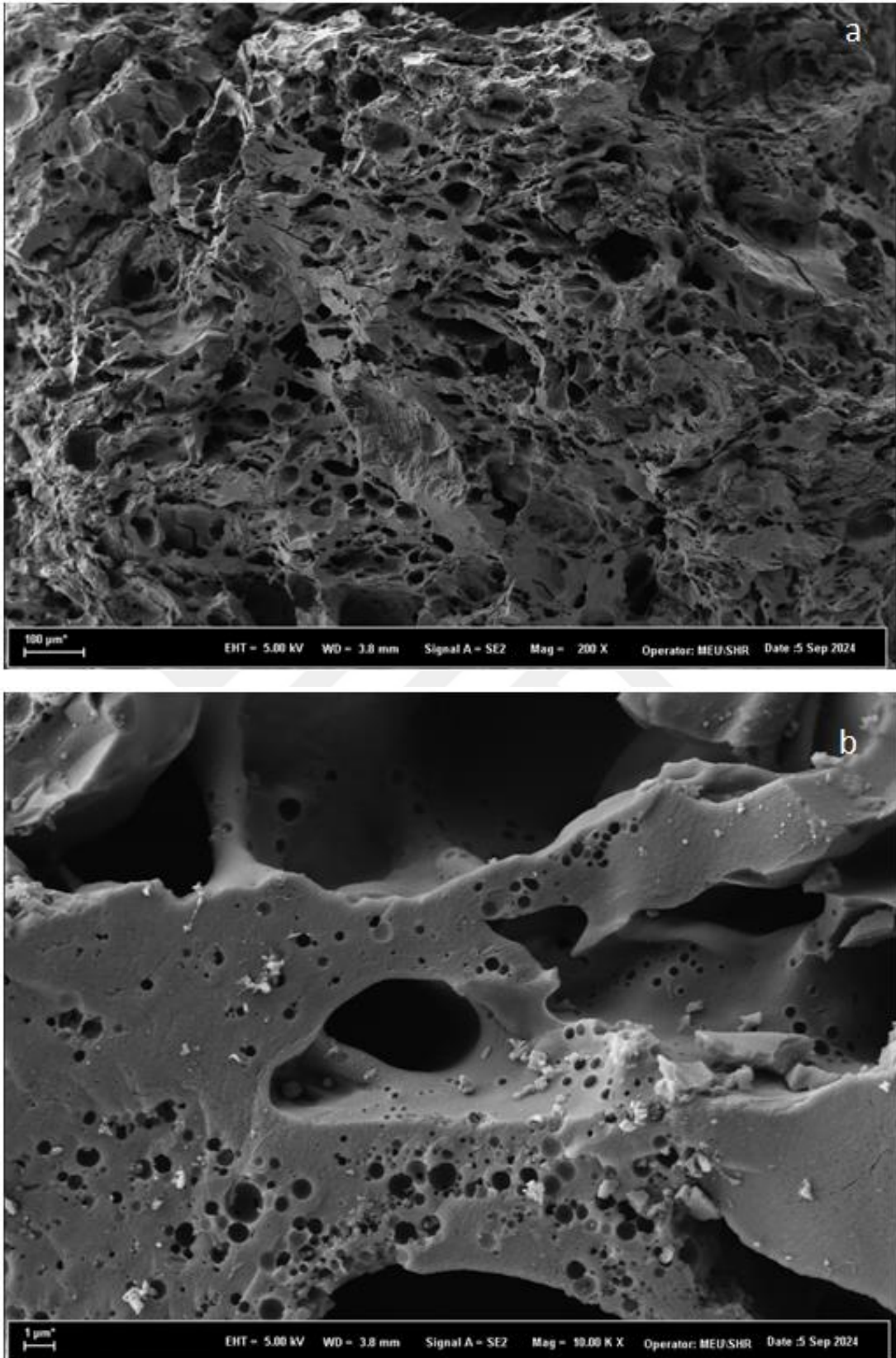
Şekil 5.3. A1- Kayısı Çekirdeği Kabuğunun (1/0.5) SEM Görüntüsü



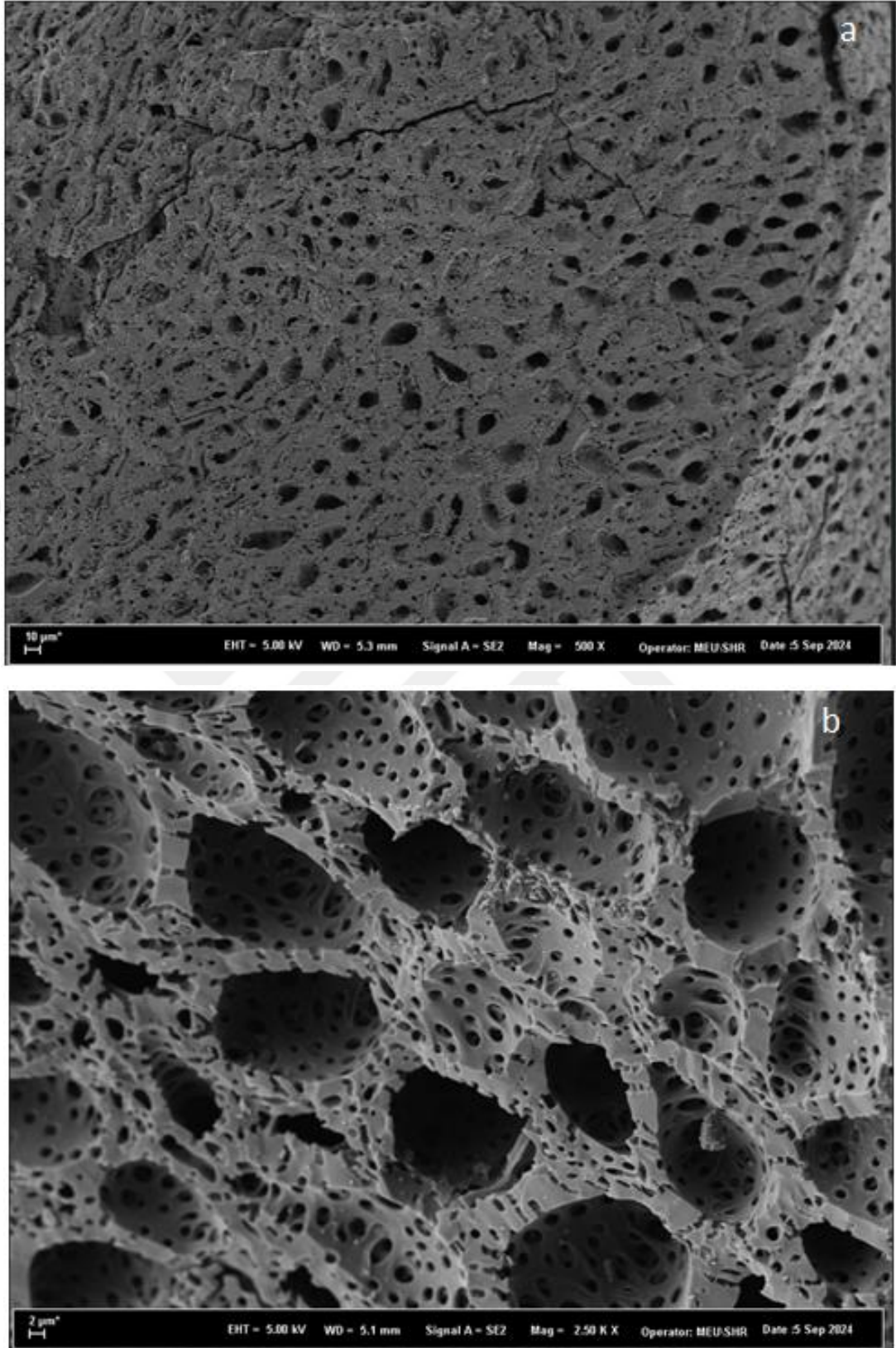
Şekil 5.4. A2- Ceviz Kabuğunun (1/0.5) SEM Görüntüsü



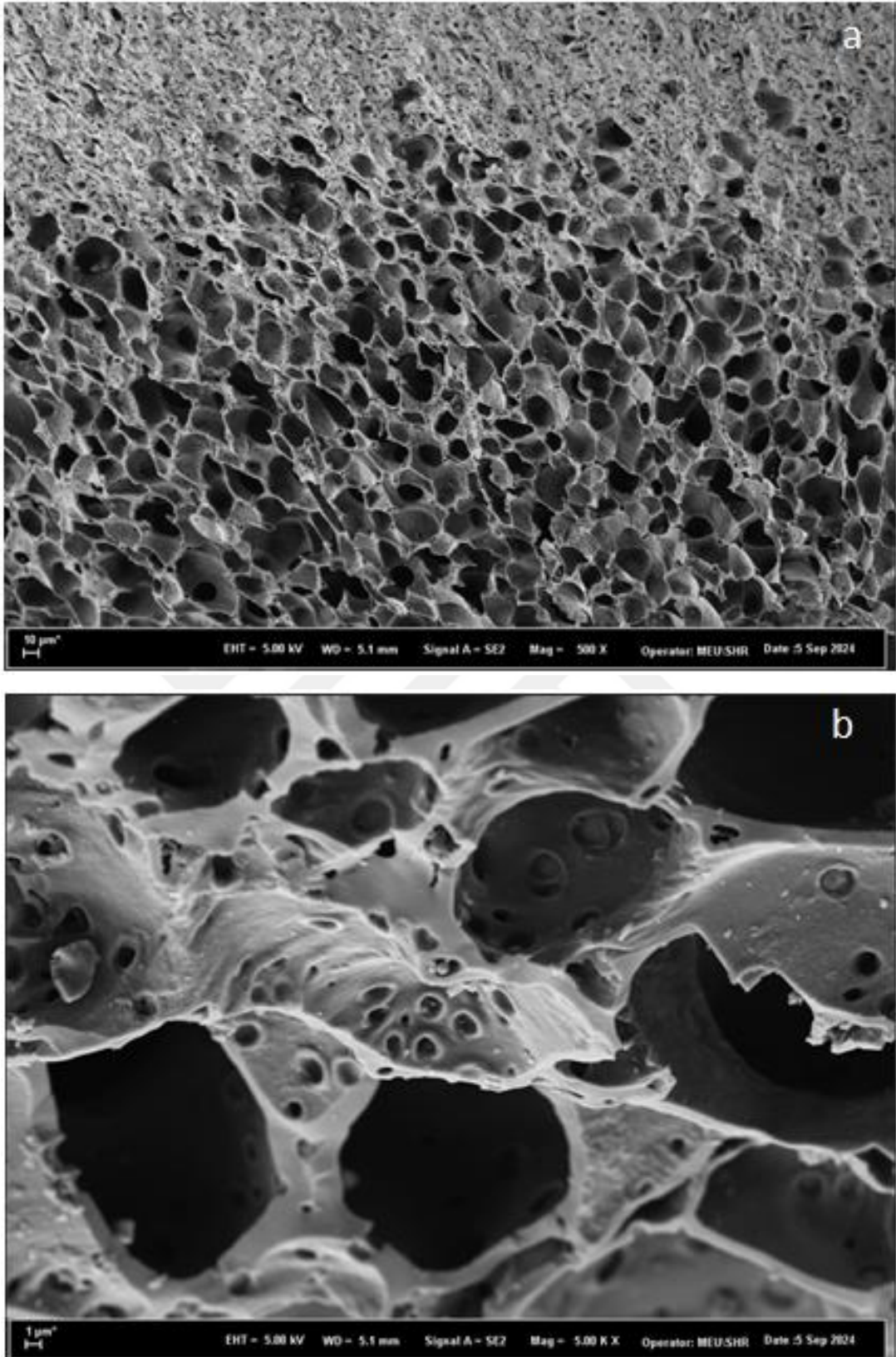
Şekil 5.5. A3- Badem Çekirdeği Kabuğunun (1/0.5) SEM Görüntüsü



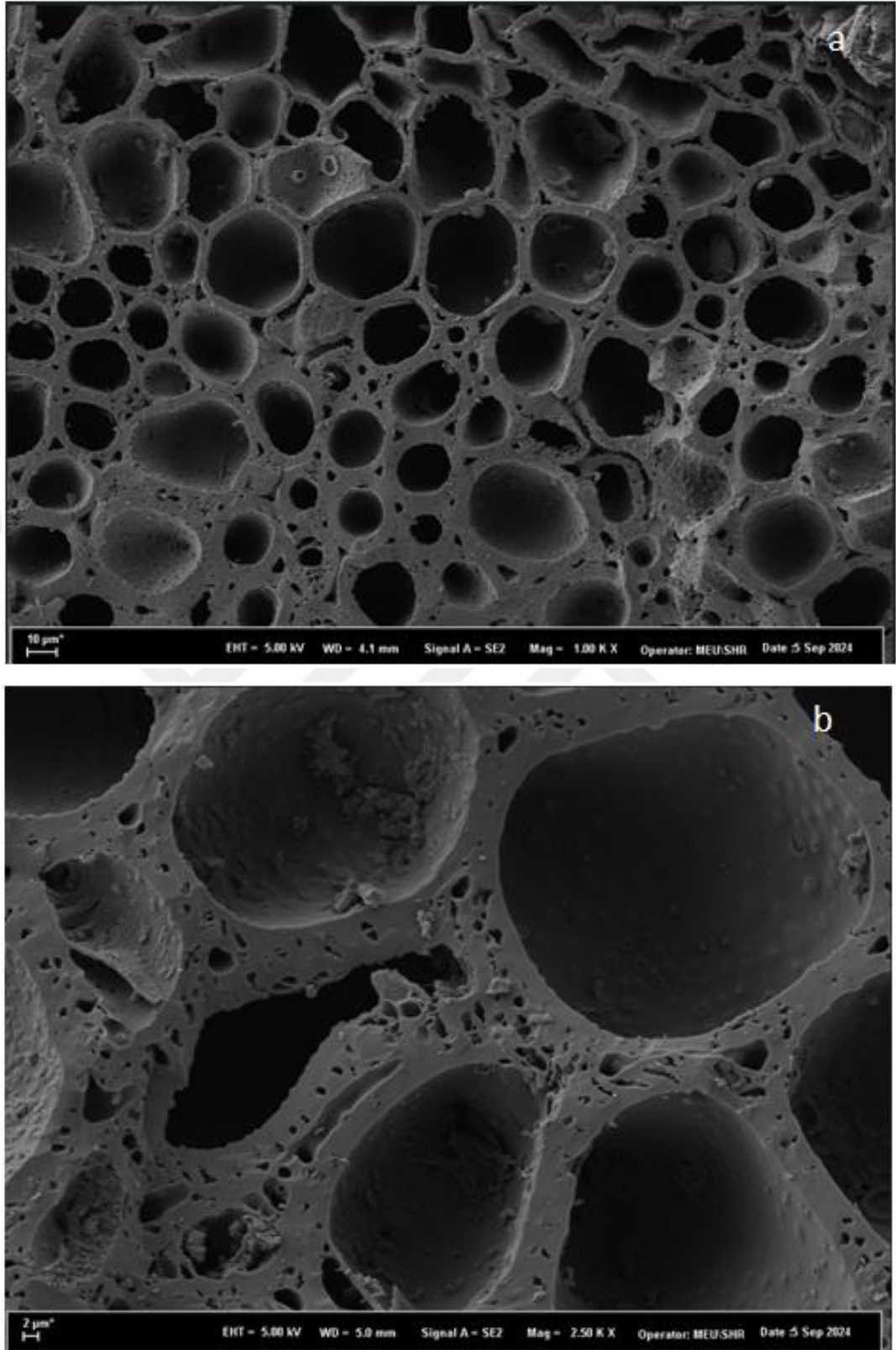
Şekil 5.6. A4- Çörekotu Posasının (1/0.5) SEM Görüntüsü



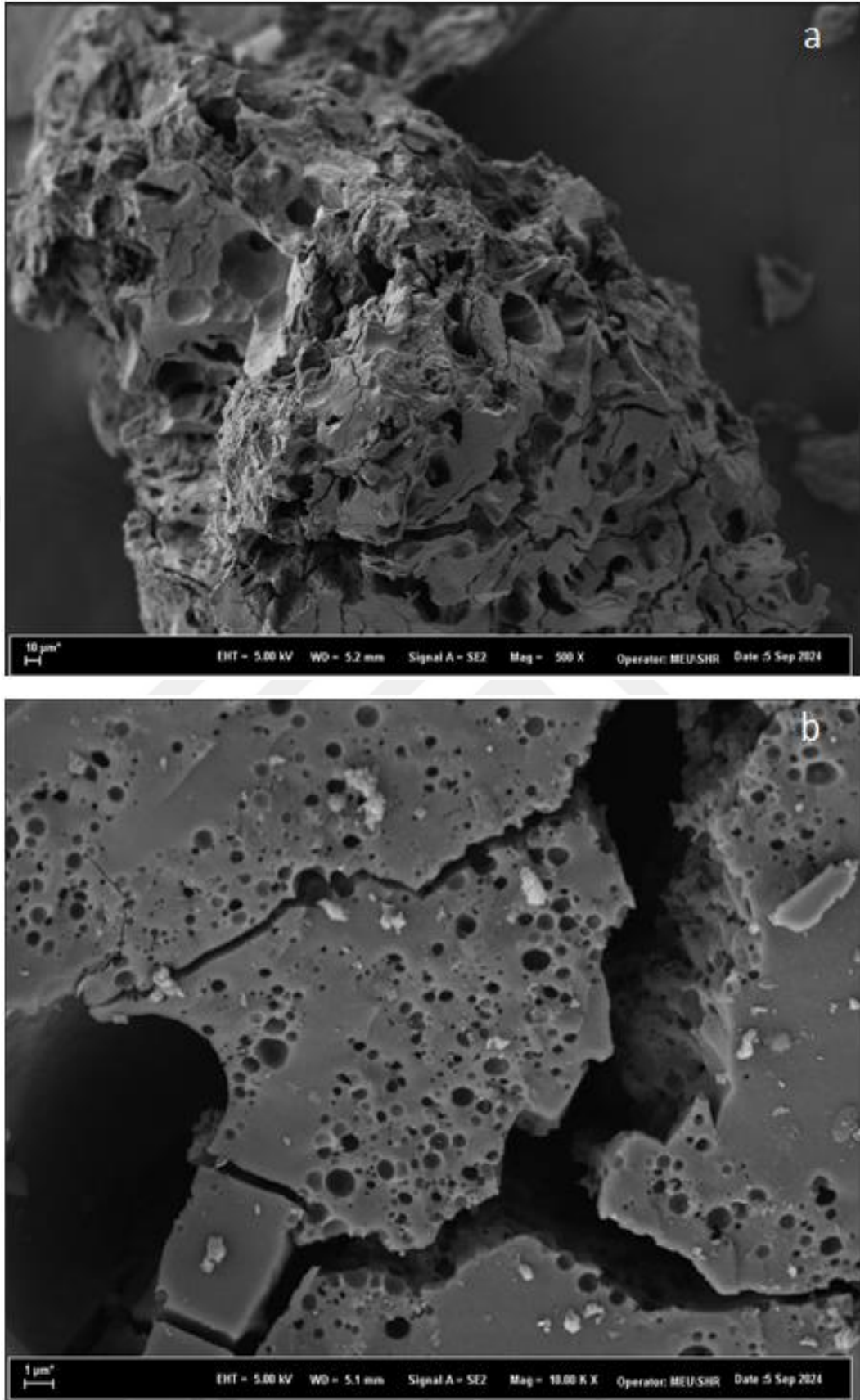
Şekil 5.7. B1- Kayısı Çekirdeği Kabuğunun (1/1) SEM Görüntüsü



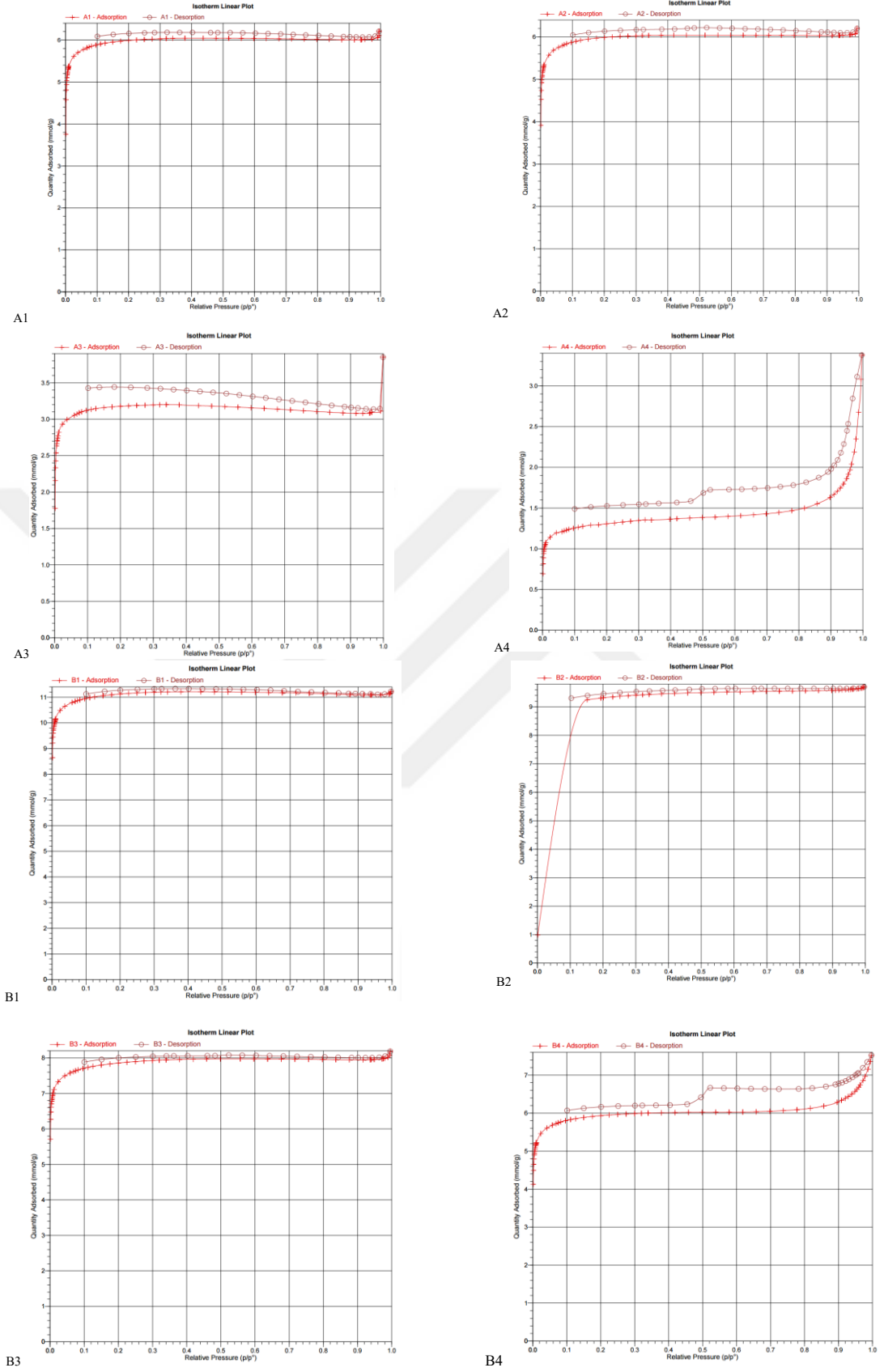
Şekil 5.8. B2- Ceviz Kabuğunun (1/1) SEM Görüntüsü



Şekil 5.9. B3- Badem Çekirdeği Kabuğunun (1/1) SEM Görüntüsü

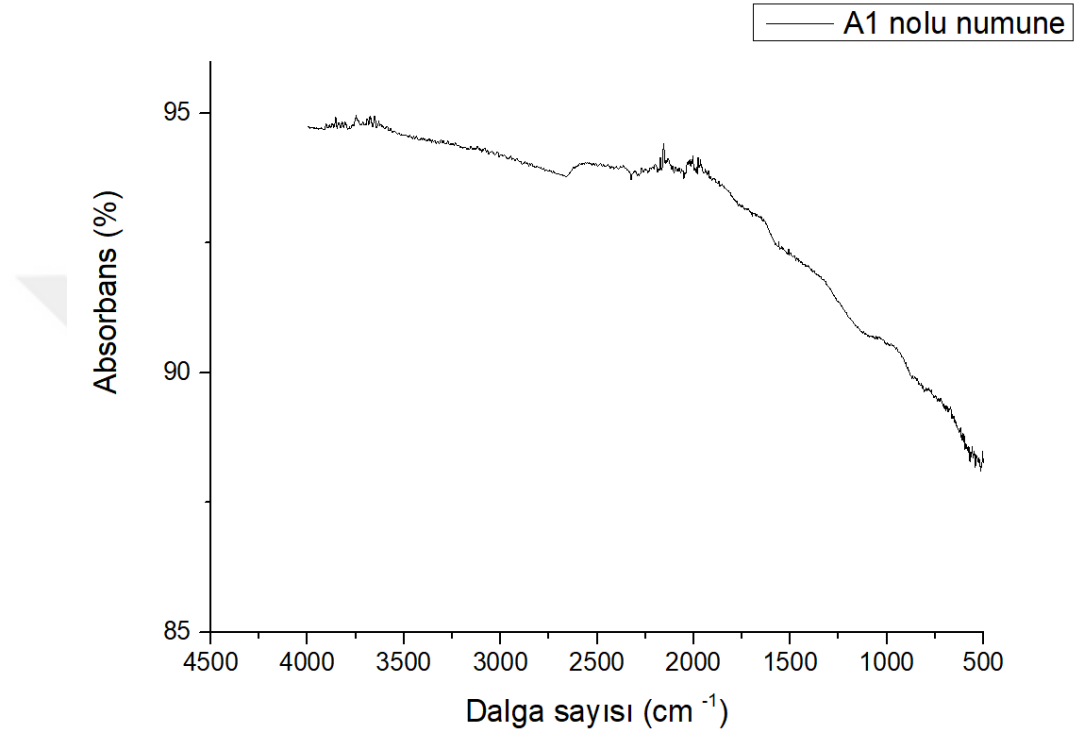


Şekil 5.10. B4- Çörekotu Posasının (1/1) SEM Görüntüsü



Şekil 5.11. A1, A2, A3, A4, B1, B2, B3 ve B4 Numunelerinin BET Analizlerinde Doğrusal İzoterm Grafikleri

Aktivasyon işlemleri sonrası elde edilen numunelerin yüzeyinde oluşan bağ türlerini ve fonksiyonel grupları belirlemek amacıyla FTIR analizleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 5.12-5.19 ve Çizelge 5.7-5.14’de verilmiştir. Yine fonksiyonel grupların dalga boyuna göre bağ yapısını belirlemek amacıyla Şekil 5.20’de verilen diağram kullanılmıştır.

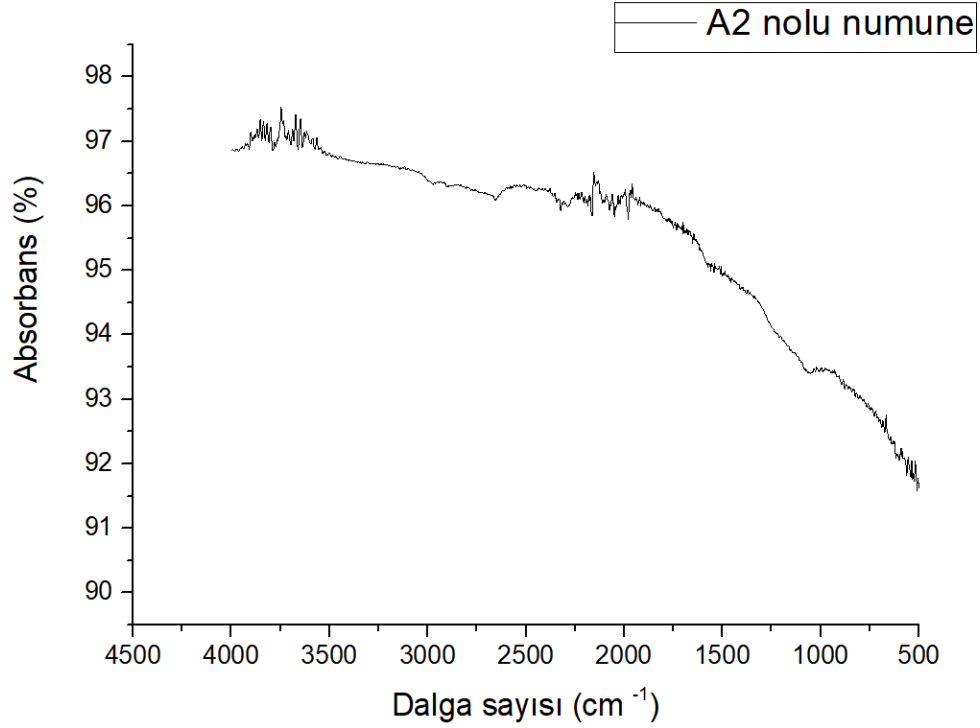


Şekil 5.12. A1 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.7. A1 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3913-3644	Serbest O–H gerilme titreşimleri (alkol veya fenol grupları)
2663	Asidik O–H gerilmesi (karboksilik asit)
2325-2052	C≡C veya C≡N üçlü bağları; bazen CO ₂ absorpsiyonu (ortam etkisi)
1865	C=O gerilme titreşimleri
660-516	C–H dışı bükülme veya Metal–O bağları

Spektrum, çörekotu posasından elde edilen aktif karbonun yüzeyinde hidroksil, karboksil ve karbonil gibi oksijenli fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir. Bu gruplar, adsorpsiyon kapasitesini artıran ve çözeltideki metal iyonlarıyla etkileşim kurabilen kimyasal yapılardır. Ayrıca karbon iskeletinde üçlü bağların bulunması, yapının hem reaktif hem de gözenekli olabileceğini düşündürmektedir.

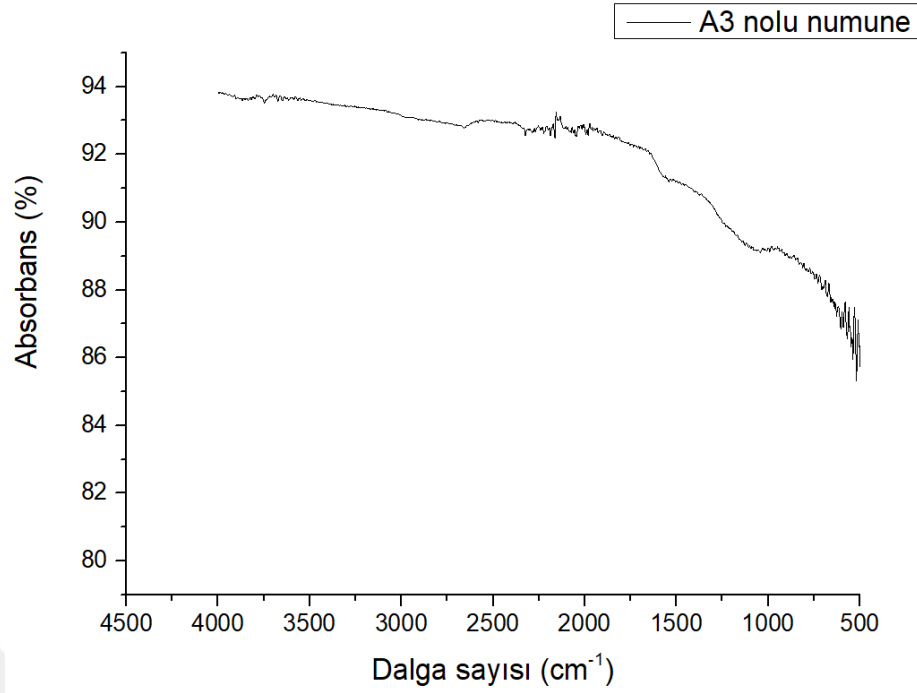


Şekil 5.13. A2 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.8. A2 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3968-3575	Serbest –OH grupları (alkol veya fenol)
2660	O–H gerilmesi (karboksilik asit)
2161-1980	C≡C veya C≡N üçlü bağları, bazen atmosfer kaynaklı CO ₂ : Karbon yapısında alifatik veya aromatik karbonların olduğunu düşündürür
1059	C–O gerilmesi (alkol, ester veya eter)
510	Metal–O bağları

Spektrum, aktif karbon yüzeyinde hem polar (OH, COOH, C–O) hem de karbon bazlı (C≡C/C≡N) fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir. Bu gruplar, adsorpsiyon kapasitesinin yüksek olmasına katkı sağlamaktadır.

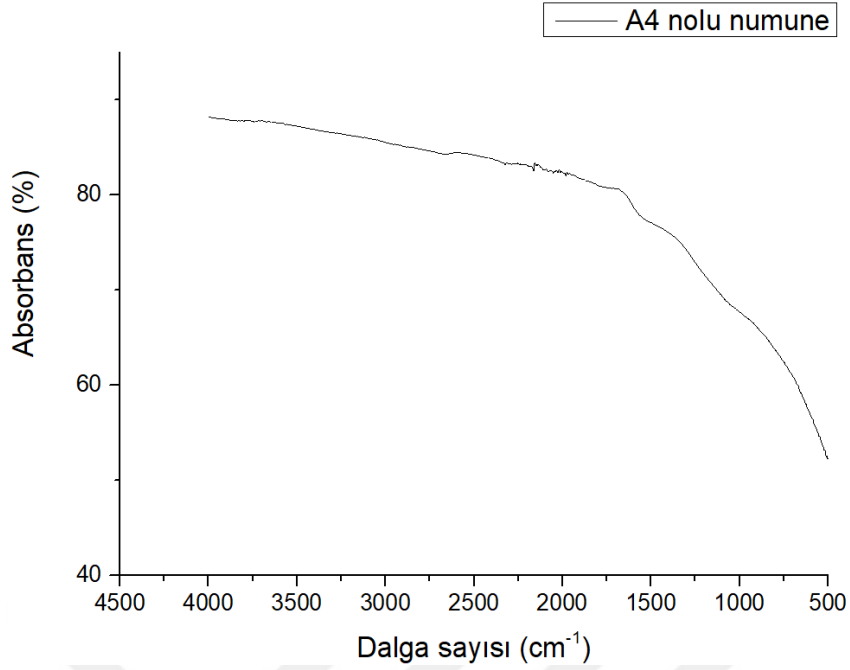


Şekil 5.14. A3 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.9. A3 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3748	Serbest –OH grubu (alkol veya fenol)
2657	O–H gerilme titreşimi (karboksilik asit)
2322-1979	C≡C, C≡N (alkin, nitril) veya CO ₂ / CO
1041	C–O gerilme titreşimi (alkol, ester, eter)
518	Metal–Oksijen bağları (örneğin Fe–O, Zn–O) ya da C–X (halojen)

A3 analizinde 3748 cm⁻¹ tepe noktası, serbest hidroksil (–OH) gruplarını gösterir ve yüzeyde alkol veya fenol türevlerinin varlığını işaret eder. 2657 cm⁻¹ bandı, karboksilik asitlere ait O–H gerilmesini gösterir, bu da yüzeydeki polar fonksiyonel grupların varlığına kanıttır. 2322–1979 cm⁻¹ aralığı genellikle atmosfer kaynaklı CO₂'ye veya üçlü bağlara (C≡C, C≡N) işaret edebilir. 1041 cm⁻¹, C–O gerilmesine karşılık gelir ve alkol, ester gibi grupların varlığını gösterir. 518 cm⁻¹ ise metal–oksijen bağları veya halojenli bileşiklerle ilişkili olabilir. Bu bulgular, numunenin yüzeyinde adsorpsiyona uygun polar grupların bulunduğunu göstermektedir.

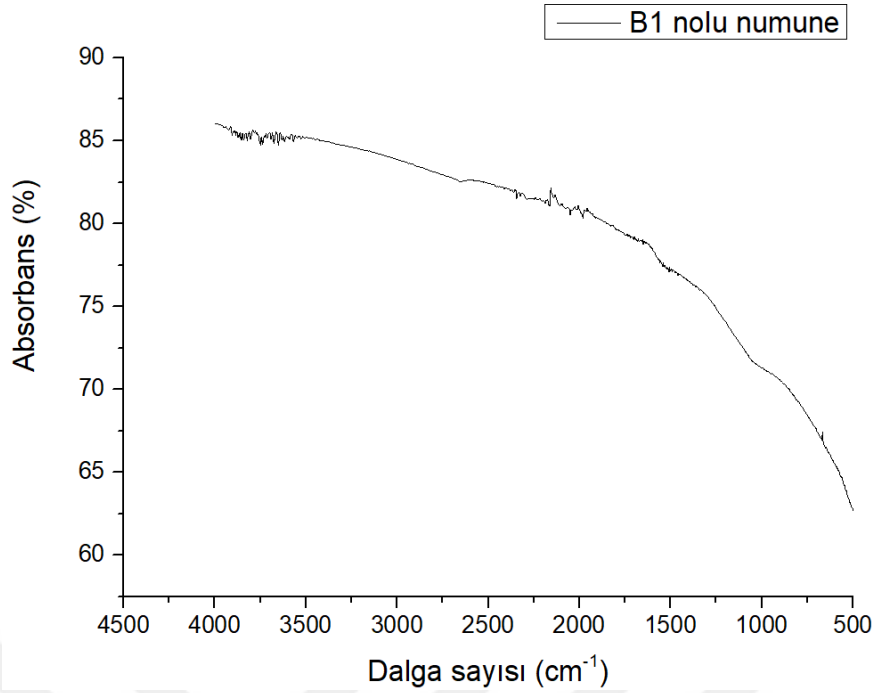


Şekil 5.15. A4 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.10. A4 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
2655	Asidik O–H gerilme titreşimi
2161	C≡C (alkin) veya C≡N (nitril) üçlü bağ titreşimi
1979	Kombinasyon bantları veya aşırıtonlar; bazen metal-karbonil bileşikleri
1547	N–H bükülme veya C=C (aromatik halka içi gerilme)
1059	C–O gerilme titreşimi

Aktif karbon yüzeyinde karboksil, alkin/nitril ve C–O içeren fonksiyonel grupların bulunduğunu göstermektedir. Bu yapılar, yüzeyin kimyasal etkileşimini artırarak adsorpsiyon kapasitesine katkı sağlar. Ayrıca aromatik yapıların varlığı, karbon iskeletinin iyi gelişmiş olduğunu düşündürmektedir.

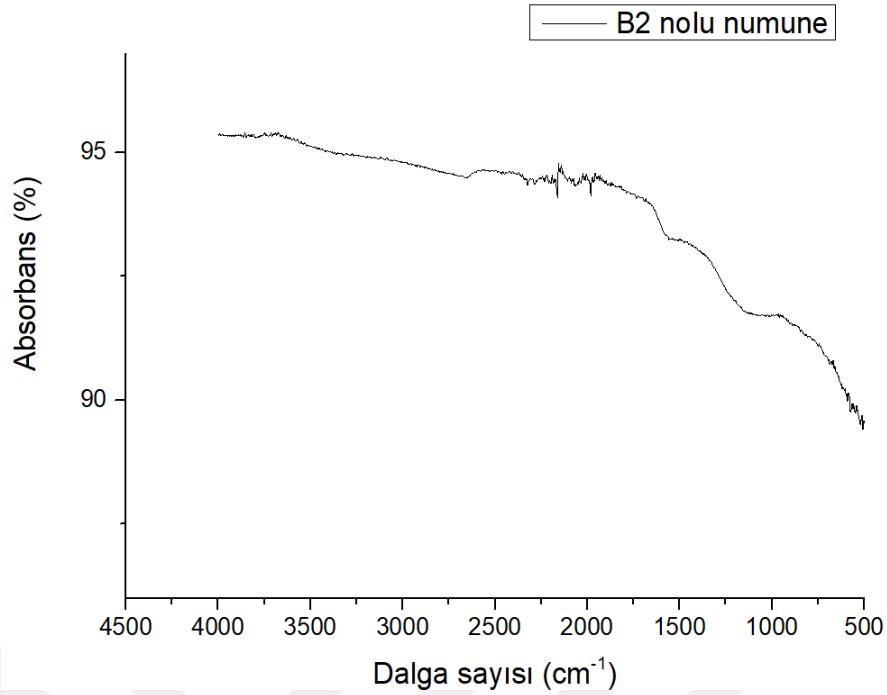


Şekil 5.16. B1 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.11. B1 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
3903-3565	O-H veya N-H (Geniş tepe → Alkol, fenol veya amin grubu)
2345	CO ₂ (karbondioksit) Ortamdaki CO ₂ 'ye ait absorpsiyon
1978	Aşırıtonlar / Metal-CO / Anhidrit Kombinasyon bandı veya metal-karbonil olabilir
1454	-CH ₃ / -CH ₂ bükülme Alifatik grupların deformasyon titreşimleri
664	C-Cl stretch / Ar-H oop bend Halojenli bileşikler veya aromatik dışa bükülme

FTIR spektrumu, aktif karbon yüzeyinde çeşitli fonksiyonel grupların varlığını göstermektedir. Özellikle hidroksil ve aromatik grupların belirgin oluşu, bu malzemenin kimyasal modifikasyona uygun ve yüzey aktif karakterde olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca alifatik zincir kalıntıları, üretim sürecindeki karbonizasyon koşullarına bağlı olarak oluşmuştur. CO₂ absorpsiyonu, aktif karbonun gözenekli yapısına işaret eder.

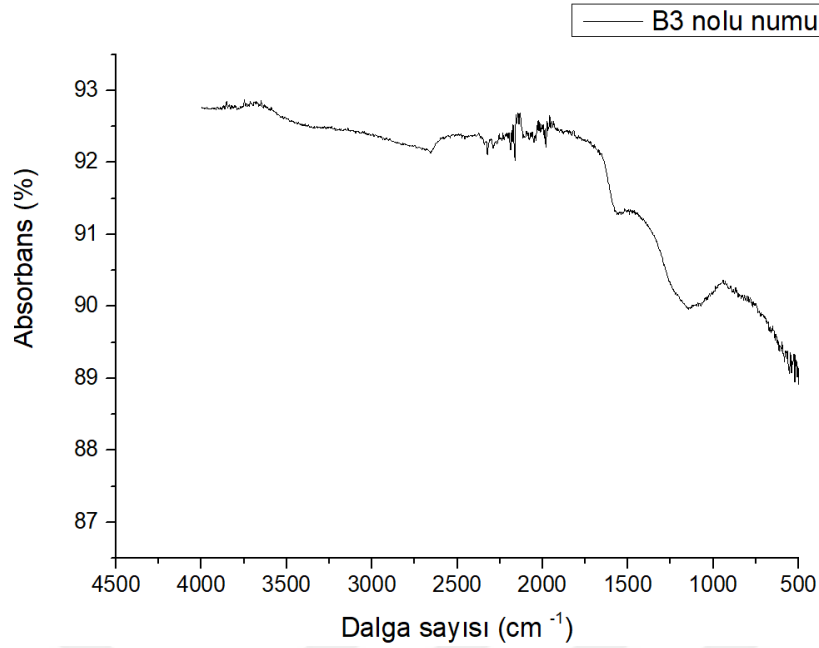


Şekil 5.17. B2 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.12. B2 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
2648	S-H (tiyol grubu), karboksilik asit Zayıf ve dar pikler verir; nadiren görünür, karboksilik asit dimeri ile ilişkilendirilebilir.
2326	CO ₂ (karbondioksit) Ortamdan (atmosferik CO ₂) kaynaklanan bir absorpsiyon bandıdır; genellikle numuneye ait değildir.
2163-1979	C≡C (alkin), C≡N (nitril), metal-karbonil Bu bölge, özellikle terminal alkinler, nitril grupları ve bazı metal-karbonil bileşikleriyle ilişkilidir.
1123	C-O (alkoller, eterler, esterler) Alifatik alkoller veya eterlerin C-O bağlarına ait karakteristik güçlü pik; esterlerde de gözlenebilir.
592-507	C-Cl, C-Br (halojenli bileşikler) Özellikle klor veya brom içeren bileşiklerde C-halojen bağlarının karakteristik titreşim bölgesidir.

Bu fonksiyonel gruplar, aktif karbonun kimyasal adsorpsiyon kapasitesini, yüzey reaktivitesini ve kimyasal tepkimelere girme yeteneğini artırabilir. Ayrıca, aktif karbonun yapısal ve kimyasal çeşitliliği, çeşitli uygulamalarda (örneğin, su arıtma, gaz adsorpsiyonu, kataliz) yüksek performans sağlamak için önemli bir faktördür.

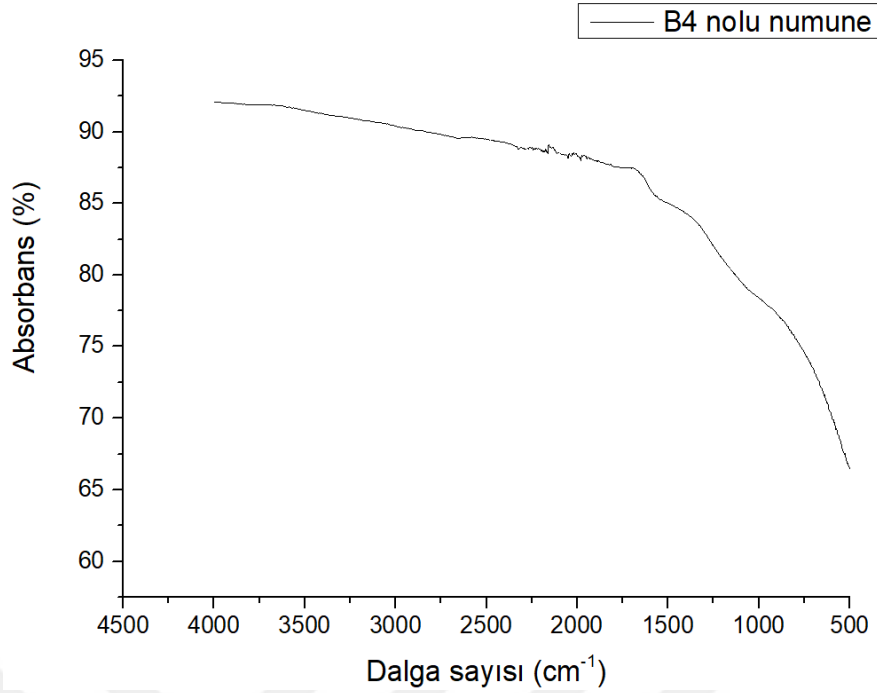


Şekil 5.18. B3 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.13. B3 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
2654	–SH (tiyol), karboksilik asit (O–H) Nadir görülen bir pik; genellikle karboksilik asitlerin O–H gerilme titreşimlerine veya tiyol gruplarına ait olabilir.
2323-1979	CO ₂ , C≡C (alkin), C≡N (nitril), metal–karbonil Bu geniş bölge; karbondioksit, nitril grupları, alkinler, veya metal–karbonil kompleksleri ile ilişkilidir.
1556	N–H bending, C=C (aromatik), COO ⁻ (karboksilat) Aromatik bileşiklerde C=C gerilmesi ya da karboksilat iyonlarının simetrik/asimetrik gerilme titreşimleri bu bölgede gözlenir.
1148	C–O (ester, eter, alkol), S=O Güçlü bir C–O gerilmesi; ester, eter ya da alkol yapılarında karakteristiktir. Aynı zamanda sülfon gruplarına da ait olabilir.
5232	Artefakt / su buharı (H–O–H overtone) FTIR cihazlarında nadiren gözlenen, ölçüm kaynaklı (artefakt) bir tepe olabilir; genellikle kimyasal gruplarla ilişkili değildir.

Aktif karbonun FTIR analizi, tiyol, karboksilik asit, aromatik, alkin, nitril ve karboksilat gruplarını içeren çeşitli fonksiyonel grupların yüzeyde bulunduğunu göstermektedir. Bu gruplar, aktif karbonun kimyasal reaktivitesini ve adsorpsiyon kapasitesini artırır. Ayrıca, CO₂ ve metal-karbonil bileşenleri gibi bileşikler de karbon yüzeyinde izlenebilir.

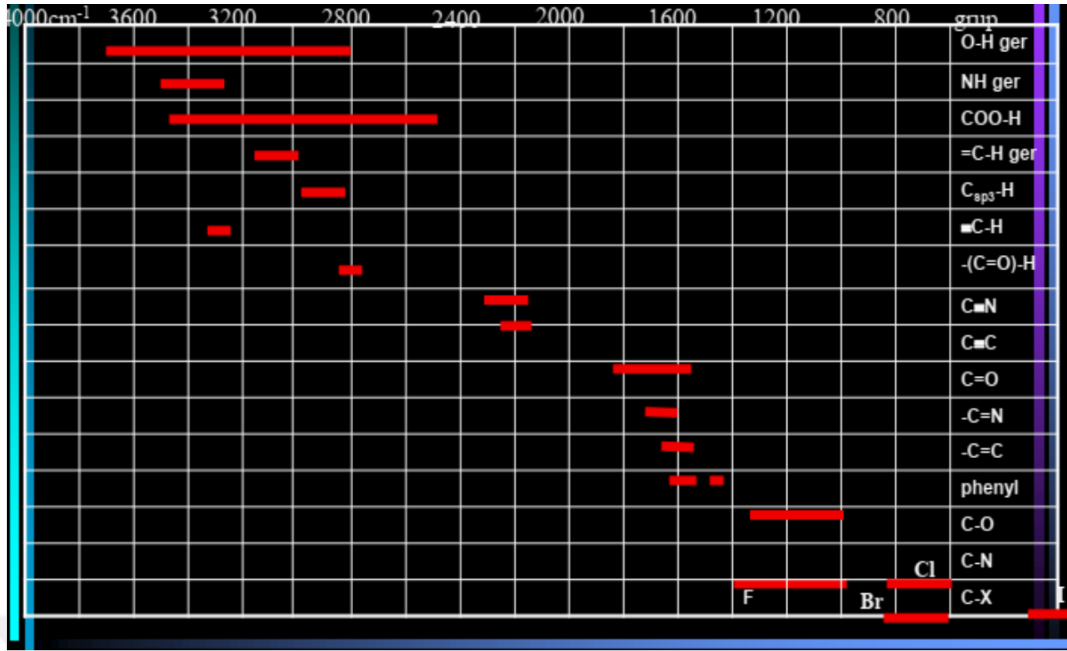


Şekil 5.19. B4 Nolu Numunenin FTIR Analizi

Çizelge 5.14. B4 Nolu Numunede Aktivasyon Sonrası Bulunan Bazı Dalga Sayıları ve Fonksiyonel Gruplar

Dalga sayısı (cm ⁻¹)	Fonksiyonel gruplar
2653	–SH (tiyol) veya karboksilik asit Genellikle zayıf görünür; karboksilik asit dimeri veya nadir olarak tiyol gruplarına ait olabilir.
2318	CO ₂ (karbondioksit) Atmosfer kaynaklı karbondioksit absorpsiyonu; çoğunlukla çevresel kontaminanttır.
2162	C≡N (nitril) veya C≡C (alkin) Nitril gruplarının karakteristik keskin pikidir; nadiren terminal alkinler de bu bölgede pik verir.
1980	Metal–karbonil (M–CO), overtone Metal–karbonil komplekslerine veya aromatik sistemlerde aşırıtonlara ait olabilir.
577	C–Cl, C–Br (halojenli bileşik) Özellikle klorlu veya bromlu bileşiklerde C–halojen bağlarının titreşimi bu bölgede gözlenir.

Aktif karbon örneği, tiyol (–SH), karboksilik asit, nitril, alkin, metal-karbonil ve halojenli bileşikler gibi çeşitli fonksiyonel gruplara sahiptir. Bu gruplar, aktif karbonun kimyasal reaktivitesini ve adsorpsiyon kapasitesini etkileyebilir. Atmosferik CO₂ ve halojenli bileşikler çevresel kontaminantlardan kaynaklanabilir.



Şekil 5.20. FTIR Analizi Dalga Sayısına Göre Bağ Yapısı (YASLI, 2019)

5.3. Altın ve Gümüşün Aktif Karbon ile Adsorpsiyon Çalışmaları

Bu çalışmalarda, badem çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve çörekotu posasından elde edilen aktif karbonlar, altın ve gümüş içeren çözeltilerde adsorban olarak kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında, elde edilmiş aktif karbonlar stok olarak bekletilen altın siyanür kompleksi (2.07 mg/L Au) ve gümüş asetat (16 mg/L Ag) çözeltileri içerisine çeşitli miktarlarda eklenerek çeşitli süreler için adsorpsiyon hızlarına bakılmıştır. Bu çalışmalar için her bir çözeltiden 100 mL alınmış ve elde edilen aktif karbonlardan sırasıyla 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 gram eklenmiştir. Çalkalama işlemi el ile yapılmıştır. Adsorpsiyon süreci, her numune için 1, 2, 4, 8, 15 ve 25 dakika boyunca ayrı ayrı uygulanarak gerçekleştirilmiş ve her sürenin sonunda çözeltiden 5 mL alınarak AAS'de analizleri yapılarak işlemin başarısı analiz edilmeye çalışılmıştır. Bu çalışmalarda aktif karbon miktarının etkisi, adsorpsiyon süresi ve sıcaklık gibi parametreler incelenmeye çalışılmıştır.

5.3.1. Altın Adsorpsiyon Çalışmaları

Çalışmalar her bir numune için 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 g/100 mL olarak yürütülmüştür. Çeşitli sürelerde çözeltiden numuneler alınarak analizleri gerçekleştirilmiş ve işlemin başarısı belirlenmeye çalışılmıştır. Elde edilen sonuçlar

Çizelge 5.15-5.18 aralığında verilmiştir. Çalışmalar oda sıcaklığında (25 °C) gerçekleştirilmiştir.

Çizelge 5.15. Badem Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre, dak	Badem miktarı				
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	19,18	18,50	45,12	45,56	57,00
2	15,60	56,09	42,90	47,20	58,21
4	33,72	41,16	43,14	70,39	69,90
8	46,52	75,41	33,72	80,53	72,56
15	44,44	69,81	74,20	89,76	86,96
25	40,82	100	87,20	100	100

Çizelge 5.16. Kayısı Çekirdeği Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre, dak	Kayısı miktarı				
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	15,27	20,10	9,63	16,09	15,24
2	17,28	12,07	14,93	20,34	22,01
4	22,93	24,15	25,82	29,42	24,05
8	13,98	33,81	49,32	46,94	33,74
15	27,86	22,38	38,74	51,77	41,84
25	29,86	39,05	57,45	62,11	48,74

Çizelge 5.17. Ceviz Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre, dak	Ceviz miktarı				
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	-13,82	17,39	5,56	28,84	19,18
2	3,09	1,64	24,11	37,54	35,22
4	16,28	-6,96	19,57	46,33	28,60
8	27,05	15,75	33,77	66,67	41,26
15	45,17	0,00	49,86	73,29	45,07
25	44,40	41,01	52,61	90,14	64,73

Çizelge 5.18. Çörekotu Posasından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	Çörekotu miktarı				
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	-6,73	12,26	24,47	27,83	28,10
2	13,98	27,70	34,16	29,56	37,21
4	17,04	22,61	78,36	43,32	44,20
8	24,20	26,50	61,11	56,24	63,36
15	45,40	66,46	77,21	66,90	83,50
25	55,44	61,06	74,12	77,39	77,96

Çizelgele 5.15-5.18'in incelenmesinden anlaşılabacağı üzere işlem süresi ve aktif karbon miktarı arttıkça adsorpsiyon oranı da artmaktadır. En iyi adsorpsiyon oranı badem kabuğundan elde edilen aktif karbonda en az adsorpsiyon oranı ise kayısı çekirdeğinden elde edilen aktif karbon ile gerçekleştiği görülmektedir. Kayısıdan elde edilen aktif karbon numunelerinin FTIR analizine bakıldığında diğer numunelerden farklı olarak, C=C bağlarının oluşmadığı görülmektedir. C≡C bağlarının siyanürlü altın çözeltilerinden altın adsorpsiyonuna etkisinin olduğu düşünülmektedir.

BET analizlerine (Çizelge 5.5) bakıldığında (1/1 KOH), çalışılan numuneler içinde en yüksek yüzey alanına (984 m²/g) sahip aktif karbonunun kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonun olduğu görülmektedir. Badem çekirdeği kabuğundan aynı şartlarda elde edilen aktif karbonun yüzey alanı ise 688 m²/g olarak 3. sırada olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan da anlaşılabacağı üzere aktif karbon yüzey alanının siyanürlü altın çözeltilerinden altın adsorpsiyonuna belirgin bir etkisinin olmadığı görülmektedir.

SEM analizlerinde çörekotundan elde edilen aktif karbonun dışında kalan diğer aktif karbonların tamamı “bal peteği” görüntüsü sergilemektedir. Çizelge 5.18’de verilen Au adsorpsiyon oranlarına göre çörekotu posasından elde edilen aktif karbonun da diğer iki numuneye (kayısı ve çeviz) göre daha iyi sonuçlara ulaşabildiği görülmektedir. Bu durum siyanürlü altın çözeltilerinden Au adsorpsiyonunun bal peteği görüntüsü veren aktif karbonlar ile bir ilişkisinin olmadığı kanısı oluşturmaktadır.

Sıcaklığın Au adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla benzer çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar yukarıda sunulan veriler ışığında en iyi sonucu veren aktif karbon miktarları kullanılarak 45 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Au adsorpsiyon verimleri Çizelge 5.19’da verilmiştir.

Çizelge 5.19. Adsorpsiyon Verimi Yüksek Olan Aktif Karbonların 45 °C Sıcaklıkta Üzerinde Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	45 °C sıcaklıkta adsorpsiyon oranları			
	0,3 g badem	0,4 g kayısı	0,4 g ceviz	0,4 g çörekotu
	Adsorpsiyon verimi, %			
0	0	0	0	0
1	44,42	52,58	41,58	35,54
2	54,65	60,46	48,74	47,50
4	59,90	56,85	43,68	52,8
8	67,11	59,16	47,52	73,76
15	73,60	68,38	51,63	74,37
25	86,88	69,76	55,63	80,76

Çizelge 5.19 incelendiğinde sıcaklık artışı Au adsorpsiyon verimlerine bir kısmi bir etkisinin olduğu görülmektedir. Siaynürlü altın çözeltisinden Au adsorpsiyonu badem çekirdeği kabuğu, kayısı çekirdeği kabuğu ve çörekotu posasından elde edilen aktif karbonlar için benzer sonuçlara ulaşıldığı, ancak ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun adsorpsiyon kapasitesi azalmıştır. SEM analizlerine bakıldığında ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonunun sık gözenekler içerdiği ve “gözenek içerisinde gözenek” oluşumunun olduğu görülmektedir. Normalde bu durumun Au adsorpsiyonunu arttırması gerekir. Sıcaklık artışı ile ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbonun yüzeyinden Au desorpsiyonun arttığı düşünülmektedir.

5.3.2. Gümüşün Aktif Karbona Adsorpsiyon Çalışmaları

Gümüşün amonyum asetatlı ortamda hidrojen peroksit etkisinde çözünmesi ile ilgili bir çalışmadan elde edilen stok çözeltiler üzerinde Ag adsorpsiyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Stok çözeltinin Ag içeriği 16 mg/L olarak ölçülmüştür. Ag içeren stok çözeltiden alınan 100 mL çözelti üzerinde adsorpsiyon çalışmaları yürütülmüştür. Elde edilen numuneler yine aynı şekilde altın çözeltisinin adsorpsiyonu çalışmalarında olduğu gibi her aktif karbon numunesinden 0.1., 0.2., 0.3., 0.4 ve 0.5 gram alınarak gümüş çözeltisine eklenmiştir. Çözelti içerisinde karıştırılan aktif karbonlu sıvıdan 1, 2, 4, 8, 15 ve 25 dakika aralıklarla 5 mL hacminde numune alınarak balon jojelere konulmuştur. Adsorpsiyon analizleri için AAS cihazında analizleri yapılmış. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5. 20- 5. 23'te verilmiştir.

Çizelge 5.20. Badem Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Sonuçları					
Badem miktarı					
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
Süre. dak	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	52,55	46,90	57,66	44,69	56,55
2	45,66	42,62	73,52	53,10	49,24
4	64,41	48,55	62,21	43,86	57,24
8	61,24	48,00	85,24	65,66	82,62
15	80,55	72,55	87,72	96,00	81,10
25	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 5.21. Kayısı Çekirdeği Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Kayısı miktarı					
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
Süre. dak	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	20,74	20,97	35,37	41,71	22,00
2	40,78	27,65	28,57	27,76	47,12
4	37,33	39,29	53,80	53,57	57,72
8	33,06	58,41	56,11	53,80	77,19
15	53,92	74,31	89,52	97,47	97,58
25	86,41	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelge 5.22. Ceviz Kabuklarından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Ceviz miktarı					
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
Süre. dak	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	23,51	22,90	40,97	31,81	32,55
2	19,06	23,14	31,68	35,52	36,51
4	18,94	32,30	43,69	34,28	45,30
8	33,79	39,48	46,04	51,86	57,05
15	15,97	48,02	55,69	64,11	61,39
25	49,38	57,43	75,87	80,57	88,86

Çizelge 5.23. Çörekotu Posasından Üretilen Aktif Karbonlar Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Çörekotu miktarı					
	0,1 g	0,2 g	0,3 g	0,4 g	0,5 g
Süre. dak	Adsorpsiyon verimi, %				
0	0	0	0	0	0
1	24,50	31,93	71,41	47,15	57,92
2	27,10	39,98	45,30	55,82	60,89
4	34,41	46,53	64,98	69,55	80,45
8	62,75	65,10	83,54	100,00	97,90
15	60,89	79,95	98,76	100,00	100,00
25	75,37	100,00	100,00	100,00	100,00

Çizelgeler 5.20-5.23 incelendiğinde ceviz kabuğundan elde edilen aktif karbon dışında diğer aktif karbonların 25 dakika sonunda gümüşün tamamını adsorpladığı görülmüştür. Siyanürlü altın çözeltisinde altın $[(AuCN)_2]^-$ kompleksi formunda bulunması gümüşün ise AgH_3COO formunda olması beklenir. Çözelti içerisinde gümüş asetat iyonik bileşik halinde ($Ag^+ + H_3COO^-$) pozitif yüklü, altının ise siyanür kompleksi halinde negatif yüklü olduğu bilinmektedir. Buna bağlı olarak çalışmalarda kullanılan aktif karbonların pozitif yüklü iyonlara olan ilgisinin negatif iyonlara olan ilgisinden fazla olduğu sonucuna varılabilir. İlgili aktif karbonların gümüş adsorpsiyonunda Au siyanür komplekslerine göre daha iyi olması bu şekilde açıklanabilir.

Sıcaklığın Ag adsorpsiyonuna etkisinin belirlenmesi amacıyla benzer çalışmalar yapılmıştır. Çalışmalar yukarıda sunulan veriler ışığında en iyi sonucu veren aktif karbon miktarları kullanılarak 35 ve 45 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Ag adsorpsiyon verimleri Çizelge 5.24 ve 5.25'te verilmiştir.

Çizelge 5.24. Adsorpsiyon Verimi Yüksek Olan Aktif Karbonların 35 °C Sıcaklıkta Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

35 °C sıcaklıkta adsorpsiyon oranları				
	0,3 g badem	0,5 g kayısı	0,5 g ceviz	0,4 g çörekotu
Süre. dak	Adsorpsiyon verimi, %			
0	0	0	0	0
1	47,15	25,87	72,04	59,94
2	57,02	42,42	84,28	100
4	69,96	53,96	100	100
8	87,90	82,34	100	100
15	100	100	100	100
25	100	100	100	100

Çizelge 5.25. Adsorpsiyon Verimi Yüksek Olan Aktif Karbonların 45 °C Sıcaklıkta Üzerinde Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

45 °C sıcaklıkta adsorpsiyon oranları				
	0,3 g badem	0,5 g kayısı	0,5 g ceviz	0,4 g çörekotu
Süre. dak	Adsorpsiyon verimi, %			
0	0	0	0	0
1	75,38	69,54	72,60	100
2	80,39	37,00	77,89	100
4	82,34	69,54	100	100
8	96,66	86,51	100	100
15	100	100	100	100
25	100	100	100	100

Çizelge 5.24 ve 5.25 incelendiğinde sıcaklık arttıkça Ag adsorpsiyon verimlerinde artmaktadır. Yarıda belirtildiği gibi pozitif yüklü gümüş iyonları (Ag^+) sıcaklık artışıyla beraber aktif karbon yüzeyine adsorpsiyon kabiliyetleri de artmaktadır.

5.4. Altın ve Gümüş Çözeltilerinin Kuvars Yüzeyine Adsorpsiyon Çalışmaları

Kuvars (SiO_2) (Q) asidik karakterli bir mineraldir. Su içerisine konulduğunda su ile etkileşime girerek suyun yapısını bozmakta ve su çözeltinin H^+ iyonu konsantrasyonunu arttırarak kendi yüzeyinde OH^- ’lı yapılar oluşturmaktadır. Bu yapıya “silanol” adı verilmektedir. Bu nedenle Q yüzeyi geniş bir pH aralığında negatif yüklü olarak kalabilmektedir. Bu negatif yüklü yapıların üzerine “+” yüklü iyonların adsorpsiyonunun gerçekleşip gerçekleşmeyeceği ve yukarıda gerçekleştirilen aktif karbona adsorpsiyon çalışmalarıyla mukayese edebilmek amacıyla dizi çalışma yürütülmüştür. Bu çalışmalarda yine siyanürlü Au çözeltisi ve gümüş asetat çözeltileri kullanılmıştır. Çalışmalar oda sıcaklığında ($25\text{ }^{\circ}C$) $-106 +75$, $-63 + 45$ ve $-45 +38\text{ }\mu m$ tane boyutlarına sınıflar olarak hazırlanmış kuvars fraksiyonlarından çeşitli miktar ve sürelerde (15, 30, 60, 90 ve 120 dakika) gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işlemi el ile gerçekleştirilmiştir. İşlemin başarısını belirlemek amacıyla işlem sonunda çözeltilerin analizleri AAS’de adsorpsiyon cihazında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge 5.26-5.30’da verilmiştir.

Çizelge 5.26. Siyanürlü Altın Çözeltisinde $-106 +75\text{ }\mu m$ Boyutlarında SiO_2 Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	Kuvars miktarı			
	2 g	4 g	6 g	9 g
	Adsorpsiyon verimi			
0	0	0	0	0
15	0	0	0	15,71
30	0	13,93	0	27,05
60	0	46,86	16,67	9,02
90	0	-	11,48	55,46
120	0	29,64	-	53,83

Çizelge 5.27. Gümüş Çözeltilinde -106 +75 µm Boyutlarında SiO₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	Kuars miktarı						
	0,25 g	0,5 g	1 g	2 g	4 g	6 g	9 g
	Adsorpsiyon verimi						
0	0	0	0	0	0	0	0
15	94,74	96,02	100	76,53	92,02	100,00	100,00
30	93,08	91,43	100	95,52	100,00	98,93	100,00
60	93,98	92,56	100	95,03	100,00	97,86	99,12
90	96,62	97,14	100	95,91	100,00	100,00	100,00
120	97,44	100	100	96,79	100,00	93,67	97,08

Çizelge 5.28. Siyanürlü Altın Çözeltilinde -63+45 µm Boyutlarında SiO₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	Kuars miktarı			
	2 g	4 g	6 g	9 g
	Adsorpsiyon verimi			
0	0	0	0	0
15	0	48,47	22,12	56,14
30	0	55,88	-	43,22
60	36,70	-	-	50,00
90	63,55	28,64	61,64	58,70
120	-	38,62	3,07	56,91

Çizelge 5.29. Gümüş Çözeltilinde -63+45 µm Boyutlarında SiO₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	Kuars miktarı						
	0,25 g	0,5 g	1 g	2 g	4 g	6 g	9 g
	Adsorpsiyon verimi						
0	0	0	0	0	0	0	0
15	96,54	100,00	100	97,07	95,71	84,81	89,47
30	96,62	96,62	97,14	100,00	99,92	88,05	92,48
60	100,00	98,87	99,85	100,00	100,00	87,97	93,68
90	97,59	100,00	97,59	98,72	99,02	95,34	96,39
120	99,77	100	99,77	100,00	100,00	97,07	98,12

Çizelge 5.30. Gümüş Çözeltilinde -45+38 µm Boyutlarında SiO₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

Süre. dak	Kuars miktarı						
	0,25 g	0,5 g	1 g	2 g	4 g	6 g	9 g
	Adsorpsiyon verimi						
0	0	0	0	0	0	0	0
15	72,13	77,81	88,24	84,81	94,19	84,54	79,52
30	82,96	83,49	90,22	83,49	82,96	71,99	74,64
60	83,75	85,20	91,55	100,00	69,75	71,07	63,80
90	83,75	98,81	87,58	83,75	63,67	61,82	58,12
120	86,00	89,96	97,83	82,69	45,71	60,90	30,38

Çizelgeler 5.26-5.30'un incelenmesi sonunda Q boyutu ve miktarının artmasının artması hem Au hem de Ag adsorpsiyonu üzerinde bir etkisinin olmadığı görülmektedir. Q yüzeyine Au adsorpsiyonu Ag adsorpsiyonuna çok düşük miktarlarda olmaktadır. Bunun nedeni olarak Ag iyonlarının "+" yüklü olması ve Q yüzeyine bu iyonların fiziksel olarak adsorpsiyonu ile açıklanabilir.

Deneylerin bir diğer aşamasında kuvarsi deneysel koşulları aynı kalacak şekilde sıcaklığın altın adsorpsiyonu üzerine etkisinin belirlenmesi amacıyla aktif karbonlarla yapılan deneylerdeki gibi 35 ve 45 °C sıcaklıklarda adsorpsiyon çalışmaları yapılmıştır. Siyanürlü altın çözeltisi üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon testlerinde kuvarsin farklı ağırlıklarda ve sürelerde test edilmiş ve deneysel çalışma sonuçları AAS'de analizlere tabi tutulmuştur. Deney sonuçları Çizelgeler 5.31 – 5.34'te gösterilmiştir.

Çizelge 5.31. Gümüş Çözeltisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 35 °C Sıcaklıkta SiO₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

35 °C sıcaklıkta adsorpsiyon oranları			
Süre, dak	SiO ₂ tane boyutu (µm)		
	75-106	46-63	38-45
	Ag 2g	Ag 6g	Ag 0,25g
0	0	0	0
15	50,49	50,79	41,50
30	38,93	47,43	49,11
60	41,30	63,93	52,08
90	48,42	40,42	58,60
120	50,59	68,77	80,73

Çizelge 5.32. Gümüş Çözeltisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 45 °C Sıcaklıkta SiO₂ Üzerine Ag Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

45 °C sıcaklıkta adsorpsiyon oranları			
Süre, dak	SiO ₂ tane boyutu (µm)		
	75-106	46-63	38-45
	Ag 2g	Ag 6g	Ag 0,25g
0	0	0	0
15	42,79	46,94	47,04
30	29,94	32,71	66,30
60	41,90	34,88	68,08
90	43,18	50,59	49,51
120	40,91	28,75	52,96

Çizelge 5.33. Siyanürlü Altın Çözeltilisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 35 °C Sıcaklıkta SiO₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

35°C C sıcaklıkta SiO ₂ üzerine Au adsorpsiyonu		
Süre, dak	SiO ₂ tane boyutu (µm)	
	75-106	46-63
	Au 9g	Au 9g
0	0	0
15	26,41	41,66
30	41,83	43,50
60	40,45	38,03
90	29,98	29,34
120	46,89	46,49

Çizelge 5.34. Siyanürlü Altın Çözeltilisinde -106 +75, -63+45 ve -45+38 µm Boyutlarında 45 °C Sıcaklıkta SiO₂ Üzerine Au Adsorpsiyon Testleri Sonuçları

45°C C sıcaklıkta SiO ₂ üzerine Au adsorpsiyonu		
Süre, dak	SiO ₂ tane boyutu (µm)	
	75-106	46-63
	Au 9g	Au 9g
0	0	0
15	59,32	60,13
30	42,81	52,07
60	47,81	40,39
90	33,49	43,96
120	33,60	54,03

Çizelgeler 5.31-5.34 incelendiğinde sıcaklık artışı ile Au adsorpsiyonu arasında bir ilişki olmadığı ancak sıcaklık artışıyla beraber Ag adsorpsiyonunun belirgin bir şekilde düştüğü görülmektedir. Sıcaklık artışının Q yüzeyine fiziksel olarak bağlı olan gümüşün vibrasyonunu arttırması ve aynı zamanda yine sıcaklık artışına bağlı olarak suyun iyonizasyon sabitinin yükselmesi ile artan H⁺ iyonlarının Q yüzeyine adsorpsiyon yarışından kaynaklandığı söylenebilir.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, siyanürlü altın çözeltilerinde ve amonyum asetatlı ortamda hidrojen peroksit etkisi altında çözündürülmüş gümüş çözeltilerinde adsorplayıcı olarak kullanılmak üzere farklı biyokütle türlerinden aktif karbonlar üretilmiştir. Üretilen aktif karbonların adsorpsiyon kapasiteleri, farklı boyutlarda öğütülmüş kuvars örneklerinin adsorpsiyon kapasiteleri ile karşılaştırılarak değerlendirilmiştir.

- i. Yapılan analizler sonucunda, aktif karbon örneklerinin morfolojik ve yüzey özelliklerinin hammadde türüne ve aktivasyon koşullarına bağlı olarak önemli farklılıklar gösterdiği belirlenmiştir. A1 numunesi tipik bal peteği örgüsü yapısına sahip olmakla birlikte, B1, B2 ve B3 numunelerine kıyasla daha düşük gözenek hacmi sergilemiştir. Özellikle B2 numunesinde gözeneklerin içerisinde yeni mikro gözeneklerin oluşumu gözlenmiş, bu durum aktif karbonun solvent ekstraksiyonlarında ve adsorpsiyon uygulamalarında avantaj sağlayabileceğini göstermiştir.
- ii. B3 numunesi klasik aktif karbon morfolojisini yansıtırken, çörekotu posasından üretilen B4 numunesinde gözenek gelişiminin yetersiz olduğu tespit edilmiştir. Çörekotu posasının karbonizasyonu sonucunda en yüksek karbon içeriği %68,8 ile 800 °C'de 2 saat bekletilen örnekte elde edilmiştir. Bununla birlikte, aynı malzemeden 1:1 oranında KOH kullanılarak hazırlanan numunenin BET yüzey alanı 514 m²/g olarak ölçülmüş, 1:0,5 oranında aktifleştirici kullanılan örneğin ise düşük (109 m²/g) bir yüzey alanına sahip olduğu belirlenmiştir.
- iii. Bu çalışmada, kayısı çekirdeği kabuğu, ceviz kabuğu, badem çekirdeği kabuğu ve çörekotu posası gibi biyokütle atıklarından aktif karbon üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Özellikle 1:1 oranında potasyum hidroksit (KOH) kullanılarak yapılan aktivasyon deneylerinde, kayısı çekirdeği kabuğundan elde edilen aktif karbonun spesifik yüzey alanının 984 m²/g olduğu belirlenmiştir.
- iv. FTIR analizleri, aktif karbon yüzeyinde hidroksil (–OH), karboksilik asit (–COOH), C–O, alkin (C≡C), nitril (C≡N) ve aromatik halkalar gibi çeşitli fonksiyonel grupların bulunduğunu ortaya koymuştur. Bu gruplar, aktif karbonun yüzey polaritesini ve kimyasal reaktivitesini artırarak adsorpsiyon kapasitesine önemli katkı sağlamaktadır. Ayrıca CO₂ ve metal-karbonil türlerinin

varlığı, aktif karbonun gözenekli ve yüzeyce zengin yapısını desteklemektedir. Elde edilen bulgular, üretilen aktif karbonun kimyasal olarak aktif, fonksiyonel ve adsorpsiyon uygulamaları için yüksek potansiyele sahip bir malzeme olduğunu göstermektedir.

- v. Biyokütle kaynaklı aktif karbonların siyanürlü altın çözeltilerinde adsorpsiyon verimi hem karıştırma süresi hem de adsorban miktarının artışıyla yükselmiştir. Yapılan deneylerde, ceviz ve badem kabuğundan elde edilen aktif karbonlar en yüksek verimleri (%90,14 ve %100'e yakın) gösterirken, kayısı çekirdeği ve çörekotu posasından üretilen örneklerde verimler sırasıyla %62,11 ve %77,96 olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlar, hammadde türünün aktif karbonun adsorpsiyon performansı üzerinde belirleyici olduğunu göstermektedir. 35 °C ve 45 °C'de yapılan deneylerde, her numunenin optimum adsorban miktarı dikkate alınmıştır. 35 °C'de en iyi adsorpsiyon, 0,4 g ceviz kabuğundan üretilmiş aktif karbon kullanıldığında %67,21 olarak elde edilirken, 45 °C'de 0,3 g çörekotu posasından üretilmiş aktif karbon ile adsorpsiyon verimi %86,88'e ulaşmıştır.
- vi. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde, badem kabuğundan üretilen aktif karbon ile yapılan adsorpsiyon çalışmalarında, 25 dakikalık çalkalama süresi boyunca tüm ağırlıklarda (0.1, 0.2, 0.3, 0.4 ve 0.5 g) %100 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. 15 dakikalık çalkalama süresinde ise en yüksek adsorpsiyon verimi, 0.4 g aktif karbon kullanımıyla %96,00 olarak belirlenmiştir. Kayısı çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbon için de çalkalama süresinin artışına bağlı olarak adsorpsiyon veriminde belirgin bir artış gözlenmiştir. 15 dakikalık çalkalama süresinde 0.5 g aktif karbon kullanımıyla %97,58 adsorpsiyon verimi elde edilmiş, 25 dakika sonunda ise 0.1 g haricindeki tüm ağırlıklarda %100 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Ceviz kabuğundan üretilen aktif karbon örneklerinde ise maksimum adsorpsiyon verimi 0.5 g aktif karbon kullanımıyla 25 dakikalık çalkalama süresi sonunda %88,86 olarak tespit edilmiştir. Çörekotu posasından üretilen aktif karbon, diğer numunelere kıyasla çok daha hızlı bir adsorpsiyon kinetiği sergilemiştir. Bu malzeme ile 8 dakikalık çalkalama süresinde 0.4 g aktif karbon kullanılarak %100 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Deneyler 35 °C sıcaklıkta tekrarlandığında, optimum aktif karbon ağırlıkları sabit tutulmuş ve adsorpsiyon testleri aynı koşullar altında gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, 0.4 g çörekotu posasından üretilen aktif karbonun yalnızca 2 dakikada %100 adsorpsiyon verimine ulaştığını, diğer numunelerin

ise 15.dakikadan itibaren tam adsorpsiyon sağladığını göstermiştir. Benzer şekilde, 45 °C sıcaklıkta yapılan deneylerde de adsorpsiyon hızında belirgin bir artış gözlenmiştir. Bu sıcaklıkta 0.4 g çörekotu posasından üretilen aktif karbon ile 1 dakikalık çalkalama süresi sonunda %100 adsorpsiyon verimi elde edilirken, 0.5 g ceviz kabuğu aktif karbonu ile 4 dakikada, badem ve kayısı çekirdeği kabuğundan üretilen aktif karbonlar ile ise 15 dakikada %100 adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır. Bu sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, tüm biyokökenli aktif karbonlar arasında çörekotu posasından üretilen aktif karbonun hem oda sıcaklığında hem de artan sıcaklıklarda en hızlı ve en yüksek adsorpsiyon performansını sergilediği belirlenmiştir.

- vii. Farklı tane boyutlarında öğütülmüş kuvars numuneleri üzerinde gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, siyanürlü altın çözeltisinde metal iyonlarının kuvars yüzeyine tutunmasında belirgin bir düzenlilik veya kararlılık gözlenmemiştir. Bununla birlikte, $-106 +75 \mu\text{m}$ tane boyutuna sahip kuvars numunelerinde 90 dakikalık çalkalama süresi ve 9 g örnek kütlesi için en yüksek adsorpsiyon veriminin elde edildiği belirlenmiştir.
- viii. Aynı tane boyutundaki kuvars numunelerinin gümüş çözeltisindeki adsorpsiyon davranışları incelendiğinde, 1 g numune kullanımıyla 15 dakikalık çalkalama süresi sonunda %100 adsorpsiyon verimine ulaşıldığı tespit edilmiştir.
- ix. $-63 +45 \mu\text{m}$ boyut aralığındaki kuvars taneleri hem altın hem de gümüş çözeltisinde 9 g örnek miktarında olumlu adsorpsiyon sonuçları sergilemiştir. Buna karşın, $-45 +38 \mu\text{m}$ boyutlarındaki kuvars numuneleriyle yapılan gümüş çözeltisi deneylerinde 0.25 g örnek kullanıldığında, adsorpsiyon veriminin çalkalama süresinin artışına bağlı olarak yükseldiği ve 120 dakikalık deney süresi sonunda yaklaşık %86 düzeyinde maksimum adsorpsiyon verimine ulaşıldığı belirlenmiştir.
- x. Bu sonuçlar genel olarak değerlendirildiğinde, kuvarsın tane boyutunun hem altın hem de gümüş iyonlarının adsorpsiyon davranışları üzerinde belirgin bir etkisi olduğu, özellikle orta boyutlu fraksiyonlarda ($-106 +75 \mu\text{m}$) daha yüksek adsorpsiyon verimlerinin elde edildiği görülmektedir.

6.2. Öneriler

- i. Bu çalışmada kullanılan biyokütlelerin yanı sıra, ilerleyen araştırmalarda farklı tarımsal atık türlerinin de aktif karbon üretiminde değerlendirilmesi önerilmektedir. Özellikle fındık kabuğu, mısır koçanı, zeytin çekirdeği ve nar kabuğu gibi yüksek karbon içeriğine sahip tarımsal yan ürünlerin kullanımı, hem döngüsel ekonomi yaklaşımına katkı sağlayacak hem de atık geri kazanımı açısından çevresel sürdürülebilirliği güçlendirecektir. Böylece, yerel tarımsal atık potansiyelinin endüstriyel adsorban üretiminde değerlendirilmesi mümkün olabilecektir.
- ii. Çörekotu posasından üretilen aktif karbonun yüksek ve hızlı adsorpsiyon verimi dikkate alındığında, bu malzemenin sürekli akış koşullarında performansının değerlendirilmesi bilimsel açıdan önem taşımaktadır. Bu kapsamda, kolon sistemlerinde gerçekleştirilecek deneysel çalışmalarla aktif karbonun çalışma ömrü, rejenerasyon kabiliyeti, doygunluk noktası ve yeniden kullanılabilirlik özellikleri belirlenmelidir. Böylece, laboratuvar ölçeğinde elde edilen sonuçların endüstriyel ölçekli uygulamalara aktarılabilirliği değerlendirilebilir.
- iii. Aktif karbonların farklı sıcaklık ve konsantrasyonlardaki metal iyonu tutunum davranışlarını açıklayabilmek amacıyla, Langmuir, Freundlich, Temkin ve Dubinin–Radushkevich gibi izoterm modellerinin yanı sıra psödo-birinci, psödo-ikinci ve intrapartikül difüzyon modellerinin uygulanması gerekmektedir. Bu analizler, adsorpsiyon sürecinin denge mekanizmasını, hız kontrol aşamalarını ve iyon–yüzey etkileşimlerinin doğasını açıklayarak, sistemin kinetik ve termodinamik özelliklerinin daha kapsamlı şekilde ortaya konulmasını sağlayacaktır.
- iv. Kuvars yüzeyinde metal iyonlarının tutunma kararlılığının sınırlı olduğu göz önünde bulundurularak, ileride yapılacak çalışmalarda kuvars yüzeyinin kimyasal olarak fonksiyonelleştirilmesi önerilmektedir. Bu amaçla, âmin, tiyo veya karboksil gibi fonksiyonel grupların yüzeye kazandırılmasıyla kuvarsın yüzey polaritesi artırılabilir ve metal iyonlarına karşı seçicilik geliştirilebilir. Bu tür yüzey modifikasyonlarının adsorpsiyon verimine etkisinin sistematik olarak incelenmesi, kuvars tabanlı adsorbanların performansını artırmaya yönelik önemli bilimsel veriler sağlayacaktır.

7. KAYNAKÇA

- Acar, S. (2016). Process Development Metallurgical Studies for Gold Cyanidation Process. *Minerals & Metallurgical Processing*, 33, 161–171.
- Alkloos, B. A. (2024). *Port Sudan'daki Altın Madenciliği Artıklarından Altının Siyanürleme İşlemiyle Kazanılması*. Konya: Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora tezi.
- Azizitorghabeh, A., Mahandra, H., Ramsay, J., & Ghahreman, A. (2021). Gold Leaching from an Oxide Ore Using Thiocyanate as a Lixiviant: Process Optimization and Kinetics. *American Chemical Society*, 6(27), 17183 - 17193. doi:10.1021/acsomega.1c00525
- Batmaz, H. (2022). *Bitkisel Atıklardan Kimyasal Aktivasyon ile Aktif Karbon Üretimi*. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi.
- Bozkurt, T. (2023). *Ayçiçeği Çekirdek Kabuğu ve Tablasından Aktif Karbon Üretimi ve Sulu Çözeltilerden Kurşun (II) Giderimi*. Eskişehir: Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Chen, Y., Zhu, Y., Li, Y., Wang, L., Ding, L., Gao, X., . . . Guo, Y. (2011). Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process-A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 163(1), 39-52. doi:10.1016/j.cis.2011.01.006
- Chiban, M., Soudani, A., Sinan, F., & Persin, M. (2011). Single, binary and multi-component adsorption of some anions and heavy metals on environmentally friendly *Carpobrotus edulis* plant. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 82(2), 267-276.

- Dagdar, A. (1988). Extraction and Recovery of Gold from Concentrates by Bromine Processes. *Precious Metals*, 89, 227-40.
- Dere, A., Boyrazlı, M., Süner, M., Çelik, E., & Canaby, C. A. (2023). Characterization of Activated Carbon Produced by Hydrothermal Carbonization Method Using Almond Shells. *Journal of Materials and Electronic Device is published*, 5(1), 14-20.
- Dilbaz, E. (2019). *Altın Metalurjisinde Siyanürlemenin İrdelenmesi ve Alternatif Yöntemler ile Kıyaslanması*. Sakarya : Sakarya Uygulamalı Bilimler Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Donohue, M. D., & Aranovich, G. L. (1998). Classification of Gibbs Adsorption Isotherms. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76(77), 137-152.
- Dove, P. M., Han, N., & De Yoreo, J. J. (2005). Mechanisms of Classical Crystal Growth Theory Explain Quartz and Silicate Dissolution Behavior. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 102 (43), 15357-15362.
doi:<https://doi.org/10.1073/pnas.0507777102>
- El-Sayed, G. O., Yehia, M. M., & Asaad, A. A. (2014). Assessment of activated carbon prepared from corncob by chemical activation with phosphoric acid. *Water Resources and Industry*, 6-7, 66-75.
- Erim, Ü. C. (2012). 1,8-Diaminonaftalen–Formaldehit Polimerinin Altın Adsorpsiyon Özelliklerinin İncelenmesi. Sakarya: askarya Üniversitesi, Fenn Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Erkişi, E. (2022). *Sudan Diklofenak'ın Aktif Karbon Adsorpsiyonu ile Giderimi ve Tüklenen Aktif Karbonun Asidik ve Persülfat Oksidasyonu ile Rejenerasyon Proseslerinin Optimizasyonu*. Kocaeli: Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Fletcher, A., Somorin , T., & Aladeokin, O. (2023). Production of High Surface Area Activated Carbon from Peanut Shell by Chemical Activation with Zinc Chloride: Optimisation and Characterization. *BioEnergy Research*, 17, 467–478. doi:10.1007/s12155-023-10683-7
- Gray, D. E. (1999). *A quantitative study into carbon-in-pulp adsorption operations*. Cape: Cape Technikon, Chemical Engineering - Masters Degrees.
- Grew, M., Murphy, K. J., & J, W. (1985). *U.S Patent No. 4,557,759*.
- Habashi, F. (1997). Handbook of extractive metallurgy:.. (Wiley-Vch, Dü.)
- Hacıhafızoğlu, H. (2007). Alternatif Flotasyon Yöntemlerinin Tanıtılması. *Madencilik*, 46(3), 23-41.
- Han, J., Li, X., & Dai, S. (2020). Electrochemical Influence of Quartz on Cyanide Leaching of Gold. *Chemical Physics Letters*, 739. doi:https://doi.org/10.1016/j.cplett.2019.136997
- Harabi, S., Guiza, S., Montero, A. A., Avilés, A. G., Belver, C., Rodríguez, J. J., & Bedia, J. (2024). Adsorption of 2,4-Dichlorophenoxyacetic Acid on Activated Carbons From Macadamia Nut Shells. *Environmental Research*, 247.
- He, S., Chen, G., Xiao, H., Shi, G., Ruan, C., Ma, Y., Yang, X. (2021). Facile Preparation of N-Doped Activated Carbon Produced From Rice Husk for CO₂ Capture. *Journal of Colloid and Interface Science*(Volume 582, Part A,), 90-101.
- Javad, A. H., Abdulhameed, A. S., Wilson, L. D., & Syed-Hassan, S. A. (2021). High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated Dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 32(4), 281-290. doi:10.1016/j.cjche.2020.09.070

- Karakoç, G. (2024). *Sulu Çözeltilerden Bor Giderilmesi İçin Aktif Karbon Temelli Malzeme Geliştirilmesi ve Etkinliğinin Araştırılması*. Muğla: Muğla Sıtkı Koçman Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Kumawat, L., & Sen, R. (2022). A Review on Activated Carbon Production Methods from Coconut Shell and Its Applications. *International Conference on "Emerging Trends in Engineering, Science & Technology"*, 94-103.
- Le, T. P., Luong, H. T., Nguyen, H. N., Pham, T. K., Le, T. L., Tran, T. B., & Ngo, T. N. (2024). Insight into adsorption-desorption of methylene blue in water using zeolite NaY: Kinetic, isotherm and thermodynamic approaches. *Results in Surfaces and Interfaces*(16), 1-12. doi:10.1016/j.rsufi.2024.100281
- Li, P., Li, X., & Dai, S. (2020). Adsorption of gold cyanide on quartz. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 590. doi:https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.124514
- Liu, W., Liu, W., Wang, B., Duan, H., Peng, X., Chen, X., & Zhao, Q. (2019). Novel Hydroxy Polyamine Surfactant N-(2-hydroxyethyl)-N-Dodecyl-Ethanediamine: Its Synthesis and Flotation Performance Study to Quartz. *Minerals Engineering*, 142. doi:https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105894
- Li, P., Dai, S., Li, X., Sun, W., & Liu, S. (2022). Study of the Effect of High-temperature Activation of Quartz on the Adsorption of Gold Cyanide. *Journal of Molecular Liquids*, 360.
- Li, Y., Guan, W., Shi, X., Wang, Q., & Li, S. (2009). Research Advances in the Reclamation of Gold and Silver from Pyrite Slag. *Appl. Chem. Ind*, 38(11), 1671–1674.

- Li, J., & Miller, J. D. (2006). A Review of Gold Leaching in Acidthiourea Solutions. *Copyright Q Taylor & Francis Group, LLC*, 27, 177-214. doi:10.1080/08827500500339315
- Marsh, H., & Rodríguez-Reinoso, F. (2006). *Activated Carbon*. North Shields: Elsevier.
- Martinez, G. V., Torres, J. R., García, J. L., Munive, G. C., & Zamarripa, G. G. (2012, July 11). Kinetic Aspects of Gold and Silver Recovery in Cementation with Zinc Power and Electrocoagulation Iron Process. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 2(3), 342-349. doi: 10.4236/aces.2012.23040
- Min, X. M., Chen, Y., & Hong, H. (2004). Chemical Bond and Stability of Adsorption of $[Au(AsS_3)]^{2-}$ on the Surface of Kaolinite. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 19(1), 5-8.
- Mohammadnejad, S., Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. (2011). Gold Sorption by Silicates in Acidic and Alkaline Chloride Media. *International Journal of Mineral Processing*, 100(3-4), 149-156.
- Monday Musah, M., Musah, M., Azeh, Y., Mathew, J. T., & Tanko, M. U. (2022). Adsorption Kinetics and Isotherm Models: A Review. *Caliphate Journal of Science and Technology*, 4(1), 20-26. doi:10.4314/cajost.v4i1.3
- Okumuş, Z. Ç., & Doğan, T. H. (2019). Biyodizeldeki Suyun Reçine ile Uzaklaştırılması: Adsorpsiyon İzotermi, Kinetiği ve Termodinamik İncelemesi. *Avrupa Bilim Ve Teknoloji Dergisi*(15), 561 - 570. doi:10.31590/ejosat.535977
- Öç, S. (2023). *Fıstığın Dış Yeşil Kabuğundan Farklı Yöntemlerle Elde Edilen Aktif Karbon ile Sulu Çözeltilerden Ağır Metal Giderimi*. Siirt: Siirt Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- Ölçer, T. (2010). *Tiyoüre Yöntemine Göre Altın Özütlemesinde Fe^{2+}/Fe^{3+} Molar Oranı İle Cevher Tane Boyutu, Liç Sıcaklığı ve Süresinin Etkilerinin İncelenmesi*. Eskişehir: Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Özbaş, F. (2023). *Boyarmaddelerin Aktif Karbon ve Aktif Karbondan Elde Edilen Manyetik Aktif Karbon Üzerinde Adsorpsiyonu*. İstanbul: İstanbul Cerrahpaşa Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi.
- Özusoğlu, M. (2022). *Atık Biyokütleden Elde Edilen Aktif Karbonun Metilen Mavisi Adsorpsiyonunda Kullanımı*. Afyon: Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Parga, J. R., Valenzuela, J. L., Moreno, H., & Perez, J. E. (2011). Copper and Cyanide Recovery in Cyanidation Effluents. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1(4), 191-197. doi:10.4236/aces.2011.14028
- Polat, M. (2013). *Altın Fiyatını Etkileyen Faktörlerin Zaman Serisi Analiziyle Tespiti*. Erzurum: Atatürk Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Rajendran, S., Kumar, P. S., & Mahalaxmi, S. (2022). A Review on Agro-based Materials on the Separation of Environmental Pollutants From Water System. *Chemical Engineering Research and Design*, 181(3), 423-457. doi:10.1016/j.cherd.2022.04.002
- Raut, E. R., Thakur, M. A., & Chaudhari, A. (2021). A Review on Activated Carbon Preparation From Natural and Eco-Friendly Raw Materials. *2ND International Conference on Advanced Materials Behaviour and Characterization*. doi:10.1063/5.0072755
- Sarıcı, B. (2022). *Fındık Kabuğundan Aktif Karbon Üretimi ile Nanopartiküler Gümüş Eklenerek Aktif Karbonun Patojen Mikroorganizmalara Etkisinin Araştırılması*. İstanbul: İstanbul Aydın Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Doktora Tezi.

- Sipahi, K. (2019). *Tetraetilen Penta Amin(Tepa) Poliüre-Poliamin Polimeri ile Pd(II) İyonlarının Sulu Çözeltilerden Adsorpsiyonla Gideriminin İncelenmesi*. Sakarya: Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Sultana, M., Rownok, M. H., Sabrin, M., Rahaman, M. H., & Alam, S. M. (2022). A Review on Experimental Chemically Modified Activated Carbon to Enhance Dye and Heavy Metals Adsorption. *Cleaner Engineering and Technology* , 6.
- Süner, M. (2022). *Hidrotermal Karbonizasyon Yöntemi ile Çay Tesis Atıkları ve Badem Kabuklarından Aktif Karbon Üretimi*. Elazığ: Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., & Karagöz, S. (2009). Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation. *Applied Surface Science*, 225(21), 8890-8896.
- Wenhui, L. I., Deming, , M. A., Yingying,, H. O., & Gaokui, L. I. (1999). Model study on the bound gold of the kaolinite in the gold ore during roasting. *Gold Geology*, 29, 1-6.
- Xie , F., Dreisinger, D., & Doyle, F. (2013). A Review on Recovery of Copper and Cyanide From Waste Cyanide Solutions. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review: An International Journal*, 34(6), 387-411. doi:10.1080/08827508.2012.695303
- Xie, F., Chen, J.-n., Wang, J., & Wang, W. (2021). Review of gold leaching in thiosulfate-based solutions. *Trans. Nonferrous Met. Soc. , 31*(11), 3506–3529. doi:10.1016/S1003-6326(21)65745-X
- Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution. *Metals*, 7(222). doi:10.3390/met7060222

- Yamantaş, A. Y., & Can, N. M. (2018). Yer Çekimi ile Zenginleştirme Yöntemleri Kullanılarak Cu-Au Cevherinden Altın Kazanımı Çalışmaları. *Hacettepe Üniversitesi Yerbilimleri Uygulama ve Araştırma Merkezi Bülteni*, 39(1), 65-77.
- Yanık, İ. (2007). Türkiye Ekonomisi'nde Yatırım Alternatifi Olarak Altın Kullanımı. İstanbul: İstanbul Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü, Doktora Tezi.
- YASLI, A. M. (2019). Antep Fıstığı Kavlatma Tesisi Atıklarından Hidrotermal Yöntemle Aktif Karbon Üretimi. Y. L. Tezi içinde, *Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü*. Elazığ.
- Yıldız, N. (2022). *Cevher ahzırlama ve Zenginleştirme* (Cilt 3, s. 15.1-15.44). içinde Ankara, Türkiye: ERTEM Basım Ltd. Şti. Ankara.
- Yüce, A. E. (1995). *Altın Gümüş İçeren Sülfürlü Bakırlı-Pirit Cevherlerinden Tiyoüre Liçi ile Altın ve Gümüş Kazanımı*. İstanbul: İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.