

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GLİSİN LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CİVANIN ÇÖKTÜRME İLE
UZAKLAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Salih SIVIRCIK

EKİM 2025
TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MADEN MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**GLİSİN LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CİVANIN ÇÖKTÜRME İLE
UZAKLAŞTIRILMASI**

Salih SIVIRCIK

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce
"MADEN YÜKSEK MÜHENDİSİ"
Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 28/ 08 / 2025

Tezin Savunma Tarihi : 06/ 10/ 2025

Tez Danışmanı : Prof. Dr. İbrahim ALP

Trabzon 2025

ÖNSÖZ

“Glisin Liç Çözeltilerinden Cıvanın Çöktürme ile Uzaklaştırılması” başlıklı bu tez, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı kapsamında hazırlanmıştır.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve tecrübesiyle her zaman yanımda olan, akademik rehberliğiyle süreci yönlendiren ve sabırla desteğini sürdüren danışman hocam Prof. Dr. İbrahim ALP’e en içten teşekkürlerimi sunarım. Laboratuvar uygulamalarında bilgi ve tecrübesiyle bana ışık tutan Dr. Öğr. Üyesi Taha BOYRAZ’a ve deneylerde destek veren Ahmed SİNON’a ve Dr. Öğr. Üyesi Sadiye KANTARCI’ya katkılarından dolayı minnettarım. Gümüşhane Üniversitesi’nde, başta Prof. Dr. Cem YÜCEL olmak üzere, akademik süreçte desteğini esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi İlker ERKAN, Dr. Öğr. Üyesi Cavit KUMAŞ, Doç. Dr. Mehmet Akif GÜNEN, Dr. Öğr. Üyesi Şener ALİYAZICIOĞLU, Dr. Öğr. Üyesi Murat ŞAN’a ve ismini burada tek tek anamadığım diğer değerli hocalarıma da teşekkürü bir borç bilirim. Bu tez kapsamında yürütülen araştırmalar, TÜBİTAK tarafından desteklenen 1001 Programı’nın 122M489 numaralı projesi çerçevesinde gerçekleştirilmiştir. Sağladıkları maddi ve bilimsel destekten ötürü TÜBİTAK’a teşekkür ederim.

Bu zorlu sürecin her anında sabırla yanımda olan aileme, desteğini hiçbir zaman esirgemeyen kıymetli eşime ve her daim ilham kaynağım olan sevgili oğlum Abdullah’a sonsuz teşekkür ederim.

Salih SIVIRCIK

Trabzon 2025

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “Glisin Liç Çözeltilerinden Cıvanın Çöktürme ile Uzaklaştırılması” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. İbrahim ALP’in sorumluluğunda tamamladığımı, verileri/örnekleri kendim topladığımı, deneyleri/analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı/yaptırdığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 06/10/2025

Salih SIVIRCIK

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Cıva	2
1.2.1. Cıva Analiz Yöntemi	4
1.2.2. Cıvanın İnsan Sağlığına Etkileri	6
1.3. Cıva Kaynakları.....	8
1.3.1. Cıva ile Altın Üretimi-Amalgamlama.....	11
1.4. Altın Madenciliğinde Siyanürleme ve Alternatif Liç Reaktifleri.....	17
1.4.1. Glisin Liç Uygulaması	20
1.4.2. Liç Sistemlerinde Cıvanın Olumsuz Etkileri	22
1.4.3. Cıva Emisyonlarının Azaltılması ve Minimata Sözleşmesi.....	23
1.5. Cıva Uzaklaştırma Yöntemleri.....	26
1.6. Kimyasal Çöktürme.....	30
1.6.1. İnorganik Reaktiflerle Çöktürme	31
1.6.2. Sodyum Sülfür (Na ₂ S)	33
1.6.3. Organik Reaktiflerle Çöktürme.....	35
1.6.4. Potasyum Etil Ksantat (KEX)	37
1.7. Literatür Özeti	39
1.8. Tezin Gerekçe ve Amacı	42
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	44
2.1. Materyal ve Yöntem.....	44
2.1.1. Amalgamlama Atığı.....	44

2.1.2. Deneylerde Kullanılan Sarf ve Ekipmanlar	45
2.2. Yöntem	47
2.2.1. FIAS- AAS Soğuk Buhar Tekniği Analiz Yöntemi ile Cıva Tayini	47
2.2.2. Değerli Metal Analizi.....	50
2.3. Yüklü Glisin Liç Çözeltisi Eldesi.....	53
2.4. Çöktürme Deneyleri	53
2.4.1. Ön Deney Çalışmaları	56
2.4.2. Deney Tasarımı Çalışmaları.....	56
2.5. Çökelek Karakterizasyon Analizleri	60
2.6. Çöktürme Sonrası Adsorpsiyon Testleri	61
3. BULGULAR VE TARTIŞMA	63
3.1. Glisin Liçi ve Liç Çözeltisinin Özellikleri	63
3.2. Cıva Çöktürme Ön Testleri	63
3.2.1. KEX ile Gerçekleştirilen Çöktürme	66
3.2.2. Na ₂ S ile Gerçekleştirilen Çöktürme	69
3.3. Deney Tasarımıyla Araştırılan Çöktürme Testleri	73
3.3.1. KEX ile Cıva Çöktürme Deneylerinin Bulguları	74
3.3.2. Na ₂ S ile Cıva Çöktürme Deneylerinin Bulguları	81
3.4. Çökelek Karakterizasyonu	86
3.5. Çöktürme Prosesinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi	90
3.6. Bulguların Değerlendirilmesi	94
4. SONUÇLAR	97
5. ÖNERİLER.....	98
6. KAYNAKLAR	99
ÖZGEÇMİŞ	

ÖZET

GLİSİN LİÇ ÇÖZELTİLERİNDEN CİVANIN ÇÖKTÜRME İLE
UZAKLAŞTIRILMASI

Salih SIVIRCIK

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Maden Mühendisliği Ana Bilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. İbrahim ALP
2025, 108 Sayfa

Bu çalışma, zanaatkâr ve küçük ölçekli altın madenciliği faaliyetlerinden kaynaklanan amalgam atıklarının, glisin ile liç yapılması sonrasında içerdiği cıvanın (Hg) çöktürme ile uzaklaştırılmasını incelemektedir. Glisin, düşük toksisite, biyobozunurluk gibi avantajlarıyla altın madenciliğinde yeni ve etkili bir alternatiftir. Bu liç sistemi içinde çözeltiden cıvanın giderimi, sürecin başarısı ve çevresel güvenliği açısından kritik bir aşamadır. Bu kapsamda, glisin liçiyle elde edilen yüklü çözeltilerden cıvanın uzaklaştırılması amacıyla Sodyum Sülfür (Na_2S) ve Potasyum Etil Ksantat (KEX) çöktürücüleri kullanılarak karşılaştırmalı bir değerlendirme yapılmıştır. Deney tasarım sürecinde sıcaklık, çöktürücü dozajı ve süre gibi parametreler Merkezi Bileşik Deney Tasarım (CCD) yöntemiyle optimize edilmiştir. Na_2S ile yapılan uygulamalarda, HgS bileşiği olarak yüksek verimle (%99) çöktürülmüştür. Bu süreçte Au kaybı gözlemlenmezken, Ag için önemli düzeyde kayıplar meydana gelmiştir. KEX ile yapılan çöktürme işlemlerinde ise maksimum %95 oranında Hg giderimi sağlanabilmiş ve değerli metal kaybı ise çok daha düşük düzeyde kalmıştır. Ayrıca, KEX'in yüksek dozajlarında kritik misel oluşumu riski bulunması, dozaj optimizasyonunun önemini ortaya koymaktadır. Glisin ortamında cıva gideriminde iki çöktürücü de belirli avantaj ve sınırlamalar sunmaktadır. Na_2S yüksek verim sağlarken seçicilik açısından sınırlıdır, KEX ise daha düşük verimle değerli metal kayıplarını minimize etmektedir. Bu nedenle, özellikle değerli metallerin öncelikli olduğu çalışmalarda KEX kullanımı daha uygun bir tercih olarak öne çıkmaktadır. Fakat çöktürme işleminde organik reaktif KEX'in kullanılması durumunda aktif karbon üzerine Au adsorpsiyonunu olumsuz etkilediği belirlenmiştir. Na_2S kullanımında ise bu olumsuzluk görülmemektedir. Adsorpsiyonda reçine kullanılması durumunda her iki reaktif için olumsuz bir etki belirlenmemiştir.

Anahtar Kelimeler: Amalgamlama atıkları, Glisin, Cıva, Sülfür, Ksantat, Çöktürme

Master. Thesis

SUMMARY

REMOVAL OF MERCURY FROM GLYCINE LEACHING SOLUTIONS BY PRECIPITATION

Salih SIVIRCIK

Karadeniz Technical University
Institute of Science and Technology, Department of Mining Engineering
Supervisor: Prof. İbrahim ALP
2025, 108 Pages

This study investigates the removal of mercury (Hg) from amalgam waste generated by artisanal and small-scale gold mining (ASGM) through precipitation following glycine leaching. Glycine has emerged as a promising alternative in gold extraction due to its low toxicity, biodegradability, and effective leaching performance. Within this system, the removal of Hg from the pregnant leach solution is a critical step for ensuring both process efficiency and environmental safety. To this end, a comparative assessment was carried out using sodium sulfide (Na_2S) and potassium ethyl xanthate (KEX) as precipitating agents for Hg removal from glycine-based leachates. Key operational parameters—including temperature, reagent dosage, and reaction time—were optimized using the Central Composite Design (CCD) methodology. Na_2S achieved highly efficient Hg removal (>99%) in the form of HgS , with no detectable loss of gold (Au); however, significant co-precipitation of silver (Ag) was observed. In contrast, KEX attained a maximum Hg removal efficiency of approximately 95%, while preserving valuable metals with minimal losses. Notably, at elevated dosages, KEX exhibited a tendency to form micelles above its critical micelle concentration (CMC), highlighting the necessity of precise dosage control. Both reagents present distinct trade-offs in glycine-based Hg removal, Na_2S offers high efficiency but limited selectivity, whereas KEX provides better selectivity at the expense of slightly lower Hg removal. Consequently, KEX may be preferred in applications where minimizing losses of valuable metals is a priority. However, it was found that KEX adversely affects Au adsorption onto activated carbon—likely due to organic residues blocking active sites—whereas Na_2S showed no such detrimental effect. When ion-exchange resin was used instead of activated carbon, neither precipitant exhibited a negative impact on Au recovery.

KeyWords: Amalgamation tailing, Glycine, Mercury, Sulfide, Xanthate, Precipitation

ŞEKİLLER DİZİNİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. Sektörlere göre cıva emisyonları	9
Şekil 2. Au-Hg ikili faz diyagramı (Okamoto & Massalski, 1989).....	12
Şekil 3. ASGM Altın üretimi a) altın eleme tavası b) değirmen(Chancha) c) Sünger altın(cıva buharlaştırma sonrası kalan altın d) çarklı değirmen(şili değirmen) (MAAE, Ecuador, & MCIC, 2020)	15
Şekil 4. Ülkelere göre ASGM faaliyetlerinden tahmini yıllık Hg Salınımı 2013 (Evers, Keane, Basu, & Buck, 2016)	17
Şekil 5. KEX Yapısı	37
Şekil 6. CV-AAS Cihazı ve Analizi	47
Şekil 7. Hg standart çözeltileri için absorbans grafiği.....	47
Şekil 8. Soğuk buhar sistemi şematik diyagramı (Lisboa vd., 2015)	49
Şekil 9. Altın için AAS kalibrasyon eğrisi ve doğrusal regresyon katsayısı (R^2)	51
Şekil 10. Gümüş için AAS kalibrasyon eğrisi ve doğrusal regresyon katsayısı (R^2).....	52
Şekil 11. Bakır için AAS kalibrasyon eğrisi ve doğrusal regresyon katsayısı (R^2).....	52
Şekil 12. Glisin liçi deney düzeneği	53
Şekil 13. Oda sıcaklığında sıcaklık ayarlı ve çalkalama işlemi.....	55
Şekil 14. Cıva çöktürme deneyleri akım şeması.....	55
Şekil 15. a) Üç faktörlü Box–Behnken tasarımı noktaları b) Üç faktörlü CCD tasarımı noktaları	57
Şekil 16. 22 °C Sülfür türlerinin pH ve Eh’a bağlı dağılımı.....	64
Şekil 17. 21 °C Sülfür türlerinin pH ve Eh’a bağlı dağılımı.....	65
Şekil 18. Sülfür içeriğini temsilen SO_4^{2-} iyonu girilerek oluşturulan Hg–S sistemine ait Eh–pH diyagramı (25 °C, 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} ve 8.0×10^{-4} mol/L)	66
Şekil 19. Dozaja göre Hg uzaklaştırma verimi (başlangıç Hg konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, süre 30 dk sıcaklık 20 °C pH 10.5.)	67
Şekil 20. Süreye göre Hg uzaklaştırma verimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, Hg:KEX oranı 32 kat, Sıcaklık 20 °C pH 10)	67
Şekil 21. Sıcaklığa göre Hg uzaklaştırma verimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, Süre 30 dk, Dozaj 32 pH 10)	68
Şekil 22. pH’a göre Hg uzaklaştırma verimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, Süre 30 dk, Dozaj 32 Sıcaklık 20 °C)	69
Şekil 23. Dozaja göre Hg uzaklaştırma verimi (başlangıç Hg konsantrasyonu: 25.51mg/L, pH: 10, çalkalama süresi: 30 dk., 200 dev/dk, sıcaklık 20 °C	70

Şekil 24. Dozaja göre metal kayıpları (Devir 200dev/dk, Sıcaklık 20 °C, 30 dk, pH 10).....	70
Şekil 25. Süreye göre Hg uzaklaştırma veriminin değişimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 25.51mg/L, pH: 10, 200 dev/dk, sıcaklık 20 °C Hg:Na ₂ S oranı 8:1)	71
Şekil 26. Sıcaklığa göre Hg uzaklaştırma veriminin değişimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 25,51mg/L, pH, 200 dev/dk, Hg:Na ₂ S oranı 8:1, Süre 30 dk.) 72	
Şekil 27. pH'a göre Hg uzaklaştırma veriminin değişimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu 25.51mg/L, 200 dev/dk, Hg Na ₂ S oranı 8:1, Süre 30 dk Sıcaklık 20°C)	72
Şekil 28. KEX için Süre ve dozaj etkileşimi yüzey yanıt grafiği (30 °C)	78
Şekil 29. KEX için Sıcaklık ve dozaj etkileşimi yüzey grafiği	79
Şekil 30. KEX için sıcaklık ve süre etkileşimi yüzey grafiği	80
Şekil 31. Na ₂ S için sıcaklık ve dozaj etkileşimi yüzey grafiği	85
Şekil 32. Na ₂ S ile çöktürülen HgS (Zinober) XRD grafiği	87
Şekil 33. KEX ile çöktürülen HgS(Zinober) XRD grafiği	88
Şekil 34. Na ₂ S ile çöktürme sonucu SEM-EDS analiz sonucu	88
Şekil 35. Na ₂ S ile çöktürme sonucu oluşan SEM-EDS görüntüsü.....	89
Şekil 36. KEX ile çöktürme sonucu SEM-EDS analiz sonucu	89
Şekil 37. KEX ile çöktürme sonucu SEM görüntüsü	90
Şekil 38. Na ₂ S ve KEX çöktürmesi sonrası aktif karbon (AC) ile seçilmiş metallerin (Au, Ag, Cu, Hg) kazanım verimlerinin karşılaştırılması (LoAC:Orjinal çözelti AC NAC: Na ₂ S sonrası AC, KAC: KEX sonrası AC).	92
Şekil 39. Na ₂ S ve KEX çöktürmesi sonrası reçine ile seçilmiş metallerin (Au, Ag, Cu, Hg) kazanım verimlerinin karşılaştırılması (LoR:Orjinal çözelti reçine, NR: Na ₂ S sonrası reçine, KR: KEX sonrası reçine)	94

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Cıva türlerinin çözünürlük değerleri (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2014)	2
Tablo 2. Cıva ve cıva bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Ying Chen vd., 2017; IARC, 1993)	3
Tablo 3. Cıva redoks potansiyelleri	4
Tablo 4. Soğuk buhar tekniğinde indirgen olan NaBH_4 ve SnCl_2 karşılaştırılması	5
Tablo 5. Cıva analiz standartlarının karşılaştırılması (Tassone vd., 2020; URL-3; URL-5; URL-6)	6
Tablo 6. Küresel cıva emisyonlarının sektörlere göre dağılımı	10
Tablo 7. Cevher türüne göre ASGM yöntemleri ve cıva kullanımı (Spiegel & Veiga, 2010; Tanzania, NAP, & MCIC, 2020)	13
Tablo 8. Altın için liç sistemleri	19
Tablo 9. Minimata sözleşmesi madde 7 ASGM faaliyetleri ve sözleşme gereklilikleri (Evers vd., 2016)	24
Tablo 10. 2022 Yılında AB Ülkelerinin 2005 yılına göre Hg emisyonlarının azalma oranı)(URL-2)	26
Tablo 11. Cıva uzaklaştırma yöntemleri avantaj dezavantajları (Hamutoğlu vd., 2012; Velepini & Pillay, 2019)	27
Tablo 12. Ksantat türleri (Wills & Finch, 2006).	38
Tablo 13. Bazı metal ksantat çözünürlük sabitleri (K_{sp})	38
Tablo 14. Numunenin başlıca oksit bileşimi	44
Tablo 15. Element içeriği	45
Tablo 16. Deneylerde ve analizlerde kullanılan kimyasallar	45
Tablo 17. Deneylerde kullanılan cihazlar	46
Tablo 18. Cıva tayini için hazırlanan standartların absorban sonuçları	48
Tablo 19. Altın analizi için kalibrasyon değerleri	51
Tablo 20. Gümüş analizi için kalibrasyon değerleri	51
Tablo 21. Bakır analizi için kalibrasyon değerleri	52
Tablo 22. KEX için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) parametre tablosu	59
Tablo 23. KEX için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) deney tablosu	59
Tablo 24. Na_2S için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) parametre tablosu	60
Tablo 25. Na_2S için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) deney tablosu	60
Tablo 26. Liç çözeltisinin AAS ile belirlenen element konsantrasyonları	63

Tablo 27. Seçilmiş metal sülfürlerinin çözünürlük Ksp değerleri (Rao, 2013).....	65
Tablo 28. KEX CCD deney tasarım tablosu ve yanıtları	74
Tablo 29. KEX deney verileri için ANOVA sonuçları	75
Tablo 30. KEX deney verileri için ANOVA sonuçları	76
Tablo 31. Model özeti.....	77
Tablo 32. Model tahminleri ve gerçekleştirilen optimum koşul deneyleri.....	80
Tablo 33. Na ₂ S CCD deney tasarım tablosu ve yanıtları	81
Tablo 34. Model özeti.....	82
Tablo 35. Na ₂ S Deney verileri için ANOVA sonuçları.....	83
Tablo 36. Na ₂ S deney verileri için ANOVA tablosu ve regresyon denklemi	84
Tablo 37. Model tahminleri ve gerçekleştirilen maksimum koşul deneyleri	86
Tablo 38 Tane boyut dağılımı	87
Tablo 39. Adsorpsiyon testlerinde kullanılan liç çözeltisinin analiz sonuçları	90
Tablo 40. Na ₂ S ve KEX ile liç çözeltisinden metal çöktürme verimlerinin değişimi	91
Tablo 41. Çöktürme sonrası çözeltiden aktif karbon ile metal adsorpsiyon verimleri	92
Tablo 42.Çöktürme sonrası çözeltiden reçine ile metal adsorpsiyon verimleri	93

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AAS	Atomik absorpsiyon spektrometresi
ANOVA	Varyans analizi
ASGM	Zanaatkâr ve küçük ölçekli altın madenciliği
CCD	Merkezi bileşik deney tasarımı
CV-AAS	Soğuk buhar atomik absorpsiyon spektroskopisi
Eh	Redoks potansiyeli
FIAS	Akış enjeksiyon analiz sistemi
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
ICP-AES	İndüktif eşleşmiş plazma – atomik emisyon spektroskopisi
ICP-MS	İndüktif eşleşmiş plazma – kütle spektrometresi
KAX	Potasyum amil ksantat
KEX	Potasyum etil ksantat
Ksp	Çözünürlük çarpımı sabiti
KS/m	KiloSiemens/metre
NAP / UEP	Ulusal eylem planı (national action plan)
NaDTC	Sodyum dietilditiyokarbamat
NH ₂ OH·HCl	Hidroksilamin hidroklorür
pH	Hidrojen iyon konsantrasyonu
ppb	Milyarda bir (µg/L)
ppm	Milyonda bir (mg/L)
R ²	Determinasyon katsayısı
Adj R ²	Düzeltilmiş determinasyon katsayısı
Rpm	Dakikadaki devir sayısı (rounds per minute)
SIBX	Sodyum izobütil ksantat
SEM-EDS	Taramalı elektron mikroskobu – enerji dağılımlı spektroskopi
TMT	Trimercaptotriazin
XRD	X-ışını difraksiyonu
WOA	Tüm cevher amalgamasyonu
Xe	Ksenon'un elektron dizilimi

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Ağır metal kirliliği sürekli büyümeye devam eden, küresel ölçekte bir sorundur. Cıva bu kirliliğin baş aktörlerinden biridir. Her yıl insan kaynaklı yaklaşık 2000 metrik ton cıva ekosisteme salınıyor. Bunun yaklaşık %40'ı zanaatkar ve küçük ölçekli altın madenciliği (ASGM) kaynaklıdır. Cıva buharı rüzgarla taşınabilir, suya, toprağa karışabilir çevreye ve insan sağlığına ciddi zararlar verir. Cıva buharı solunduğunda sinir sistemi, böbrekler ve solunum yolları üzerinde hasar bırakabilir. Ayrıca cıvanın suya karışması, balık ve diğer su canlılarında birikerek besin zinciri aracılığıyla insanlara ve hayvanlara geçebilir, bu da uzun vadede ciddi sağlık sorunlarına, hatta nörolojik hasarlara yol açabilir ASGM eski geleneksel bir yöntemdir, uygulaması basit olup altın kazanma verimi modern tekniklere göre düşüktür. Bu yöntemde altın eldesi için cıva kullanılır, cıva altını çekerek ona bağlanır ve cıva altın amalgamı oluşur. Daha sonra amalgam ısıtılarak cıva buharlaştırılır ve geriye altın kalır. Tüm bunların yanında altının tamamı kazanılamaz atıkta altın kalır. Kalan altın daha sonra hidrometalurjik yöntemlerle kazanılabilir. Bu yöntemlerin başında siyanür liçi gelir. Siyanür altını çözerken cıvayı da çözer ve fazlasıyla zararlı olan cıva-siyanür kompleksleri oluşturabilir. Bu komplekslerin zararlı etkilerinden dolayı siyanür yerine bir amino asit türü olan doğaya zararsız glisin ile liç tekniği geliştirilmiştir. Cıva, siyanür ve glisin ortamında çözünmektedir, hatta glisin ortamında çözünürlüğü daha da yüksektir. Cıva bu durumda işletmeler için sorun haline gelmektedir çünkü altın kazanımında aktif karbon adsorpsiyonu sürecinde değerli metallerin yanında cıva da gelmektedir. Cıvanın bulunması, altının aktif karbon tarafından tutulmasını zorlaştırır veya karbon kapasitesini düşürür, cıvanın sıyırma işlemini daha uzun hale getirir, elektro kazanımı zorlaştırır ve sağlık açısından tehlike oluşturur. Bu nedenle, cıvanın çözeltideki diğer metal konsantrasyonlarını etkilemeden, seçici bir şekilde çöktürülmesi gerekmektedir. Bu tez kapsamında glisin liçi sonrası çözünen cıvanın sülfür bileşikleriyle çöktürülerek uzaklaştırılması incelenmiştir. Metalik cıva, sülfürle bileşik oluşturarak HgS formuna dönüştürülerek cıva toksik olmayan hale getirilmiştir. Çöktürme işleminde organik reaktif olarak potasyum etil ksantat (KEX) ve inorganik reaktif olarak sodyum sülfür (Na₂S) kullanılmıştır.

1.2. Cıva

Cıva (Hg), tabiatta doğal olarak bulunan bir elementtir. Atmosferde uzun mesafeler boyunca taşınabilmesi, çevrede kalıcı olması, besin zincirinde birikebilmesi ve insan sağlığı üzerinde ciddi olumsuz etkiler yaratabilmesi nedeniyle küresel bir kirletici olarak kabul edilmektedir. Cıvanın doğal salınımı ve antropojenik (insan kaynaklı) kullanımı nedeniyle, toprak, hava, su ve yaban hayatındaki cıva kirliliği uzun yıllardadır küresel bir tehdit unsuru olmuştur (G. Liu, Cai, & O'Driscoll, 2011). Kimyasal sembolü Hg olan, atom numarası 80 ile periyodik tablonun 12. grubunda yer alan bir metaldir. Antik Yunan' da *Hydrargyrum* (parlak sıvı gümüş) adı ile bilinirdi. Oda sıcaklığında sıvı halde bulunan tek metaldir ve 13.6 g/cm³ yoğunluğa sahiptir (McAuliffe, 2016).

Doğada genellikle zinober (HgS) minerali olarak bulunur. Bu mineral, cıva üretiminde en çok kullanılan kaynaktır (Simon, Jönk, Wühl-Couturier, & Halbach, 2000). Cıva doğada üç ana formda bulunur; elementel cıva (Hg⁰), inorganik cıva (Hg¹⁺ ve Hg²⁺) ve organik metil cıva (IARC, 1993) Elementel cıva metalik cıva olarak da bilinir ve oda sıcaklığında sıvı formdadır. Havada buhar formunda bulunabilir. Elementel cıvanın, kaynama noktası 357 °C ergime noktası -38.829 °C' dir , 20 °C de buhar basıncı 0.17 Pa' dır (Simon vd., 2000). Cıva bileşiklerinin çözünürlük çarpımları (Ksp) incelendiğinde, özellikle HgS'nin 2.0×10^{-53} gibi son derece düşük bir Ksp değerine sahip olduğu görülmektedir. Bu durum, Hg²⁺ iyonlarının sülfid iyonları ile oluşturduğu çökeleğin son derece düşük çözünürlüğe sahip olduğunu ve bu nedenle kararlı bir katı faz olarak oluştuğunu göstermektedir (Tablo 1).

Tablo 1. Cıva türlerinin çözünürlük değerleri (Skoog, West, Holler, & Crouch, 2014)

Bileşik Adı	Bileşik Formülü	Çözünürlük Çarpımı (Ksp)
Cıva(I) bromür	Hg ₂ Br ₂	5.6×10^{-23}
Cıva(I) karbonat	Hg ₂ CO ₃	8.9×10^{-17}
Cıva(I) klorür	Hg ₂ Cl ₂	1.2×10^{-18}
Cıva(I) iyodür	Hg ₂ I ₂	4.7×10^{-29}
Cıva(I) tiyosiyanat	Hg ₂ (SCN) ₂	3.0×10^{-20}
Cıva(II) hidroksit	Hg(OH) ₂	3.6×10^{-26}
Cıva(II) sülfür	HgS	2.0×10^{-53}

İnorganik cıva, cıvanın kimyasal bileşiklerinde karbonla bağlanmadığı formudur. Bu formda cıva genellikle Hg^{1+} ve Hg^{2+} iyonları şeklinde ve çevrede, özellikle toprak ve sularda bulunur. Cıva Hg^{1+} formunda kararsızdır ve nadir görülür (UNEP, 2019a). Organik cıva, cıvanın en toksik formudur, su ekosistemlerinde biyolojik süreçlerle oluşur ve biyolojik organizmalarda birikir (Tablo 2) (Kozin & Hansen, 2013).

Tablo 2. Cıva ve cıva bileşiklerinin kimyasal ve fiziksel özellikleri (Ying Chen vd., 2017; IARC, 1993)

Kimyasal Adı	Moleküler Kütle	Erime Noktası (°C)	Tipik Fiziksel Tanımı	Yoğunluk	Çözünürlük
Cıva Metali (Hg^0 Elementel Cıva)	200,59	-38.87	Gümüş-beyaz, ağır, hareketli, sıvı metal	13.546 (20°C)	Nitrik asit, sülfürik asitte çözünür, seyreltik hidroklorik asit, su (30°C'de 2 µg/L), etanol vb. ile çözünmez.
Cıva(II) Asetat(İnorganik Cıva $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$)	318.7	178–180 (bozunur)	Beyaz kristaller veya kristal toz	3.27	Suda (10°C'de 250 g/L), etanolde ve asetik asitte çözünür.
Cıva(II) Klorür(İnorganik Cıva HgCl_2)	271.50	276	Renksiz, rombik, kokusuz kristal veya beyaz toz	5.44 (25°C)	Suda (20°C'de 69 g/L), metanol, etanol, amil alkol, aseton, formik asit, asetik asit vb. içinde çözünür, karbon disülfür içinde hafif çözünür.
Cıva(II) Oksit(İnorganik Cıva HgO)	216.6	500 (bozunur)	Sarı veya kırmızı, orto-romboik, kokusuz kristal toz	11.14	Suda (25°C'de 53 mg/L) çözünmez, asitlerde çözünür, ancak etanol, diyetil eter, aseton vb. gibi çözücülerde çözünmez. Etanol ve diyetil eterde çözünür, suda hafif çözünür.
Dimetilcıva(Organik Cıva $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$)	230.66	----	Tatlı kokulu renksiz sıvı	3.19 (20°C)	
Metilcıva Klorür(Organik Cıva CH_3HgCl)	251.10	167–168	Rahatsız edici kokulu beyaz kristal katı	4.06	Suda hafif çözünür.
Fenilcıva Asetat(Organik Cıva $\text{C}_6\text{H}_5\text{HgC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)	336.75	150	Beyazdan krem renginde, küçük, kokusuz, parlak kristaller	2.4	Etanol, benzen, asetik asit, aseton ve amonyum asetatla çözünür, suda (25°C'de 4.37 g/L) hafif çözünür.
Zinober (HgS)	232.66	583	Zinober ($\alpha\text{-HgS}$) Hekzagonal kristal yapıda, kırmızı ve genellikle doğal cevherlerde baskın formdur. Metazinober ($\beta\text{-HgS}$) Kübik kristal siyah yapıda, ve Hg^{2+} 'nin S^{2-} ile çökerir.	8.1	HgS , güçlü bazlar (1 mol/L KOH) ve asitler (12 mol/L HNO_3) ile çözünmez, ancak doymuş Na_2S çözeltisi veya kral suyu ile çözünebilir

Cıva, 0, +1 ve +2 oksidasyon durumlarında bulunur, tek değerlikli cıva yalnızca Hg–Hg bağlarında bulunur. 298.15 K (25 °C) ve 101.32 kPa'da standart hidrojen elektrotuna göre redoks potansiyelleri Tablo 3' teki gibidir (Simon vd., 2000).

Tablo 3. Cıva redoks potansiyelleri

Tepkime	E°, V
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0.851
$2 \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0.920
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.797
$\text{Hg}_2^{2+}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2(\text{CH}_3\text{COO})^-$	+0.511

1.2.1. Cıva Analiz Yöntemi

Hg analizi için çeşitli spektral teknikler kullanılmaktadır. En yaygın yöntemlerden biri Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) olup, bu yöntemin farklı türleri cıva analizinde tercih edilmektedir. Soğuk Buhar AAS (CV-AAS), elementel cıvanın sıvı örneklerden analizinde kullanılır. Grafit Fırın AAS (Graphite Furnace AAS - GFAAS), katı ve sıvı örneklerde düşük düzeyde cıva tayini için uygundur.

CV-AAS yöntemi, indirgenmiş cıva türlerinin gaz fazına geçirilerek tayin edilmesine olanak tanır. Bu yöntemler, sıklıkla Flow Injection Analysis System (FIAS) ile entegre edilerek otomatik örnekleme ve analiz yapılmasını sağlar. Ayrıca, iz miktardaki cıvanın belirlenmesinde İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) yöntemi kullanılmaktadır. Bu teknikler, sıvı, katı ve biyolojik örneklerdeki cıvanın toplam veya türlerine göre analiz edilmesine imkân tanır (Matthew. Matlock, Howerton, & Atwood, 2001; Skoog vd., 2014). ICP-AES ve ICP-MS gibi gelişmiş teknikler, daha düşük tespit sınırları sunar (URL-7).

Toplam cıva analizi, çevresel izleme, atık yönetimi ve toksikoloji gibi alanlarda kritik bir öneme sahiptir ve bu amaçla çeşitli standart yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında EPA 7470A, EPA 7471B, EPA 1631, ISO 12846:2012 ve ASTM D6722 protokolleri öne çıkmaktadır. Her bir yöntem, numune matrisine, analiz gereksinimlerine ve hedeflenen algılama sınırlarına göre farklı teknikler ve yaklaşımlar sunar. Cıva analizi, çevresel izleme, atık yönetimi ve toksikoloji gibi alanlarda kritik öneme sahip olup, farklı numune matrislerine uygun olarak çeşitli standart yöntemlerle

gerçekleştirilir. Bu yöntemler, analiz edilecek matrisin (sulu, katı vb.) özelliklerine göre değişen ön işlemler, dedeksiyon limitleri ve cihaz sistemleri içerir.

EPA 7470A yöntemi, atık su, yüzey suyu gibi sulu numunelerde toplam cıva tayini için kullanılır ve (CV-AAS) dayanır. Analiz öncesinde numunede bulunan cıva iyonları, genellikle kalay(II) klorür (SnCl_2) ile indirgenerek elementel forma (Hg^0) dönüştürülür. Bu yöntem, yaklaşık 0.2–1 $\mu\text{g/L}$ aralığında algılama sınırı ile basit, maliyet-etkin ve rutin çevresel izlemeye uygun bir tekniktir. Ancak ng/L (ppt) düzeyinde hassasiyet gerektiren uygulamalarda yetersiz kalabilir.

Cıva buharı üretiminde hem NaBH_4 hem de SnCl_2 , uygun konsantrasyonlarda kullanıldığında etkili ve tekrarlanabilir sinyal sağlar. NaBH_4 , güçlü indirgeme özelliği ile avantaj sağlarken, yüksek konsantrasyonlarda plazmayı bozabilir. SnCl_2 ise daha kararlı bir plazma ortamı sunar ancak indirgeme gücü daha düşüktür (Tablo 4) (Lisboa, Clasen, Oreste, Schwingel Ribeiro, & Vieira, 2015; P. Pohl, Jimenéz Zapata, Voges, Bings, & Broekaert, 2008).

Tablo 4. Soğuk buhar tekniğinde indirgen olan NaBH_4 ve SnCl_2 karşılaştırılması

Özellik	NaBH_4	SnCl_2
İndirgeme gücü	Yüksek	Orta
Optimum konsantrasyon	%0.1	%4
Stabilizasyon	NaOH (%0.04 mol/l)	HCl (0.5 mol/L)
H_2 üretimi	Evet (fazlası sorun yaratır)	Hayır
Sinyal şiddeti	Yüksek	Orta-yüksek
Plazma kararlılığı	Düşebilir	Yüksek
Hidroliz riski	Yok	Var

EPA 7471B ise toprak, çamur ve tortu gibi katı numunelerde CV-AAS uygulamasıdır. Numuneler genellikle HNO_3/HCl (kral suyu) gibi asit karışımlarıyla çözündürülür. Bu yöntem, karmaşık matrislerde güvenilir sonuçlar sağlayabilse de çözündürme işlemi zaman alıcı olup cıva kaybı riski taşır (Tablo 5).

EPA 1631, özellikle temiz su gibi düşük cıva seviyelerinin izlenmesi gereken ortamlarda kullanılır. Bu yöntemde numune BrCl ile oksitlenir, SnCl_2 ile indirgenir, ardından altın amalgamasyonu ve termal desorpsiyon adımları uygulanır. Tayin, soğuk buhar atomik floresans spektrometrisi (CV-AFS) ile gerçekleştirilir ve ~0.2 ng/L (ppt)

düzeyinde hassasiyet sağlanabilir. Yüksek hassasiyetine rağmen, karmaşık matrislerde (örneğin atık su) ek ön işlemler gerektirmesi, yöntemi daha zahmetli hale getirebilir.

Tablo 5. Cıva analiz standartlarının karşılaştırılması (Tassone vd., 2020; URL-3; URL-5; URL-6)

	EPA 7470A	EPA 1631	ISO 12846:2012	ASTM D6722-19
Numune Türü	Sulu numuneler (atık su, yeraltı suyu, yüzey suları)	Sulu numuneler (temiz sular, atık su)	Sulu numuneler (içme suyu, atık su, yüzey suları)	Kömür, kömür yanma kalıntıları, aktif karbon sorbent malzemeler
Analiz Tekniği	Soğuk Buhar Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (CV-AAS)	Soğuk Buhar Atomik Floresans Spektrometrisi (CV-AFS)	CV-AAS veya CV-AFS (hidrür üretimi isteğe bağlı)	Termal ayrıştırma, altın amalgamasyon ve CV-AAS
Algı Sınırı	~0.2 µg/L (µg/L)	~0.2 ng/L (ppt)	~0.1–0.5 µg/L (yönteme bağlı)	~0.01 µg/g (mg/L)
Ön İşlem	Oksidasyon (örn., kral suyu), indirgeme (SnCl ₂ ile Hg ⁰ a)	Oksidasyon (BrCl ile), indirgeme, altın amalgamasyonu, termal desorpsiyon	Oksidasyon, indirgeme, isteğe bağlı hidrür üretimi	Termal ayrıştırma (800°C), katalitik dönüşüm (550°C), altın amalgamasyonu
Ekipman Gereksinimi	CV-AAS spektrofotometresi, indirgeme sistemi	CV-AFS spektrofotometresi, altın amalgamator	CV-AAS veya CV-AFS spektrofotometresi, hidrür jeneratörü (isteğe bağlı)	Termal ayrıştırma fırını, altın amalgamator, CV-AAS spektrofotometresi
Avantajlar	- Basit ve maliyet-etkin - Rutin sulu numune analizleri için uygun	- Ultra düşük konsantrasyonlarda yüksek hassasiyet - Temiz su için ideal	- Esnek (CV-AAS veya CV-AFS) - Uluslararası standart - Uyarlanabilir	- Çözündürme gerektirmez - Kömür ve sorbent malzemeler için optimize - Hızlı analiz
Sınırlamalar	- Düşük hassasiyet (ng/L için uygun değil) - Organik madde interferansı	- Karmaşık ve pahalı ekipman - Uzman operatör gerektirir.	- Hidrür üretimi ek ekipman gerektirir - Matrise bağlı optimizasyon gerekir	- Kömür ve kalıntılara özgü - Düşük konsantrasyonlar için hassasiyet sınırlı

1.2.2. Cıvanın İnsan Sağlığına Etkileri

Cıvanın toksik etkileri uzun zamandır bilinmekte olup, bu etkiler tarih boyunca hem toplumsal hem de endüstriyel alanlarda çeşitli örneklerle gözlemlenmiştir. Özellikle 19.

yüzyılda şapka üretiminde kullanılan cıva bileşikleri, bu alanda çalışan bireylerde yaygın zehirlenmelere yol açmıştır. Keçeyi sertleştirmek amacıyla kürk işlemede kullanılan bu bileşikler, işçilerin sürekli maruziyeti sonucunda *merkurializm* olarak bilinen cıva kaynaklı kronik zehirlenme belirtilerinin görülmesine yol açmıştır. Diş kaybı, titreme, kas seğirmeleri, ruh hali değişiklikleri, depresyon, sinirlilik ve nörolojik bozukluklar bu durumun başlıca belirtilerindendir (Skoog vd., 2014). Cıvanın tüm formları toksiktir, ancak nörotoksin olan metil cıva gibi organik formları özellikle tehlikelidir. Akut cıva maruziyeti sinir sisteminde kalıcı hasara yol açarak, duyu bozuklukları, titreme, bulanık görme, konuşma bozukluğu, işitme güçlüğü, körlük, sağırılık ve ölüm gibi çeşitli semptomlara neden olabilir. Nörotoksositeye ek olarak, inorganik ve/veya organik formlardaki cıva diğer sistemleri etkileyebilir ve sırayla böbrek toksisitesi, miyokard enfarktüsü, bağışıklık bozukluğu ve düzensiz kan basıncı gibi olumsuz etkilere neden olabilir (G. Liu vd., 2011).

Cıvanın toksisitesini daha karmaşık hâle getiren temel unsur hem inorganik hem de organik bileşikler oluşturabilmesidir. İnorganik cıva bileşikleri, vücut dokularında düşük çözünürlüğe sahip oldukları için organik türevlerine kıyasla vücuttan daha hızlı atılmaktadır. Buna karşılık, genellikle metil cıva gibi alkil bileşikleri formunda bulunan organik cıva, yağ dokularında çözünerek karaciğer gibi organlarda birikir ve toksik seviyelere ulaştığında oldukça yavaş bir şekilde elimine edilir. Bu nedenle, bu bileşiklerle çalışırken deneyimli araştırmacıların dahi yüksek düzeyde dikkat göstermesi gerekmektedir. Nitekim 1997 yılında Dartmouth College'dan Dr. Karen Wetterhahn, laboratuvar ortamında metil cıvaya maruz kalması sonucu hayatını kaybetmiştir, oysa kendisi bu alandaki en yetkin uzmanlardan biri olarak kabul edilmektedir (Skoog vd., 2014).

Cıva, canlı organizmalarda birikme eğiliminde olan ve besin zincirinde biyolojik olarak artış gösteren kararlı ve hareketli bir elementtir. Bu nedenle Hg'ye maruz kalma, besin zincirinin üst seviyelerinde artış göstermektedir. Cıvanın toksisitesi, elementin bulunduğu kimyasal forma bağlıdır. En toksik formu ise, bakterilerin metilasyon süreciyle oluşturduğu, yüksek biyoyararlanıma sahip metil cıvadır. Metil cıva, proteine yüksek afinite gösterdiğinden, özellikle kas dokusu gibi protein açısından zengin bölgelerde depolanmaktadır (URL-4).

İnsanlarda metil cıva alımı, balık türleri ve okyanus havzaları gibi coğrafi faktörlerle doğrudan ilişkilidir, özellikle tropikal, ılıman ve Arktik bölgelerdeki tatlı su

ve deniz ürünlerinde yüksek cıva konsantrasyonları gözlenmektedir. Küresel ölçekte, ton balığı ve kılıç balığı gibi ticari açıdan önemli türler, içerdikleri yüksek cıva seviyeleri nedeniyle insan maruziyetinin başlıca kaynakları arasında yer almaktadır. Arktikte cıva seviyelerinde son 150 yılda görülen on kat artış ve bölgedeki hızlı iklim değişikliği, küresel cıva döngüsünü anlamak için kritik öneme sahiptir. Benzer şekilde, Güney Amerika'daki büyük nehir havzaları, yoğun balık tüketimi ve özellikle (ASGM) faaliyetlerinden kaynaklanan cıva kirliliği nedeniyle yüksek insan maruziyetinin yaşandığı bölgelerdir (UNEP, 2019a).

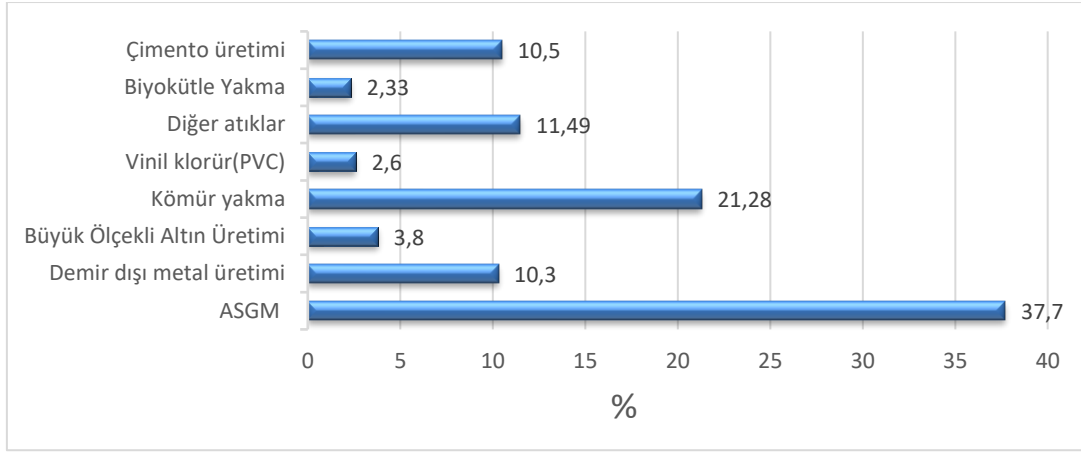
Cıva, bilinen hiçbir temel biyolojik işlevi olmayan ve en toksik metaller arasında yer alan bir elementtir (UNEP, 2019a). Düşük seviyelerdeki maruziyet dahi önemli biyokimyasal süreçleri bozabilir ve sinir sistemi ile beyin fonksiyonlarında geri döndürülemez hasarlara yol açabilir. Ayrıca, embriyotoksik ve mutajenik özellikler sergilemekte, kardiyovasküler bozukluklara da neden olabilmektedir (Roman vd., 2011).

Amerikan Gıda ve İlaç Dairesi (FDA), insan tüketimi için balıklarda toplam cıva miktarı için yasal sınırı 1 mg/L olarak belirlemiştir. Çevre Koruma Ajansı (EPA) ise içme sularındaki sınırı 2 µg/L düzeyinde tutmaktadır. Dolayısıyla yalnızca halk sağlığı açısından değil, aynı zamanda yerel balıkçılık faaliyetleri ve ekosistem dengesi bakımından da ciddi bir çevresel tehdit oluşturmaktadır (Skoog vd., 2014).

1.3. Cıva Kaynakları

Cıva yatakları, 40'tan fazla ülkede bulunmaktadır, dünya genelindeki toplam cıva kaynakları 715 bin ton olarak tahmin edilmektedir. ABD Jeolojik Araştırma Enstitüsü'ne göre, 2020 yılında dünya genelinde yaklaşık olarak 3700 ton cıva üretilmiştir. Cıva üreten ülkeler (ton cinsinden) şu şekildedir, Çin 3400, Tacikistan 100 , Meksika 60, Arjantin 50, Peru 40, Norveç 20 ve Kırgızistan 15, diğer ülkeler ise toplamda 20 ton üretmiştir (Mustafin, Trifonov, Anisimova, & Struchkov, 2022). Meksika, İspanyol sömürge döneminden kalma gümüş madenciliği atıklarından cıva kazanımı yapmaktadır. Bir zamanlar dünyanın en önemli cıva üretim merkezlerinden biri olan İspanya'daki tarihi Almaden Madeninde ise madencilik faaliyetleri 2003 yılında sona ermiştir (URL-10). Cıva hem doğal süreçler hem de insan faaliyetleri sonucunda atmosferde genellikle elementel formda (Hg^0) yayılır. Bu form, metalik bir element için olağandışı olan yüksek uçuculuk özelliğine sahiptir. Yayılma sonrasında elementel cıva, atmosferde oksitlenerek

Hg^{2+} formuna dönüşür ve kara veya okyanus yüzeyine çökelir (Lamborg vd., 2014). Havadaki başlıca uçucu cıva türü metalik cıvadır, ancak dimetil cıva da bulunabilir. Cıva klorür ve metil cıva hidroksit gibi cıva bileşikleri kar, yağmur, durgun ve akan su dahil olmak üzere tatlı suda da nispeten kararlıdır. $HgCl_4$ deniz suyundaki baskın cıva formudur (IARC, 1993). İnsanların metil cıvaya maruz kalmasının büyük bir kısmından deniz canlıları sorumludur (Obrist vd., 2018). Birleşmiş Milletler Çevre Programına (UNEP) göre insan kaynaklı cıva emisyonlarının başlıca ASGM, kömürün yanması, demir dışı metal üretimi, çimento üretimi, klor alkali tesisleri, pil, floresan lambalar, termometreler, amalgam dolgular gibi ürünlerden kaynaklanmaktadır (Şekil 1) (URL-1; URL-10).



Şekil 1. Sektörlere göre cıva emisyonları

Küresel ölçekte cıva emisyonlarının sektörel dağılımı incelendiğinde, en büyük payın ASGM'ye ait olduğu görülmektedir. Bunu termik santrallerde kömür yakımı, çimento üretimi ve demir dışı metal üretimi takip etmektedir. Bu dağılıma ilişkin detaylı veriler Tablo 6'da gösterilmiştir (UNEP, 2019b).

Cıva maruziyeti küresel bir sorundur. Her yıl yaklaşık 9000 ton cıva atmosfer, su ve toprağa salınmaktadır (UNEP, 2024). Kömürle çalışan termik santrallerin cıva emisyonlarının kaynağı, kömürün doğal yapısında bulunan ve yanma süreci sırasında serbest kalan cıvadır. Kömür genellikle yüksek cıva konsantrasyonlarına sahip olmasa da termik santrallerde büyük miktarlarda kömür yakılması küresel ölçekte salınan cıva miktarını önemli hale getirmektedir (UNEP, 2019a).

Kömür, türüne göre HgS , metil cıva ve kil minerallerine bağlı olan Hg olmak üzere farklı cıva formları içerir genellikle Hg 'nin çoğunun, özellikle pirit olmak üzere sülfür

mineralleriyle kombinasyon halinde bulunduğu düşünülmektedir. Cıva-pirit ilişkisi, bazı kömürlerdeki Hg'nin %65-70'ini oluşturur (Glodek & Pacyna, 2009; Kung vd., 2024).

Tablo 6. Küresel cıva emisyonlarının sektörlere göre dağılımı

Kaynak	Emisyon Kaynağı	Miktar (Ton)	Yüzde (%)
Geleneksel ve küçük ölçekli altın madenciliği(ASGM)	Altın madenciliği	838	37.7
	Evsel yakma	38.3	2.33
Biyokütle yakma	Endüstri	7.92	
	Enerji santralleri	5.68	
Çimento üretimi	Çimento (kömür dışı yakıtlar)	233.14	10.50
Kremasyon emisyonları	Kremasyon emisyonları	3.77	0.17
Klor-alkali üretimi	Kapasiteye dayalı	13.50	0.68
	Üretime dayalı	1.61	
Demir dışı metal üretimi	Alüminyum, Bakır, Çinko	228.45	10.30
Büyük ölçekli altın üretimi	Altın üretimi	84.50	3.80
Cıva üretimi	Cıva üretimi	13.80	0.62
Petrol rafinasyonu	Petrol rafinasyonu	14.40	0.65
Dökme demir ve çelik üretimi	Dökme demir ve çelik üretimi	29.80	1.34
Kömür yakma (evsel, ulaşım)	Linyit/Taş Kömürü	55.77	2.51
Gaz yakma (evsel, ulaşım)	Doğal gaz	0.16	0.01
Petrol yakma (evsel, ulaşım)	Ham petrol/Yakıt Yağı	2.70	0.12
Kömür yakma (endüstriyel)	Çimento, demir çelik vb.	124.10	5.67
Gaz yakma (endüstriyel)	Doğal gaz	0.12	0.01
Petrol yakma (endüstriyel)	Ham petrol/Yakıt Yağı	1.40	0.06
Kömür yakma (termik santraller)	Linyit, Antrasit, Bitümlü kömür	291.64	13.10
Gaz yakma (termik santraller)	Doğal gaz	0.35	0.02
Petrol yakma (termik santraller)	Ağır fuel oil, Hafif fuel oil	2.44	0.11
İkincil çelik üretimi	İkincil çelik üretimi	10.10	0.46
Vinil-klorür monomer üretimi	Vinil-klorür monomer üretimi	58.20	2.60
Diğer atıklar	Diğer atıklar	147.00	6.60
Atık yakma	Atık yakma	15.00	0.67
Toplam		2220	100

Ayrıca linyit, bitümlü kömüre göre daha fazla cıva içerir. Kömürün yakılması sonucu yılda yaklaşık 560 ton cıva emisyonu olduğu belirtilmektedir. Dünya

genelindeki yıllık kömür tüketiminde %50 ile Çin ilk sırada yer almakta olup, % 11 Hindistan, % 9 ABD ve listenin devamında Japonya ve Rusya gelmekte. Çimento üretiminde ise kullanılan hammaddelere bağlı olarak çeşitli cıva kaynakları olabilir. 2022 yılında yaklaşık 150 milyon ton çimento tüketimi gerçekleşmiştir. Yüksek fırın çimentosu üretiminde, en büyük cıva kaynağı alçıdır (Kogut, Górecki, & Burmistrz, 2021).

1.3.1. Cıva ile Altın Üretimi-Amalgamlama

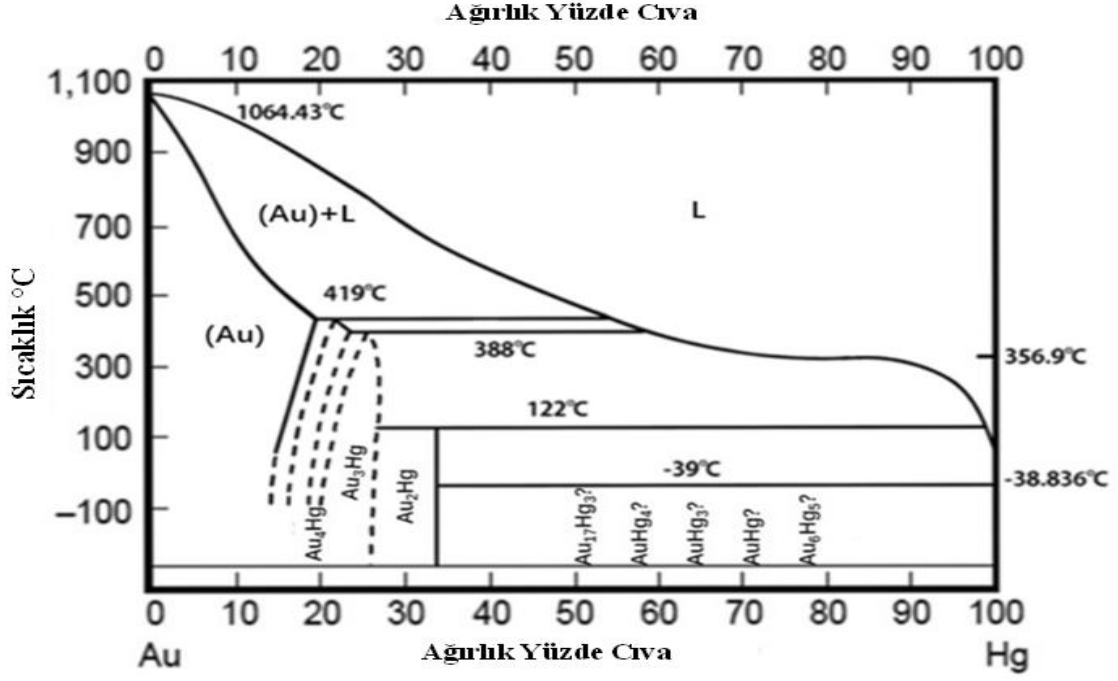
Cıva ile altın arasındaki etkileşim, madencilik tarihinde amalgamasyon adı verilen kritik bir yöntemin gelişimine yol açmıştır. Bu yöntemde, sıvı cıva, altını yüzeyden çözerek bir tür fiziksel karışım olan amalgamı oluşturur, bu sayede altın cevherden kolayca ayrıştırılır.

Elde edilen amalgam, ısıtılarak cıvanın buharlaşmasıyla saf altına dönüştürülür (Craw & Palmer, 2025). Cıva, altın kazanımında antik çağlardan (M.Ö 2000) beri kullanılmaktadır (Nuryanty, Riani, Abidin, Sutjahjo, & Riyadi, 2024).

Cıva ile altın arasındaki temas oldukça hızlı olup, sıvı cıva altın yüzeyini saniyeler içinde ıslatmakta ve yayılmaktadır. Bu durum, ilk aşamada kimyasal reaksiyondan çok yüzey difüzyonu ile açıklanmaktadır. Ancak altının cıva içinde çözünmesi ve Au–Hg intermetalik bileşiklerinin oluşumu daha yavaş bir süreçtir. Oda sıcaklığındaki sıvı cıva, içinde çok az miktarda altın çözebilir ve bu oran en fazla %0.14'tür. Buna karşılık, katı altın fazında çözünmüş cıva miktarı yaklaşık %13 atomik Hg seviyesindedir. Bu da altının, cıvayı kendi kristal yapısı içerisinde daha fazla barındırabildiğini, ancak cıvanın altını sıvı fazda çok az çözebildiğini göstermektedir (Kozin & Hansen, 2013). Sıvı cıvanın altın içindeki maksimum çözünürlüğü sıcaklığa bağlı olarak değişmekte olup, 100°C de %17.8 atom, 225°C'de %16.1 atom, 300°C'de %16.95 atom, 400°C'de %17.3 atom ve 419°C'de %19.8 atom olarak bildirilmiştir (2). Yapılan çalışmalar, Au–Hg sisteminde katı çözelti sınırlarının ve termodinamik özelliklerin belirlenmesinde hâlen bazı belirsizliklerin sürdüğünü göstermektedir.

X-ışını çalışmaları kapsamında, kafes parametreleri kullanarak katı çözelti sınırının %15–16 atomik Hg aralığında olduğunu belirlemiştir. Altındaki sıvı cıvanın maksimum çözünürlüğü 100-420°C' de sıcaklık aralığında hafifçe değişerek yaklaşık %16.7 atomik Hg civarındadır. Diğer yandan, başka bir çalışmada 218°C' de %16, 300°C'de %16.95

ve 400°C'de %17.3 atomik Hg çözünürlüğü bildirilmiştir (Chudnenko & Pal'yanova, 2013).



Şekil 2. Au-Hg ikili faz diyagramı (Okamoto & Massalski, 1989)

Au ve Hg periyodik tabloda komşu olmalarına rağmen, fiziksel ve kimyasal özellikleri büyük farklılıklar gösterir: Au $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$ ve (Hg) $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^2$ elektron dizilimine sahiptir. Altın yüksek erime noktası (1064 °C), yüksek yoğunluk (19.32 g/cm³) ve güçlü metal-metal bağlarla öne çıkarken, cıva, düşük erime noktası (–39 °C), daha düşük yoğunluk (13.53 g/cm³) ve zayıf iletkenlik (10.4 kS/m) gibi sıra dışı özelliklere sahiptir. Bu farkların temel nedeni, görelilik etkiler olarak açıklanmaktadır (Norrby, 1991).

Cıva atomundaki yüksek çekirdek yükü nedeniyle 6s² elektronları ışık hızına yakın hızlarda hareket eder, bu da onların enerjisini düşürerek bağ yapımına katılmalarını engeller. Sonuç olarak Hg–Hg bağları zayıf kalır ve cıva oda sıcaklığında sıvı olur. Ayrıca, kristal yapısındaki Hg–Hg bağ uzaklıklarının beklenenden %16 daha uzun olması da bu zayıflığı desteklemektedir. Altın ile cıva arasındaki bu fiziksel farklılıklar, amalgam oluşumunu mümkün kılan temel unsurları oluşturur ve kimyasal bağların göreliliktekilerle nasıl değişebileceğine dair çarpıcı bir örnek teşkil eder (Norrby, 1991).

Amalgam oluşumu temelde fiziksel bir etkileşim olmasına rağmen, bu sürecin ardında altın ve cıva atomlarının elektronik yapıları ve bağlanma eğilimleri yatmaktadır. Özellikle Au ve Hg atomlarının amalgam oluştururken gösterdiği bağlanma özellikleri, 6s elektronlarının enerji seviyelerinde ve orbital yapılarında göreceli (*relativistik*) etkiler nedeniyle önemli değişiklikler sergiler. Bu değişiklikler, oluşan bağın uzunluğunu ve bağ ayrışma enerjisini doğrudan etkileyerek amalgamın yapısal kararlılığını belirler. Ayrıca, Hg ve Au arasındaki yük transferi ve moleküler orbital etkileşimleri de bağın kuvvetini artırabilir veya azaltabilir. Bu nedenle, Au-Hg amalgamlarının kimyasal özelliklerini derinlemesine anlamak için relativistik ve kuantum kimyasal yaklaşımlar büyük önem taşımaktadır (Kraka, Filatov, & Cremer, 2009).

Amalgamasyon yöntemi, cevherin türüne göre değişen ön işlemler gerektirir. (Tablo 7). Her ne kadar siyanürleme ve flotasyon yöntemleri teknik olarak küçük ölçekli uygulamalarda yer yer kullanılabilirse de bunlar genellikle ASGM kapsamına girmez. Ancak bazı yarı-endüstriyel işletmelerde siyanürleme ve flotasyon gibi yöntemlere sınırlı ölçüde başvurulabilmektedir (UNEP, 2019a).

Tablo 7. Cevher türüne göre ASGM yöntemleri ve cıva kullanımı (Spiegel & Veiga, 2010; Tanzania, NAP, & MCIC, 2020)

Cevher Türü	Kullanılan Yöntem	Açıklama	Cıva Kullanımı
Alüvyon	Gravite + Kısmi Amalgamasyon	Serbest altın graviteyle kazanılır, ardından bazen cıva ile amalgam yapılır.	Düşük–Orta düzeyde
Alüvyon Sert Kaya	Bütün Cevher Amalgamasyonu (WOA)	Cevherin tamamı öğütülüp doğrudan cıva ile karıştırılır.	Yüksek ve çevre için riskli
Sert Kaya (Primer)	Kırma–Öğütme Gravite Amalgamasyon	Öğütülmüş cevherden konsantre elde edilir, sonra amalgam yapılır.	Orta–Yüksek
Sert Kaya/ Sulfürlü	Flotasyon	Sulfürlü minerallerden altın, yüzey özellikleri kullanılarak yüzdürülerek ayrılır.	Genellikle kullanılmaz
Refrakter/Sulfürlü	Siyanürleme	Altın siyanür ile çözündürülür.	Cıva ile kullanımı çok tehlikelidir

Nehirlerden ve dere yataklarından elde edilen alüvyal altın cevherleri genellikle serbest halde bulunur. Bu tür cevherler elenerek tane boyutlarına göre sınıflandırıldıktan sonra yoğunluk farkına dayalı ayırma yöntemleriyle konsantre edilir ve ardından cıva ile

amalgam yapılır. Örneğin, oluklara paspas serilerek yüksek yoğunluklu altın, paspasın tüyleri arasında tutulur. Tutulan altın yıkanarak konsantre edilir ve sonrasında cıva ile birleştirilir. Eğer cevher yeraltı veya açık ocak madenciliği ile çıkarılıyorsa, kırma, eleme ve öğütme işlemlerinden geçer. Bu işlemlerden sonra gravite yöntemiyle konsantre elde edilir ve amalgamasyon süreci uygulanır. Amalgamasyon sonrasında altın kazanım verimi artarken, kontrollü uygulamalarda cıva kullanımı azalabilir (Veiga vd., 2006).

Amalgamasyon sürecinde, metalik cıva genellikle cevherin tamamına doğrudan uygulanır veya sınıflandırılıp öğütüldükten sonra eklenir. Ardından, altın-cıva karışımı yakılarak cıva buharlaştırılır ve geriye yalnızca altın kalır. Cevherin tamamına doğrudan uygulanan yöntem, fazla cıva kullanımına ve çevreye yüksek miktarda cıva salınımına neden olduğu için en kötü yöntemlerden biri olarak kabul edilir. Çevreye salınan cıva, zamanla organik cıvaya dönüşerek biyolojik olarak birikme potansiyeline sahiptir. Ayrıca, altın kazanım verimi de konsantre miktarıyla orantılı olarak düşer (WHO, 2016)

ASGM yöntemindeki verimsizlikler nedeniyle, birçok bölgede kazanılan her kilogram altın için tahmini olarak iki kilogram cıvanın çevreye salındığı belirtilmiştir. Cıva salım seviyelerinin kullanılan teknolojiye göre değiştiği, örneğin cevher konsantre edilmeden cıva kullanıldığında cıva/altın oranının 3:1'den fazla olabileceği, retort sistemleri kullanıldığında ise bu oranın 0.001:1'e kadar düşebileceği ifade edilmiştir (Spiegel & Veiga, 2010).

Altın eldesinde cıva kullanımının tarihsel süreçte birçok farklı uygulaması olmakla birlikte, 19. yüzyılın sonlarına doğru bu işlemleri mekanize eden çeşitli sistemler geliştirilmiştir. Ball (1880) tarafından geliştirilen sistem, kırılıp öğütülen ve şlam haline getirilen cevherin ardışık cıva dolu haznelerden geçirilmesiyle altınla cıvanın amalgam oluşturmamasını, ardından bu amalgamın ısıtılarak cıvanın geri kazanılıp altının ayrılmasını sağlamaktadır. Bu patent, yalnızca altının kazanımına değil, aynı zamanda cıvanın tekrar kullanılmasına da olanak tanıyarak çevresel kayıpları azaltmayı hedeflemiştir. Bu yönüyle mekanize amalgamasyon sistemlerinin erken ve önemli örneklerinden biridir (Ball, 1880).

Gravimetrik konsantrasyon işlemi, cıva salınımını azaltmaya yönelik bir yöntem olarak uygulanmaktadır. Ancak bu sürecin tam olarak benimsenmemesi nedeniyle, proste kullanılan cıvanın büyük bir kısmı çevreye yayılmaktadır. İşlemde yaygın olarak "Şili değirmeni" olarak bilinen çarklı değirmen sistemi kullanılmaktadır. Bu sistemde cevher, su ve bazen cıva eklenerek öğütülür, altının serbestleşmesi sağlanır ve daha hafif

malzemeler oluklar aracılığıyla ayrılır. İşlenen malzeme daha sonra siyanürleme tesislerine yönlendirilerek çözündürme işlemi uygulanır (MAAE vd., 2020) (EPA, Ministry of Environment, & MCIC, 2020; Tanzania vd., 2020).

ASGM faaliyetlerinde yaygın olarak kullanılan bir diğer yöntem, yerel olarak "chancha" olarak bilinen metalik silindirlerde gerçekleştirilen amalgamasyondur (Şekil 3b). Bu süreçte, altını çekmek ve amalgam oluşturmak amacıyla cıva kullanılır. Öğütülen malzeme plastik küvetlerde toplanarak gravimetrik bir işlemle yoğunluk farklarına göre ayrıştırılır. Ardından, cıva ve altın içeren amalgam bir bezle sıkıştırılarak fazla suyu alınır ve sünger altın (Şekil 3c) elde edilmesi için yakılır. Siyanürleme, altın kazanımında son yıllarda yaygınlaşmış olup öğütülmüş cevherin siyanür çözeltisi içinde çözünmesini sağlar. Ancak bu süreç yüksek hacimli işleme ihtiyaç duyduğundan bireysel madenciler için uygulanabilirliği sınırlıdır (Tanzania vd., 2020).

Yaygın olarak amalgamasyon atıkları siyanürleme tesislerine satılmakta veya aynı tesiste her iki yöntem de uygulanmaktadır. Sahada yürütülen çalışmalar, Şili değirmenlerde (Şekil 3d) biriken malzemenin doğrudan siyanürleme yöntemiyle işlenebileceğini ortaya koymaktadır. Ancak, alışlagelmiş uygulamalar nedeniyle cıva kullanımına devam edilmektedir (EPA vd., 2020; MAAE vd., 2020).

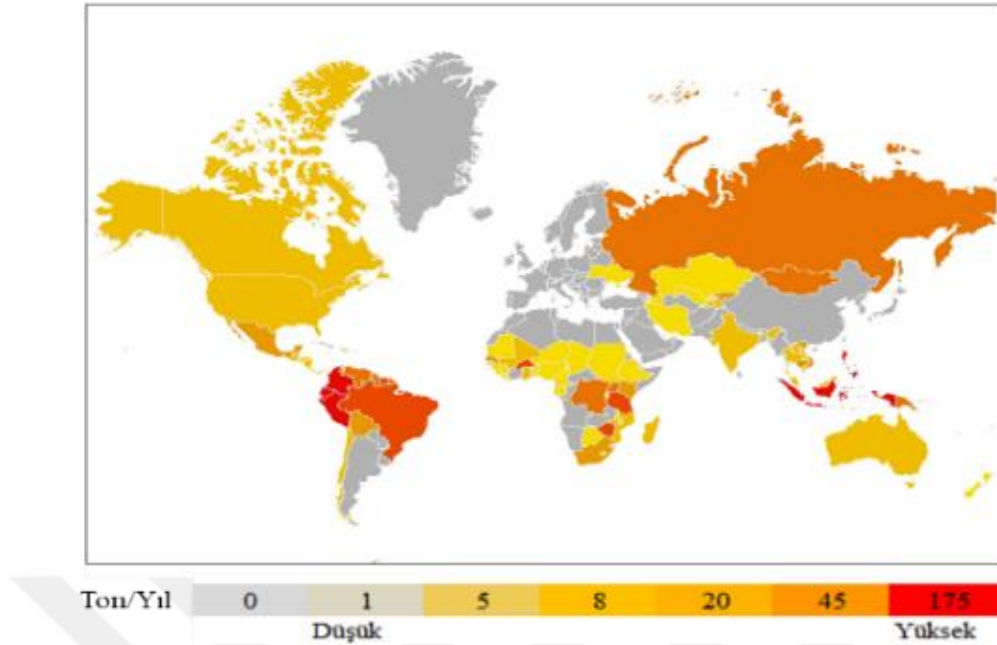


Şekil 3. ASGM Altın üretimi a) altın eleme tavası b) değirmen(Chancha) c) Sünger altın(cıva buharlaştırma sonrası kalan altın d) çarklı değirmen(şili değirmen) (MAAE, Ecuador, & MCIC, 2020)

Altın içeren ham konsantrelerden cıva ile altın kazanımını artırmaya yönelik bir yöntem, Mamaev ve arkadaşları (2006) tarafından geliştirilen RU2287596C1 numaralı patentte detaylandırılmıştır. Bu yöntemde, ham konsantre, suyla 1:0.25 oranında karıştırılarak bulamaç haline getirilir ve alkol bazlı iyot ile potasyum iyodür çözeltisinden oluşan bir reaktif (48-72 mg/kg) eklenerek 30 dk. buharlaştırılır. Bu reaktif, altın yüzeyindeki kirleticileri temizler ve cıvayla etkileşimi kolaylaştıran bir iyon tabakası oluşturur. Ardından cıva eklenerek 20 dakika karıştırılır ve amalgam elde edilir. Amalgam, ısıtılarak cıvanın buharlaştırılmasıyla ayrıştırılır. Cıva buharı toplanıp yeniden kullanılırken, geriye saf altın kalır. Bu yöntem, manyetik fraksiyonu yüksek konsantrelerde altın verimini artırır, cıva tüketimini azaltır ve mevcut tesislerde kolayca uygulanabilir (Mamaev vd., 2006).

ASGM, genellikle profesyonel madencilik şirketleri yerine bağımsız madenciler veya yerel halk tarafından yapılan, düşük maliyetli bir altın madenciliği türüdür. ASGM, teknoloji gerektirmeyen ve metalik cıva kullanılarak altın kazanımı yapılan bir yöntem olup dünya altın üretiminin yaklaşık %12-15'ini karşılamaktadır. Dünya genelinde yaklaşık 70 ülkede (Şekil 4) 10-15 milyon insan ASGM faaliyetlerine katılmaktadır, bunların 4-5 milyonu çocuklardan oluşmaktadır (UNEP, 2019a).

ASGM altın üretimine ilişkin tahminler, 27 ülkeyi kapsayan bir rapora göre, bu ülkelerde yıllık ASGM altın üretimi 0.02 ile 53.8 ton arasında değişmekte, toplam üretim ise 368.3 ton olup yaklaşık 23 milyar ABD doları değerindedir. Hg:Au oranı yaklaşık olarak 2.6:1'dir. Cıva kullanımının yoğun olduğu ülkeler arasında Endonezya, Burkina Faso ve Madagaskar yer alırken, daha az cıva kullanılan ASGM operasyonları Demokratik Kongo Cumhuriyeti, Nijerya, Sierra Leone ve Gana'da gözlemlenmiştir. Bazı ülkeler ASGM altınının tamamen veya kısmen cıva kullanılarak üretilip üretilmediğine dair veri sunmazken yedi ülke yaklaşık kullanım oranlarını raporlamıştır. Çad'da %94, Ekvador'da %40, Gine'de %60, Uganda'da %73, Mali'de %88, Zimbabve'de %96 ve Gana'da ise sert kaya madenciliğinde %100, alüvyal madencilikte %60 ile %100 arasında değişen oranlarda cıva kullanımı bildirilmiştir (UNEP, 2023).



Şekil 4. Ülkelere göre ASGM faaliyetlerinden tahmini yıllık Hg Salınımı 2013 (Evers, Keane, Basu, & Buck, 2016)

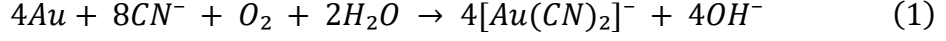
ASGM faaliyetleri genellikle yoksulluktan kaynaklanır ve çevresel etkileri azaltmaya yönelik formal eğitimden yoksun işçiler tarafından ilkel tekniklerle yürütülür. Bu durum, nehirlerin yönlendirilmesi, su yollarında ince toprak ve çamur birikmesi, peyzaj bozulması, ormansızlaşma, su yaşam alanı tahribatı ve özellikle cıva kirliliği gibi ciddi ekolojik etkilere yol açmaktadır (Spiegel & Veiga, 2010).

1.4. Altın Madenciliğinde Siyanürleme ve Alternatif Liç Reaktifleri

Son yüzyılda, serbest öğütülmüş altın cevherlerinden metalin kazanımında sodyum siyanür (NaCN) kullanımı, en yaygın ve evrensel olarak benimsenmiş hidrometalurjik yöntem haline gelmiştir. Altın-Siyanür Prosesi (GCP) olarak adlandırılan bu yöntemde, cevher alkali ortamda hazırlanmış NaCN çözeltisi ile liç edilir (Matthew Matlock, Howerton, Van Aelstyn, Nordstrom, & Atwood, 2002).

Altın cevheri işleme teknolojileri üçe ayrılır: fiziksel yöntemler, hidrometalurji ve pirometalurjik yöntemlerdir. Fiziksel yöntemler altının yoğunluk ve boyutuna göre ayırım yapar. Hidrometalurji, kimyasal liç yöntemleriyle altını cevherden çözündürerek kazanmayı amaçlar ve bu süreçte genellikle siyanür, halojen bazlı reaktifler ile çeşitli alternatif liç ajanları kullanılır (Eşitlik 1) (J. Li, Sun, Kou, Wang, & Liu, 2025). Yeni

yöntemler arasında manyok kaynaklı siyanür ve glisin destekli liç bulunur. Glisin, altının ayrışmasını kolaylaştırır. Pirometalurji ise yüksek sıcaklıkla altını saflaştırır (Keane vd., 2023).



Siyanür liçi, altın ve gümüş elde etmede yüz yılı aşkın süredir kullanılan, kimyasal işleyişi iyi anlaşılan, basit ve uygun maliyetli bir tekniktir. Bu yöntemde, suda çözünen siyanür tuzları metal katyonlarıyla kolayca bileşikler oluşturur. Bu sayede, düşük konsantrasyonlu veya ince taneli cevherlerden bile yüksek verimli metal kazanımı sağlanır (İpekoğlu, Çelik, & Tükel, 1996). Ancak tüm avantajlarına rağmen bu yöntem bazı önemli dezavantajlara sahiptir. Bunların başında, yüksek derecede toksik bir çözücü olan sodyum siyanürün kullanılması ve siyanürleme işleminin seçiciliğinin düşük olması gelir. Bu süreçte yalnızca kıymetli metaller değil, aynı zamanda bakır, arsenik ve cıva gibi safsızlık metalleri de liç çözeltisine geçmektedir. Bu durum, bir yandan sodyum siyanür tüketiminin artmasına, diğer yandan liç çözeltilerinin safsızlık metallerle kirlenmesine neden olur. Bu nedenle, işlem öncesinde ya da sonunda baz metallerin uzaklaştırılmasını sağlayan ek işlemlere ihtiyaç duyulur (Medkov vd., 2010).

Altın liçinde kullanılan başlıca sistemler pH'a göre sınıflandırılır. Alkali sistemlerde (pH > 10) siyanür ana reaktif olup, oksijen ise ana oksidandır, altın, $[Au(CN)_2]^-$ anyonik kompleksi şeklinde çözünür ve çözünme hızı oksijen çözünürlüğü ile kontrol edilir. Nötr sistemlerde (pH 5–9) tiyosülfat, halojenler ve doğal organik asitler ligand olarak görev yapar. Oksijen oksidan olarak kullanılır ve hem Au(I) hem Au(III) kompleksleri oluşabilir. Asidik sistemlerde (pH < 3) Tiyoüre, tiyosiyanat, klor ve ferrik klorür gibi ligandlar bulunur, bu ortamda Au(III) anyonik kompleksleri hızlı çözünme sağlarken reaktif tüketimi yüksektir (Tablo 8) (Sparrow & Woodcock, 1995).

Cıva amalgamasyonunu tiyosülfat, tiyoüre, brom, klor vb. gibi diğer reaktiflerle değiştirmek için birkaç alternatif vardır, ancak bunların çoğu zanaatkar madenciler için uygun veya karşılanabilir değildir (Veiga vd., 2009).

Alkali ortamda NaCN ile yapılan liç işlemine örnek olarak, altın kazanımı için, 1 ton konsantre başına 400 g NaCN kullanılarak alkali siyanür çözeltisiyle yapılan liç işlemi de bilinmektedir. Bu işlem, ardışık beş karıştırıcılı reaktörde 48 saat boyunca gerçekleştirilmiştir ve altın kazanımı %96 seviyesindedir (Meretukov & Orlov, 1991).

Tablo 8. Altın için liç sistemleri

Reaktif	Oksidan	Tipik Liç Koşulları
Tiyoüre	Fe^{3+} veya H_2O_2	% 0.1–1 tiyoüre, 0.2% Fe^{3+} , pH 1–2
Tiyosiyanat	Fe^{3+} veya H_2O_2	10 g/L NaSCN, 2–5 g/L Fe^{3+} , pH < 3
Klor (sulu)	Cl_2 veya HClO	5–10 g/L Cl_2 , 5–10 g/L NaCl, pH < 2
Kral suyu (<i>Aqua regia</i>)	HNO_3	3:1 HCl: HNO_3 , pH < 0 > 50°C
Ferrik klorür (asit)	Fe^{3+}	% 3–6 FeCl_3 , pH < 2
Siyanür	O_2	0.02–0.1% NaCN, pH 10–11, hava doygunluğu
Amonyak-siyanür	O_2	0.5–2 kg/t NaCN, 1–4 kg/t NH_3
Amonyak	O_2 +[$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$] $^{2+}$	2 M NH_3 , 1 M $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 140°C
Sodyum sülfür	Ni^{2+}	50 g/L Na_2S , pH > 12, 60–100°C
Tiyosülfat	O_2 veya Cu^{2+}	0.2 M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 2 M NH_4OH , 3 g/L Cu, pH 7, 50°C
Bromosiyanür	BrCN	0.5–1.0 kg/t BrCN, pH 7
Bromin	Br_2	2–5 g/L Br_2 , 0–10 g/L NaBr, pH 5–6
İyot	I_2	1 g/L I_2 , 9 g/L NaI, pH 4–9
Bisülfid veya SO_2	O_2	15–50 kg/t SO_2 , pH 4–5, iyon değişim reçinesi
Bakteri ve doğal asitler	O_2 veya KMnO_4	pH 9.5

Siyanüre alternatif olarak sodyum disiyanamid (SD) ve potasyum ferrosiyanür (PF) kullanılarak altın liçi incelenmiştir. SQS Altın Madeni konsantresi (62.37 g/t Au) üzerinde yapılan testlerde, pH 12’de SD (15 kg/t) ile %34.8, PF (0.01 mol/L) ile %57 altın kazanımı elde edilmiştir. SD-PF kombinasyonu, siyanüre göre daha güvenli bir alternatif sunabilir, ancak endüstriyel kullanım için optimizasyon gereklidir (G.-z. Li vd., 2021).

ASGM’de siyanür kullanımının artmasıyla, siyanürün çevre ve insan sağlığına zarar vermeden, kontrollü ve güvenli bir şekilde kullanılması gerektiği ortaya çıkmıştır. Ancak Minamata Cıva Sözleşmesi, cıva ile kontamine atıkların siyanürle işlenmesini en kötü uygulama olarak tanımlamış ve bu uygulamanın toksik, cıva-siyanür kompleksleri oluşturması nedeniyle yasaklanması gerektiğini belirtmiştir. İki yeni siyanür bazlı liç yöntemi tespit edilmiştir: kassava liçi ve amino asit destekli liç. Kassava liçi, ticari siyanür yerine kassavadan elde edilen sıvı siyanür kullanılan deneysel bir teknolojidir. Kassava

ve diğer siyanürlü bitkiler, siyanür kaynağı olarak maliyet ve çevresel fayda sağlar çünkü kassava sıvısı un üretimi sırasında ortaya çıkan bir atıktır (Keane vd., 2023). Acı manyok (kassava) özütü (manipueira) doğal olarak yaklaşık 267 ± 80 mg/L serbest siyanür içerir. Bu doğal siyanürlü çözelti, pH 6–11 ve %20–30 katı oranlarında altın liçinde kullanılmıştır. 24 saatte %49'a kadar altın kazanımı sağlanmış olup, saf NaCN'ye göre verimi biraz düşük olsa da maliyeti düşüktür ve çevresel etkileri çok daha azdır (Torkaman vd., 2021).

Amino asit destekli liç ise, siyanür ve glisin karışımı kullanarak altını kazanır. Glisin, bakırın siyanürü bağlamasını engelleyerek siyanürün altın ile seçiciliğini artırır, bu da siyanür tüketimini azaltır ve verimliliği yükseltir (Keane vd., 2023).

Altın kazanımında geleneksel olarak yüksek verimli ancak toksik olan siyanür kullanılmaktadır, buna alternatif olarak geliştirilen tiyosülfat, kompleks cevherlerde etkili ve düşük toksisiteli bir seçenek sunmasına rağmen, çözeltideki altının geleneksel aktif karbon yöntemiyle geri kazanılamaması önemli bir dezavantajdır (J. Li vd., 2025).

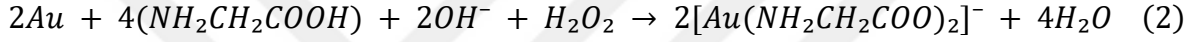
2024 yılında CN202410661970A numaralı yayımlanan patente göre altın ekstraksiyon yöntemi, siyanat, humat ve tiyosülfat kullanarak düşük toksisiteli bir liç ajanı önermiştir ve yüksek altın liç verimi, yaygın malzeme erişilebilirliği ve geleneksel siyanür yöntemine kıyasla çevresel risklerin azalması gibi avantajlara sahiptir. Ancak, yöntemin 500-800 °C'de enerji yoğun kavrulma gerektirmesi, reaktif oranlarının hassas kontrol ihtiyacı gibi dezavantajları, endüstriyel ölçekte maliyet ve operasyonel karmaşıklığı artırabilir, buna karşılık, bir amino asit olan glisin ile liç yöntemi, enerji gereksinimi düşük, toksik iyon salınımı olmayan ve daha basit bir proses sunarak çevresel uyumluluk ve ekonomik fizibilite açısından üstünlük sağlamaktadır (Xu vd., 2024).

Reçine ile kazanım mümkün olsa da polisülfat bileşiklerinin reçineyle rekabetçi adsorpsiyona girmesi adsorpsiyon kapasitesini düşürmekte, ayrıca reçine maliyeti de süreci ekonomik açıdan zorlaştırmaktadır. Organik asitler, özellikle glisin, toksik olmamakla birlikte seçiciliği yüksek, verimi ise birçok çalışmada siyanüre yakın seviyelere ulaşan çevre dostu bir alternatiftir (J. Li vd., 2025).

1.4.1. Glisin Liçi Uygulaması

Amino asit temelli liç sistemleri, özellikle glisin kullanılarak gerçekleştirilen işlemler, altın ve gümüş ekstraksiyonunda siyanüre alternatif olarak geliştirilen çevre

dostu çözücüler arasında öne çıkmaktadır. Konsantrasyonlarda gibi amino asitler kullanılarak pH 10–11 aralığında ve 0.1–0.5 mol/L (yaklaşık 7.5–37.5 g/L) konsantrasyonlarda liç uygulanmış, hidrojen peroksit (%1, yaklaşık 2.94 g/L) oksitleyici olarak tercih edilmiştir. Glisin hem altın hem de gümüş çözünmesinde en yüksek verimi sağlarken, alanin orta düzeyde, histidin ise düşük çözünme oranları göstermiştir. Glisin ile liç edilen altın-gümüş alaşımlarının saf altına göre daha hızlı çözündüğü ve çözünme hızının sıcaklıkla arttığı rapor edilmiştir. Ayrıca, oluşan altın-glisinat komplekslerinin aktif karbon ile yüksek adsorpsiyon kapasitesine sahip olması, bu yöntemin ekonomik ve çevresel sürdürülebilirliğini artırmaktadır (Oraby & Eksteen, 2015). Bu yöntemde, altının çözünme reaksiyonu Eşitlik 2 de ifade edilmiştir.



Amino asit temelli liç sistemleri, siyanüre kıyasla toksik olmamaları, çevresel ve yasal riskleri azaltmaları, aktif karbonla uyumlu olmaları ve yeniden geri elde edilebilirlikleri sayesinde önemli avantajlar sunmaktadır. Ancak, altın için daha düşük çözünme hızları, uzun reaksiyon süreleri ve sıcaklık artışına bağlı enerji maliyetleri gibi bazı dezavantajları da vardır. Ayrıca, bazı amino asitlerin maliyeti ve kimyasal stabilitesi dikkate alınmalıdır. Bu yönleriyle, amino asitli sistemler özellikle küçük ölçekli ve çevre odaklı uygulamalar için umut vadeden bir alternatiftir (Eksteen & Oraby, 2015; J. Wang, Wang, Pan, Liu, & Xu, 2022).

Glisin ve glutamat gibi amino asitlerin altın çözündürme potansiyelleri incelendiği çalışmada deneysel olarak, en iyi çözünme veriminin pH 9.4'te elde edildiği belirtilmiş, pH 9.4–11 aralığında, 0.004–0.03 mol/L değişen konsantrasyonlarda potasyum permanganat (KMnO₄) veya hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılarak oksidatif liç testleri gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar, altın çözünürlüğünün hem pH'a hem de oksidan türü ve konsantrasyonuna bağlı olduğunu ve özellikle KMnO₄ kullanımının H₂O₂'ye kıyasla daha yüksek çözünme verimi sağladığını ortaya koymuştur (Perea & Restrepo, 2018).

Glisin gibi amino asitler, KMnO₄ varlığında altınla kompleks oluşturmakta ve altın çözünmesini kolaylaştırmaktadır. Deneylerde, 2.4 g/t Au içeren kum-kil cevherlerinde 30 saat karıştırmalı liçte %87, 16 gün süren yığın liçinde ise %73 altın ekstraksiyonu elde edilmiştir. *Bacillus subtilis* bakterisi tarafından üretilen 5 g/L amino asit, 3–10 g/L KMnO₄, 1.0 g/L sodyum mertiyolat, pH yaklaşık 9.5, Eh 500 mV üzerinde ve 30 °C

sıcaklıktaki şartlarda, karıştırmalı liçte 3 günde %90, yığın liçinde ise 150 günde %70 altın ekstraksiyonu sağlanmıştır. Amino asitlerin alkali ve oksidan ortamda altın liçindeki etkinliği yüksek kazanım oranları sunmaktadır (Sparrow & Woodcock, 1995).

Farklı bir çalışmada , pH 10.5, 3 g/L glisin ve 3 g/L potasyum permanganat içeren çözeltiyle, 600 dev/dk karıştırma hızında ve oda sıcaklığında 10 saat gerçekleştirilen glisin liçi sonucunda, altın, gümüş ve cıva kazanımları sırasıyla %45.6, %40 ve %33 olarak ölçülmüştür. Altın kazanımının düşük kalması, iri taneli yapıdaki kapanmış Au taneciklerine glisinin yavaş difüzyonu ile ilişkilendirilmiştir. Cıva kazanımındaki sınırlı başarı ise HgS oluşumu ve pirit ile reaksiyon sonucu ortaya çıkan çözünmez bileşiklere bağlanmaktadır. Öğütme işlemi altın ve gümüş kazanımını kısmen artırsa da, cıva kazanımı üzerinde kararlı bir iyileşme sağlamamıştır (Abdallah , Youpoungam, Boyraz, Alp, & Sinon, 2025).

1.4.2. Liç Sistemlerinde Cıvanın Olumsuz Etkileri

Siyanür, yalnızca altınla değil, demir, çinko, bakır ve cıva gibi diğer metallerle de kolaylıkla kompleks oluşturma yeteneğine sahiptir. Bu nedenle, ağır metal içeriği yüksek cevherlerin işlenmesi sırasında, liç çözeltisinde oluşan çözünür metal-siyano kompleksleri, hem altının kazanım verimini olumsuz etkilemekte hem de çevresel açıdan önemli riskler oluşturmaktadır (Matthew Matlock vd., 2002).

Amalgamasyon tekniği kullanılarak keşfedilen alanlardan elde edilen atıklar, özellikle son yıllarda olduğu gibi piyasa altın fiyatları arttığında sıklıkla yeniden işlenir ve siyanürleme işlemine tabi tutulur. Bu yöntem, cevherdeki altının %85'inden fazlasını çıkarma kapasitesine sahiptir ve oldukça verimli kabul edilir. Ancak salınabilen ve sağlık ve çevre üzerinde potansiyel etkilere neden olabilen Hg siyanür komplekslerinin oluşumuna yol açabilir. Hg-siyano kompleksleri çevrede yüksek kararlılık gösterir ve düşük pH aralıkları dışında kolayca parçalanmazlar, bu da uzun mesafelere taşınmalarına ve atık sulardan arındırılmalarının zorlaşmasına neden olmaktadır (Alencar Meira da Silva & Davée Guimarães, 2024).

Bu bağlamda, altın-siyano prosesi kapsamında oluşan cıva kirliliği hem insan sağlığı hem de çevre açısından kritik bir tehdit unsurudur. Au ve Ag cevherlerinin NaCN çözeltisiyle yığın liçi işleminden sonra, meydana gelen cıva-siyano komplekslerinin bir bölümü, sıklıkla altının kazanımında kullanılan aktif karbon yüzeyine adsorbe olur. Takip

eden elektro-kazanım ve retortlama aşamalarında ise bu komplekslerdeki cıva, buhar formuna geçerek atmosfere yayılabilir. Bu durum, özellikle tesis çalışanları ve yakın çevrede yaşayanlar açısından ciddi toksik maruziyet riskleri doğurur. Ayrıca, cıva yüklü aktif karbonun işlenmesi sırasında iş sağlığı ve güvenliği açısından ilave önlemlerin alınmasını gerektiren bir durum ortaya çıkmaktadır (Matthew Matlock vd., 2002).

Au ve Ag gibi değerli metallerin kazanım proseslerinde, Hg ve diğer ağır metallerin indirgenmesi, ürün saflığının düşmesi, çevresel ve sağlık risklerinin devam etmesi ile proses verimliliğinde azalma gibi olumsuz sonuçlar doğuran istenmeyen bir durumdur. Bu hem ekonomik hem de çevresel sürdürülebilirlik açısından önemli bir zorluk teşkil etmektedir. Örnek olarak çelik yünü katotları genellikle %60-70 arasında altın, %5 ila %10 arasında gümüş, %5 ila %10 arasında bakır ve %10 ila %25 arasında demir içerir. Eğer eluattaki metaller arasında cıva ve kurşun da varsa, bunlar da katotta bulunabilir (Nicol, Paul, & Fleming, 1987).

1.4.3. Cıva Emisyonlarının Azaltılması ve Minamata Sözleşmesi

Minamata Sözleşmesi, 1950'li yıllarda Japonya'nın Minamata Körfezi'nde meydana gelen ciddi bir çevre felaketinin ardından gündeme gelmiş ve yıllar süren uluslararası çabaların sonucu olarak oluşturulmuş bağlayıcı bir anlaşmadır. Bu felakette, sanayi kaynaklı metil cıva atıkları deniz canlıları aracılığıyla besin zincirine girmiş ve çok sayıda insan ciddi sağlık sorunları yaşamıştır. Bu trajik olay, cıvanın çevre ve insan sağlığı üzerindeki etkilerinin küresel düzeyde ele alınmasını gerekli kılmıştır. 2013 yılında Japonya'da imzaya açılan Minamata Sözleşmesi, cıvanın üretimi, kullanımı, salımı, ihracatı ve atık yönetimini düzenleyerek çevresel ve sağlık risklerini azaltmayı amaçlamaktadır. Sözleşme, özellikle ASGM ile ortaya çıkan cıva emisyonlarının kontrol altına alınmasını hedefleyen özel hükümler de içermektedir (Kessler, 2013).

Bu hükümler, cıva tedarik kaynakları ve ticareti (Madde 3), ürünlerde cıva kullanımı (Madde 4), cıva kullanan üretim süreçleri (Madde 5), ASGM de cıva kullanımı (Tablo 9), kömür yakıtlı elektrik santralleri ve diğer sektörlerden kaynaklanan hava emisyonları (Madde 8), cıvanın toprağa ve suya salınması (Madde 9), emtia cıvanın geçici olarak depolanması (Madde 10), cıva içeren atıkların yönetimi (Madde 11) ve cıva ile kontamine alanların yönetimi (Madde 12) gibi başlıklardan oluşmaktadır (Evers vd., 2016).

Türkiye, Minamata Sözleşmesi'ni 2014 yılında imzalamış, 2022 yılında ise Türkiye Büyük Millet Meclisi onayı ve Cumhurbaşkanlığı kararıyla yürürlüğe koymuştur. Türkiye, sözleşme değişikliklerinin ancak iç onay süreciyle geçerli olacağını beyan etmiştir. Bu kapsamda, yeni cıva madenlerinin açılması yasaklanmış, cıva ticareti ise belirli kurallar çerçevesinde sürdürülebilir hale getirilmiştir.

Taraf olduktan sonraki üç yıl içinde cıva içeren ürünlerle ilgili bildirim yapılması, beş yıl içinde emisyon envanterinin hazırlanması ve on yıl içinde emisyon azaltım önlemlerinin uygulanması gerekmektedir. Cıva atıklarının yönetimi, Basel Sözleşmesi çerçevesinde yürütülecek olup, Türkiye düzenli olarak raporlama yapmakla yükümlüdür. Ayrıca, taraf olunduğu tarihten üç yıl sonra sözleşmeden çekilme hakkı da bulunmaktadır (Kayhan, 2022).

Tablo 9. Minamata sözleşmesi madde 7 ASGM faaliyetleri ve sözleşme gereklilikleri (Evers vd., 2016)

Sözleşme Gereklilikleri	Göstergeler	Kısa Vadeli (<6 yıl)	Orta Vadeli (6–12 yıl)	Uzun Vadeli (>12 yıl)
ASGM' de cıva kullanımının azaltılması ve mümkünse ortadan kaldırılması	Madde 7'de belirtilen son tarihten önce ve sonra sunulan Ulusal Eylem Planı (UEP) sayısı	✓		
	UEP'lerde belirlenen cıva azaltım hedefleri	✓		
	UEP'lerde belirtilen müdahalelere özgü kısa vadeli göstergeler (örneğin, eğitilen madenci sayısı)	✓		
	UEP gerekliliklerine karşı kaydedilen ilerleme (başlangıç seviyesine göre azaltılan cıva miktarı ve Ek C'deki en kötü uygulamaların ortadan kaldırılması dahil	✓	✓	✓
	Madde 3 uyarınca ASGM için bildirilen cıva ticareti miktarı ve tedarik kısıtlamalarına uyum	✓	✓	✓
	Madenciler ve topluluk üyelerinde ölçülen cıva maruziyeti (idrarla)	✓	✓	✓
	Küresel ilerlemeyi izlemek için haritalama veri tabanının kurulması ve sürdürülmesi	✓	✓	✓

Minamata Sözleşmesi Ek C'ye göre, ASGM faaliyetlerinde cıva kullanımını azaltmak ve ortadan kaldırmak amacıyla hazırlanacak Ulusal Eylem Planları aşağıdaki unsurlardan oluşmaktadır,

- Ulusal hedefler ve azaltım hedefleri belirlenmesi.
 - Aşağıdaki uygulamaların ortadan kaldırılmasına yönelik eylemler:
 - Tüm cevher amalgamasyonu.
 - Amalgamın veya işlenmiş amalgamın açıkta yakılması.
 - Amalgamın yerleşim alanlarında yakılması.
 - Cıva eklenmiş tortu, cevher veya atıklarda cıvanın çıkarılmadan siyanürle liç edilmesi.
 - ASGM sektörünün resmileştirilmesi veya düzenlenmesine yönelik adımlar.
 - ASGM' de kullanılan cıva miktarının ve yöntemlerin temel tahminleri.
 - Cıva emisyonlarının ve salınımlarının azaltılmasına yönelik stratejiler.
 - Cıva ve cıva bileşiklerinin ticaretini yönetme ve yönlendirmeyi önleme stratejileri.
 - Paydaşların Ulusal Eylem Planı'nın uygulanması ve geliştirilmesine katılımını sağlama stratejileri.
 - ASGM madencileri ve topluluklarının cıvaya maruziyetini azaltmaya yönelik halk sağlığı stratejisi.
 - Çocuklar ve doğurganlık çağındaki kadınlar gibi savunmasız grupların cıvaya maruziyetini önleme stratejileri.
 - ASGM madencilerine ve etkilenen topluluklara bilgi sağlama stratejileri.
- Ulusal Eylem Planı'nın uygulanması için bir takvim oluşturulma(United Nations Environment, 2023).

İnsan faaliyetlerinin atmosferdeki cıva konsantrasyonlarını son yüzyılda yaklaşık %300-500 oranında artırdığı tahmin edilmektedir (UNEP, 2019). 2005 ile 2022 yılları arasında, AB üye ülkelerinde Hg emisyonları %53 oranında azalmıştır. Bununla birlikte sanayi süreçleri ve üretim malzemeleri sektörü, cıva emisyonlarının %42 gibi büyük bir kısmını oluşturmaya devam etmektedir. Ancak, bu sektörden kaynaklanan Hg emisyonları 2005'ten bu yana %40 oranında düşmüştür (Tablo 10).

Minamata Sözleşmesi gibi yasal düzenlemelerin uygulanması ve teknolojik geçişler, klor-alkali, elektrik üretimi ve diş hekimliği gibi sektörlerden kaynaklanan cıva

emisyonlarında belirgin bir düşüş sağlamıştır. Floresan lambaların LED'lerle değiştirilmesi, amalgam dolguların yerini seramik ve kompozit reçinelerin alması ve termometrelerde cıvanın galinstan gibi alternatiflerle ikame edilmesi, bu sektörlerdeki cıva kullanımını ve dolayısıyla emisyonları önemli ölçüde azaltmıştır (UNEP, 2023). ASGM ve kömür yakma gibi kaynaklardan kaynaklanan emisyonlar artmaya veya yüksek seviyelerde kalmaya devam etmiştir. Özellikle ASGM sektörünün kayıt dışı ve dağınık yapısı, etkin bir şekilde regüle edilmesini ve emisyon kontrolünü büyük ölçüde zorlaştırmakta, bu da birçok bölgede emisyon artışı eğiliminin temel nedeni olarak öne çıkmaktadır (Telmer & Veiga, 2009).

Tablo 10. 2022 Yılında AB Ülkelerinin 2005 yılına göre Hg emisyonlarının azalma oranı)(URL-2)

Ülke	Hg(%)	Ülke	Hg (%)
Avusturya	-38	Fransa	-66
Belçika	-56	Almanya	-53
Bulgaristan	-56	Yunanistan	-73
Hırvatistan	-38	Macaristan	-48
Kıbrıs	-69	İrlanda	-40
Çekya	-25	İtalya	-56
Danimarka	-63	Letonya	16
Estonya	7	Litvanya	56
Finlandiya	-43	Lüksemburg	-15
Romanya	-56	Malta	-81
Slovakya	-48	Hollanda	-53
Slovenya	-20	Polonya	-39
İspanya	-64	Portekiz	-29

1.5. Cıva Uzaklaştırma Yöntemleri

Cıva kirliliğinin giderilmesinde kullanılan çeşitli arıtma yöntemleri, avantaj ve dezavantajlarıyla birlikte Tablo 11’de özetlenmiştir. Bu yöntemler, biyosorpsiyon, adsorpsiyon, kimyasal çöktürme, iyon değişimi, elektrokimyasal teknikler, membran teknolojileri ve ters ozmoz gibi farklı prensiplere dayanmaktadır.

Biyosorpsiyon yöntemine örnek olarak, mikrobiyal olarak indüklenen karbonat çökmesi (MICP) verilebilir. Bu yöntemde, *Proteus mirabilis* bakterisi nitrat indirgeme koşullarında kalsiyum karbonat (CaCO_3) çökmesini tetikler, bu süreçte Hg^{+2} iyonları, kalsit yapısı içinde çözünmeyen ve kararlı HgO ve Hg formlarına dönüştürülerek etkili biçimde hapsedilir (Eltarahony, Zaki, & Abd-El-Haleem, 2020).

Fitoekstraksiyon yönteminde ise bitkiler, kirleticileri kökleri aracılığıyla alır ve bu maddeleri toprak üstü kısımlarında biriktirir. Daha sonra bu bitkiler hasat edilerek ortamdaki uzaklaştırılır. Bu işlem, Hindistan hardalı, *pennycress*, *alyssum*, ayçiçeği ve hibrit kavaklar gibi bitkilerle gerçekleştirilebilmektedir (Hamutoğlu, Dinçsoy, Cansaran-duman, & Aras, 2012).

Tablo 11. Cıva uzaklaştırma yöntemleri avantaj dezavantajları (Hamutoğlu vd., 2012; Velepini & Pillay, 2019)

Yöntem	Açıklama	Avantajları	Dezavantajları
Biyosorpsiyon/ Fitoekstraksiyon	Mikroorganizmalar veya bitki kökleri kullanılarak cıvanın yüzeye bağlanması.	Düşük maliyet, çevre dostu, biyokütle tekrar kullanılabilir	Metal seçiciliği sınırlı, optimum pH ve sıcaklık gerektirir
Adsorpsiyon	Aktif karbon, zeolit gibi malzemelerle cıvanın yüzeye tutunması	Kolay uygulanabilir, geri dönüşüm imkânı var.	Adsorban malzeme doyunluğa ulaştığında verimi düşer
Kimyasal Çöktürme	Organik/inorganik reaktifler kullanılarak Hg giderimi	Yüksek verim, basit	Tortu/çamur oluşumu, kimyasal sarfıyatı.
İyon Değişimi	Reçine veya zeolit kullanılarak cıva iyonlarının tutulması.	Seçimli ve yüksek giderim,	Yüksek reçine maliyeti
Elektrokimyasal yöntemler	Elektrik akımı ile çöktürme işlemi yapılarak cıva giderilir	Kimyasal eklemeye gerek yok, çevre dostu.	Maliyeti yüksek, yüksek konsantrasyonlarda etkin
Membran Teknolojileri	Ters osmoz veya nanofiltrasyon ile cıva giderimi	Çok yüksek giderim oranı sağlar	Yüksek maliyetli, membran tıkanmaları yaşanabilir, bazı çözücülerle ve yüksek sıcaklıklarda kullanılamaz

Hg gideriminde fiziksel ve kimyasal adsorpsiyon mekanizmaları kullanılır. Fiziksel adsorpsiyon, aktif karbon, zeolit ve mezogözenekli silika gibi geniş yüzey alanına sahip malzemelerle Van der Waals ve elektrostatik etkileşimler yoluyla gerçekleşir (Xia vd., 2019).

Kimyasal adsorpsiyon ise metal oksitler ve organik makromoleküller gibi materyallerin Hg^{2+} ile reaksiyona girerek kompleksler oluşturmasını sağlar, böylece daha hızlı ve verimli bir giderim sağlar. Karbon bazlı kompozitler gibi malzemeler her iki mekanizmayı birleştirerek yüksek adsorpsiyon kapasitesi sunar. Fiziksel adsorpsiyon düşük maliyetli ve kolay uygulanabilirken, kimyasal adsorpsiyon hızlı ve yüksek verimlidir. Bu iki yöntemin kombinasyonu, geniş yüzey alanı ve kompleksleşme etkisi sayesinde daha etkili bir giderim sağlar (Xia vd., 2019).

Cıva kirliliğini azaltmak için geliştirilen CN104445675A numaralı patentte, kitosan, polivinil alkol ve kil içeren granül yapıdaki bir adsorpsiyon malzemesi kullanılarak atık sudaki cıva iyonları etkili bir şekilde uzaklaştırılmıştır. Atık su, pH 2–10 aralığında ayarlanarak bu adsorbanla 0.5–24 saat karıştırılmış ve cıva adsorbe edilmiştir. Doygunluğa ulaşan malzeme, HCl veya tiyoüre gibi çözeltilerle desorpsiyon işlemine tabi tutularak yeniden kullanılabilir hale getirilmiştir. Bu yöntem, cıva kazanımını mümkün kılarak çevresel etkilerin azaltılmasına katkı sağlamaktadır (X. Wang, 2015).

Cıvanın sulardan adsorpsiyonla uzaklaştırılması için US5080799A numaralı geliştirilen patente göre cıva ile amalgam veya sülfür bileşikleri oluşturabilen metal bileşikleri içeren adsorbanların kullanılmasıdır. Bu yöntemde, aktif karbon, Al_2O_3 , SiO_2 ve zeolit gibi destek malzemeleri üzerine bizmut, bakır, demir, gümüş ve çinko gibi metallerin bileşikleri yüklenerek belirli sıcaklık ve basınç koşullarında cıvanın tutulması sağlanır. Kullanılan adsorban (Bakır Sülfür) zamanla doyuma ulaştığında, sıcak gaz ($<150^\circ C$) akımlarıyla rejenerasyon işlemi uygulanarak cıva uzaklaştırılır ve adsorban tekrar kullanılabilir hale getirilir (Yan, 1992).

Kömür yakıtlı kazanlar, belediye atık yakma tesisleri ve tıbbi atık yakma tesisleri gibi yanma kaynaklarından çıkan cıva emisyonu, insan kaynaklı cıva emisyonlarının büyük bir kısmını oluşturmaktadır. Baca gazlarından cıva formlarını tutmak için ıslak baca gazı kükürt giderme (WFGD), elektrostatik çökticiler (ESP) veya torba filtrelerle uçucu küllerle Hg yakalama gibi çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler Hg^{2+} ve

HgO için kullanışlıdır fakat Hg⁰ için oda sıcaklığında uçuculuğu ve suda düşük çözünürlüğü sebebiyle kullanışlı değildir (Y. Liu & Adewuyi, 2016).

Metalik cıva için katalitik oksidasyon, aktif karbonla adsorpsiyon ve farklı malzemelerle desteklenen metal oksitler kullanılarak Hg⁰'ın dönüşümü ve uzaklaştırılması gerçekleştirilir (Xie vd., 2015).

2010 yılında baca gazlarında Hg giderimi için geliştirilen US20080279739A1 numaralı patente göre, vanadyum oksit ve oksidin etkinliğini artırmak amacıyla lityum hidroksit kullanılarak cıvayı tutmayı başarmıştır. Ayrıca, oluşacak yapıya gözeneklilik kazandırmak için amorf silika-alümina, zeolit, meta-kaolin, alümina, genleşmiş perlit ve bunların kombinasyonları içeren malzeme grubundan seçilen bileşenler kullanılmıştır. Bu malzemeler, yaklaşık 120 °C'de bir gün kurutulduktan sonra, elde edilen karışım yaklaşık 400-850 mikron boyutlarına getirilmiş ve 1000 µg/m³'lük Hg ile temas ettirilmiştir. Sonuçlar, bu malzemenin Hg' nin %95'ten fazlasını tuttuğunu ortaya koymuştur (Joseph, Glenn, L., & Jianhua, 2010).

Membran teknolojileri kapsamında ters ozmoz (RO), yer altı suyundan içme suyu üretimi için ideal bir alternatif olmasına rağmen, yüksek işletme maliyeti nedeniyle kullanımı sınırlıdır. Temel olarak RO, basınçla çalışan bir membran işlemidir (Shannon vd., 2008).

Günümüzde, çevresel düzenlemelerin sıkılaşması nedeniyle ters ozmozun su arıtımındaki uygulamaları hızla artmaktadır. Membranının özelliğine bağlı olarak, ters ozmoz tüm iyonları tutar ve yalnızca suyun geçişine izin verir. Ayrıca, RO kullanımının bazı önemli dezavantajları da bulunmaktadır. Membranların küçük gözenek yapısı, tıkanmaya (fouling) daha yatkın hale gelmesine neden olur. Yer altı suyunda Fe ve Mn gibi katyonlar mevcutsa, bu iyonların çökmesi membran tıkanmalarını artırabilir ve bu tıkanmalar geri döndürülemez olabilir. RO sistemlerinin diğer dezavantajları arasında yüksek işletme maliyeti ve süreci yürütecek deneyimli personele duyulan ihtiyaç yer almaktadır (Babel & Kurniawan, 2005).

Diğer bir çalışmada ileri osmoz (FO) sistemi ile ilgili yapılan bir çalışmada, cıva kirlenmiş sulardan cıvanın verimli şekilde uzaklaştırılmasında kullanılmıştır. Çekme çözeltisi olarak 1 mol/L sodyum klorür (NaCl) ve magnezyum klorür (MgCl₂) tercih edilmiştir. Sıcaklık ve çözeltisi konsantrasyonundaki artış, ozmotik basıncı ve su akışını artırmıştır. pH, iyonların difüzyon hızını ve membran yüzeyi ile olan etkileşimlerini etkileyerek arıtma performansını değiştirmiştir. NaCl ve MgCl₂ kullanılarak yapılan

çalışmada, sırasıyla %98.2 ve %99.9 oranında cıva giderimi sağlanmıştır. Ayrıca, sistemin kazanım oranı %50'ye ulaştığında bile (işlem sırasında suyun yarısı etkin bir şekilde arıtılarak geri kazanılırken) cıva giderimi %98'in üzerinde kalmıştır (Wu vd., 2016).

Yapılan bir çalışmada petrol ve gaz rafinerilerinde oluşan atık sularda bulunan cıvanın giderimi için ters ozmoz membran teknolojisinin performansı değerlendirilmiştir. İran'daki bir gaz rafinerisinde yapılan çalışmada, basınç, pH ve cıva konsantrasyonunun etkileri incelenmiştir. Optimum koşullar 7 bar basınç ve pH 9 olarak belirlenmiş olup, bu koşullarda cıva, KOI (Kimyasal Oksijen İhtiyacı -sudaki organik maddelerin oksidasyonu için gereken oksijen miktarı) ve TDS (Toplam Çözünmüş Katı Madde – suda çözünmüş tuz, metal ve minerallerin toplamı) giderim verimliliği sırasıyla %97.5, %99.7 ve %93.3 olarak bulunmuştur. pH'ın artması cıva giderimini artırsa da membran kirlenmesi ve TDS' de artış gibi olumsuz etkiler gözlenmiştir (Ghadak, Asadollahfardi, & Mirbagheri, 2015).

1.6. Kimyasal Çöktürme

Kimyasal çöktürme, çözünmüş iyonların uygun reaktiflerle çözünürlüklerinin azaltılarak katı forma dönüştürülmesi işlemidir. Su ve atık su arıtımında başta ağır metaller (ör. Cd, Cu, Pb, Hg), fosfat, florür ve bazı organik maddelerin giderimi için yaygın şekilde kullanılır (Metcalf & Eddy, 2014). Genellikle hidroksit, sülfür veya karbonat formlarında çöktürme yapılır. Düşük yatırım maliyeti ve basit işletme avantajlarına karşın, kimyasal tüketimi ve çamur bertarafı dezavantaj oluşturmaktadır (Fu & Wang, 2011). Koagülasyon ve flokülasyon işlemleriyle birlikte uygulanabilir. Koagülasyon ve flokülasyondan farklı bir arıtma yöntemidir, ancak uygulamada genellikle birlikte kullanılırlar. Koagülasyon, suda askıda bulunan ve çökmeyen çok küçük (kolloidal) parçacıkların elektriksel dengesinin bozulmasıyla bir araya gelmesini sağlar. Flokülasyon ise, bu küçük kümelerin daha büyük ve çökelmeye uygun parçalara dönüşmesini sağlayan ikinci aşamadır (L. K. Wang, Vaccari, Li, & Shammass, 2005).

Sanayide ağır metal gideriminde en yaygın kullanılan yöntem kimyasal çöktürmedir. Kimyasal çöktürme genellikle hidroksit, karbonat veya sülfür çöktürme veya bunların kombinasyonları şeklindedir. En çok tercih edilen yöntem, basitliği, kireç gibi ucuz çöktürücü kullanımı ve kolay otomatik pH kontrolü nedeniyle hidroksit çöktürmedir. Sülfür çöktürme de hidroksit çöktürmeye etkili bir alternatif olarak

gösterilmiştir. Ancak, H_2S gazı oluşumu ve sülfür toksisitesi endişeleri sülfür çöktürmenin dezavantajlarından (Peters & Ferg, 1987).

Cıva gibi toksik ağır metallerin giderimi, kimyasal çöktürmenin önemli uygulama alanlarından biridir. Cıva hem çevresel sistemler hem de insan sağlığı için ciddi riskler taşıdığından, atık sulardan etkili bir şekilde uzaklaştırılması büyük önem taşır. Kimyasal çöktürme prosesinde, cıva iyonları farklı reaktiflerle reaksiyona girerek daha az çözünür bileşikler oluşturur (L. K. Wang vd., 2005).

Metal sülfür çamurlarının pH 5'te metal hidroksit çamurlarına kıyasla yaklaşık üç kat daha az sızıntı gösterdiği bildirilmiştir. Bu, metal sülfürlerin daha düşük çözünürlüğe sahip olmalarından ve kimyasal yapılarının daha kararlı olmasından kaynaklanmaktadır (Peters & Ferg, 1987). Bu sebeple cıvanın giderimi için en yaygın yöntem kimyasal çöktürmedir. Genellikle sülfür bileşikleriyle çöktürme yapılarak az çözünür HgS formunda çökelek elde edilir (Eldridge & Becker, 1992).

1.6.1. İnorganik Reaktiflerle Çöktürme

Kimyasal çöktürme işlemlerinde çeşitli inorganik reaktifler yaygın olarak kullanılmaktadır. Hidroksit çöktürme yönteminde, kalsiyum oksit (CaO , sönmemiş kireç), kalsiyum hidroksit ($Ca(OH)_2$, sönmüş kireç) ve sodyum hidroksit ($NaOH$), soda külü (Na_2CO_3) başlıca reaktifler arasında yer almaktadır. Sülfür çöktürme yönteminde ise H_2S , Na_2S , sodyum bisülfür ($NaHS$) ve demir sülfür (FeS) gibi sülfür bileşikleriyle tercih edilmektedir.

Bu kimyasallar, pH ayarlaması yoluyla metal iyonlarının çözünürlüğünü düşürerek metal bileşiklerinin çökmesini sağlar ve böylece sedimentasyon, flotasyon veya filtrasyon gibi fiziksel yöntemlerle uzaklaştırılmaları mümkün olur. Çöktürme işleminin etkinliği, reaktif dozajı, çöktürücü tipi ve atık suyun başlangıç pH'ı gibi faktörlerden etkilenir. Ayrıca, çökeltme sırasında oluşan kimyasal bileşiklerin yapısı ve çamurun özellikleri, çamurun bertarafı ve geri kazanımı açısından önemlidir (Benalia, Youcef, Bouaziz, Achour, & Menasra, 2022).

Sülfürle çöktürme, hidroksit çöktürmeye kıyasla daha düşük metal çözünürlüğü, daha az çamur hacmi ve şelatlayıcı ajanlara karşı daha yüksek tolerans gibi önemli avantajlar sunar. Ayrıca, sülfür çamurlarının metal iyonlarını yeniden çözeltide bırakma eğilimi (yeniden çözünme potansiyeli) hidroksit çamurlarına göre daha düşüktür. Klor-

alkali endüstrisi başta olmak üzere, birçok sektörde özellikle cıva ve kurşun gideriminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfür, hidroksit çöktürme sonrasında kalan metal iyonlarının giderilmesi için tamamlayıcı bir arıtım adımı olarak da değerlendirilebilir (A. Pohl, 2020; L. K. Wang vd., 2005).

Cıva, kükürtle güçlü bir kimyasal bağ oluşturarak çoğunlukla HgS bileşiğine dönüşür. HgS, düşük çözünürlüğü ve uçucu olmaması cıvanın toksisitesini azaltır. Bu nedenle HgS ile modifiye edilmiş adsorbentler, Hg^{2+} uzaklaştırmada farklı mekanizmalarla görev yapar. Bunlardan biri, S'nin S^{2-} formuna indirgenmesi olup, bu da Hg^{2+} ile birleşerek HgS oluşumunu kolaylaştırır. Ancak yüksek sıcaklıklarda (400 °C'nin üzerinde) HgS kararsızdır (Veleepini & Pillay, 2019).

Cıva giderimi için Na_2S ve CaS çöktürme ajanları kullanılarak gerçekleştirilen çalışmalar, bu kimyasalların etkinliğini ve kararlılığı üzerindeki etkilerini ortaya koymaktadır. Simpson ve diğerlerinin (1986) yaptığı deneylerde, altın cevherinden elde edilen Hg içeren çözelti kullanılmış ve pH 10.6 - 11.9 aralığında tutulmuştur. Çöktürme işlemi 20 °C – 50 °C sıcaklıkta 8 - 48 saat boyunca uygulanmıştır. 9.07g Na_2S /ton cevher eklendiğinde Hg'nin %99.9'u çökelmiş, ancak 4 saat sonra çökeltile cıvanın %30'u tekrar çözünmüştür. Öte yandan, 9.07 gr CaS /ton cevher ile %99.8 oranında çökeltme sağlanmış, 7 saat sonra ise çökeltile cıvanın yalnızca %7'si tekrar çözünmüştür. Sonuçlar, CaS 'nin Na_2S 'ye kıyasla daha stabil çöktürme oluşturduğunu ve Hg giderimi açısından daha etkili bir çöktürme ajanı olduğunu göstermiştir (Simpson, Staker, & Sandberg, 1986).

Yapılan çalışmalarda, Na_2S konsantrasyonundaki artışın HgS çözünürlüğünü belirgin şekilde yükselttiği, Ayrıca pH > 11.4 seviyelerinde HgS çözünürlüğünün hızla arttığı gösterilmiştir. Bu durum, çöktürme sürecinde dozaj ve pH kontrolünün kritik olduğunu göstermektedir. Cl^- veya tiosülfat varlığında HgS'in yeniden çözünerek Hg-kompleksleri oluşturabileceği de literatürde belirtilmiştir (Brandon, Francis, Jeffrey, Kelsall, & Yin, 2001).

Yapılan başka bir çalışmada, başlangıçta 5171 mg/L konsantrasyona sahip Hg içeren sentetik bir çözeltiye demir sülfür (FeS) ile çöktürme işlemi uygulanmıştır. Bu amaçla, 50 gr FeS üzerine 300 ml HCl (%37.3) eklenerek elde edilen sülfür gazı sisteme verilmiş ve çözeltiye HgS şeklinde çökeltme sağlanmıştır. Çöktürme işlemi sonucunda çözeltideki Hg miktarı 0.5 mg/L seviyesine kadar düşürülmüş ve %99.99 giderim verimi elde edilmiştir. (Gutiérrez-Gutiérrez vd., 2013).

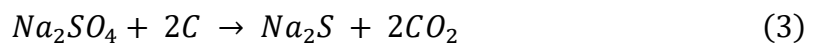
Cıva ile kirlenmiş topraklardan özellikle mobil cıvanın uzaklaştırılması amacıyla Na₂S çözeltisi kullanarak kimyasal çöktürme uygulanmıştır. Mobil cıvanın topraktaki oranı %62 olarak belirlenmiş ve 0.7 mol/L Na₂S çözeltisi, 10:1 sıvı/katı oranı, 25 °C sıcaklık ve 4 saat temas süresiyle toplam cıvanın %72'si, mobil cıvanın ise %86'sı uzaklaştırılmıştır (Lu, Yue, Qiu, Guo, & Zhang, 2017).

Na₂S kullanılarak atık sulardan Hg²⁺ iyonlarının çökeltilmesi ve geri kazanılması değerlendirilmiş, pH 4 ortamında, 12 dakikalık reaksiyon süresiyle, Hg²⁺ için sülfür/cıva molar oranı 1:1 olarak uygulanmış ve Hg²⁺ konsantrasyonu 0.03 mg/L'nin altına düşürülerek %99'un üzerinde uzaklaştırma verimi elde edilmiştir (Q. Li, Liu, & Deng, 2016).

Na₂S, inorganik çöktürme işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir reaktiftir. S²⁻, ağır metal iyonları ile reaksiyona girerek çözünmeyen metal sülfürler oluşturur. Bu bileşikler, özellikle alkali pH'da düşük çözünürlüğe sahiptir. Sülfürle çöktürmede, pH genellikle 7–8 aralığına ayarlanarak zararlı H₂S gazı oluşumu azaltılır. Fazla sülfür, işlem sonrası havalandırma veya kimyasal oksidasyonla giderilir. Yeni yaklaşımlarda, Na₂S ile hazırlanan ferroz sülfür (FeS) süspansiyonu kullanılarak, daha kontrollü ve güvenli çöktürme sağlanmaktadır. Bu yöntem, hidroksit çöktürmeye göre daha düşük çözünürlükte çökeller üretmesiyle tercih edilmektedir (L. K. Wang vd., 2005).

1.6.2. Sodyum Sülfür (Na₂S)

Na₂S, genellikle sarımsı katı formda bulunan, suda kolayca çözünebilir ve çözeltisi bazik özellik gösteren bir inorganik bileşiktir. (Greenwood & Earnshaw, 1997). Moleküler ağırlığı 78.05 g/mol, erime noktası yaklaşık 118 °C, yoğunluğu ise 1.856 g/cm³'tür. Endüstriyel olarak, sodyum sülfatın karbonla indirgenmesiyle üretilir (Eşitlik 3) (URL-8).



Kâğıt, tekstil, deri ve kimya endüstrilerinde, su arıtma süreçlerinde ayrıca flotasyon tesislerinde kullanılır. Na₂S, metal iyonlarının sülfür şeklinde çöktürülmesi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Özellikle ağır metallerin (Hg²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ vb.)

uzaklaştırılmasında etkili bir çöktürücüdür. Örneğin, cıva iyonlarıyla Eşitlik 4'teki gibi reaksiyona girer.

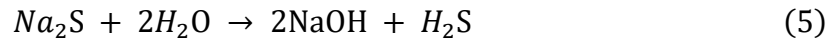


Na₂S, cıva gibi yumuşak asidik karaktere sahip metal iyonlarıyla güçlü sülfür bileşikleri oluşturarak, çözeltiden etkin biçimde uzaklaştırılmasını sağlar. Bu özellik, Na₂S'in cıva gideriminde tercih edilmesinin başlıca nedenidir (Yang vd., 2019).

Na₂S kullanımında güvenlik önlemleri oldukça önemlidir çünkü suyla temas ettiğinde kötü kokulu ve toksik olan H₂S gazı açığa çıkabilir. Bu gaz hem patlayıcıdır hem de solunduğunda sağlık açısından tehlikelidir. Bu nedenle, Na₂S ile yapılan işlemler yeterli havalandırmaya sahip sistemlerde gerçekleştirilmelidir (Health & Human, 1999).

2024 yılında, CN202410733989A numaralı yayımlanan patente göre, siyanürlü liç çözeltisindeki [Hg(CN)₄]²⁻ kompleksi, ZnSO₄·7H₂O gibi çözünür çinko tuzlarıyla bozulmuş, ardından, 0–10 °C ve pH 10–10.5 koşullarında Na₂S ile Hg²⁺ iyonları HgS çökeltisi olarak selektif şekilde uzaklaştırılmıştır. Bu işlem, çinko tozu değiştirme öncesi yapılarak cıva emisyonları önlenmiş, SCN⁻ oluşumu engellenerek altın gibi değerli metallerin kazanımı korunmuştur. Zn²⁺, CN⁻, S²⁻ ve HS⁻ reaktifleri geri kazanılarak siyanür kaybı azaltılmış ve atık suyun yeniden kullanımı sağlanmıştır (Yanbo Chen vd., 2024).

Na₂S, çözeltide hidroliz ve dissosiyasyona uğrayarak OH⁻, HS⁻ ve S²⁻ iyonları oluşturur. Bu iyonlar, metal iyonları ile reaksiyona girerek çözünmeyen metal sülfürleri çöktürür (Eşitlik 5-8) (Wills & Finch, 2006).



Kirlenmiş toprakta cıvanın farklı formlarını ayırt etmek amacıyla Na_2S ve HNO_3 kullanılarak sıralı bir çıkarma yöntemi geliştirilmiştir. Araştırma sonuçları, cıvanın büyük oranda HgS formunda bulunduğunu ve bu formun Na_2S ile %86–98 oranında çözölebildiğini göstermiştir. Buna karşın, HNO_3 yalnızca %1 oranında çözme başarısı göstermiştir. Düşük çözünürlüğe sahip HgS çevresel riski azaltan kararlı bir form olarak değerlendirilse de, derin katmanlarda bu formun azaldığı ve HNO_3 ile çözönebilen türlerin arttığı gözlemlenmiştir (Revis, Osborne, Sedgley, & King, 1989).

1.6.3. Organik Reaktiflerle Çöktürme

Organik çöktürücü reaktifler, özellikle metal iyonlarının seçici olarak çöktürülmesinde kullanılan karbon temelli kimyasal bileşiklerdir. Bu reaktifler, belirli metal iyonlarıyla özgül kompleksler oluşturarak çözünmeyen formlar hâlinde çökelek meydana getirir ve analitik kimyada hem kalitatif hem de kantitatif analizlerde yaygın olarak kullanılır (URL-9).

Bu grupta yer alan başlıca bileşikler şunlardı, EDTA (etilendiamintetraasetik asit), tiyokarbamil türevleri (örneğin tiyoüre, ditiyokarbamat, ditiyofosfat) ve dimetilglioksim. Bu bileşikler, metal iyonlarıyla güçlü kompleksler oluşturarak ya çökelme reaksiyonlarını sağlar ya da analitik ayırma süreçlerinde maskeleyen ajanı olarak görev yaparlar (URL-9).

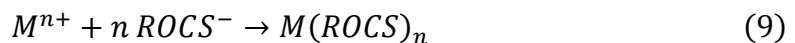
Organik bir reaktif olan TMT (trimerkaptotriazin trimerkapto-S-triazin-trisodium) toksik değildir rahatsız edici bir kokusu yoktur. Hg -TMT bileşiği çok stabildir (Essa, Macaskie, & Brown, 2005) Na_2S ve DTC (dimetil ditiokarbamatlar - KDTC ve NaDTC gibi) bileşenleri, cıva çöktürme işlemi için farklı mekanizmalarla çalışır. Na_2S , cıva ile reaksiyona girerek HgS oluşturur, ancak bu bileşiğin stabilitesi pH'a bağlı olarak değişebilir. Na_2S kullanıldığında, fazla sülfür iyonu veya uzun süreli etkileşimler sonucunda HgS çözünerek cıva tekrar çözeltide serbest hale gelebilir (Simon vd., 2000). Bu durum, Na_2S 'nin cıva çöktürme için etkinliğini sınırlayabilir (Tassel, Rubio, Misra, & Jena, 1997). Buna karşılık, DTC bileşenleri, cıva ile stabil ditiokarbamat kompleksleri oluşturur. DTC etkili bir çöktürücü olmakla beraber çökeltilerin uzun dönem stabilitesi zayıf olup toksik yan ürünler oluşturabilmektedir. TMT ise daha düşük etkinlik göstermekte ve kararsız kompleksler oluşturmaktadır (Hutchison & Atwood, 2003).

Bu kompleksler, suda daha az çözünür ve stabil olup, cıva çöktürme işlemi için daha verimli bir çözüm sunar. DTC'lerin bu avantajı, özellikle altın madenciliği gibi süreçlerde, altının adsorpsiyonunu etkilemeden cıva uzaklaştırılmasını sağlar. Dolayısıyla, DTC bileşenleri, cıva çöktürme için daha etkili ve güvenilir bir yöntem olarak öne çıkar (Misra, Lorengo, Nanor, & Bucknam, 1998) Özellikle NaDTC bileşiği kullanılarak yapılan cıva siyanür komplekslerinin çöktürülmesiyle cıva miktarı %99.7 verimle 6360 µg/L'den 20 µg/L'ye düşürülmüştür. Bu, NaDTC:Hg oranının 4:1 olduğu koşullarda elde edilen başarılı bir sonuçtur (Tassel vd., 1997).

Literatürde, organik bir ligand olan BDETH₂ (1,3-benzenediamidoethanethiol) kullanılarak yapılan çalışmalarda, 50 mg/L cıva çözeltisi, 1:1 mol oranında BDETH₂(C₁₂H₁₆N₂O₂S₂) ile pH 4 ile 6'da 20 saat boyunca karıştırılmıştır. Her iki koşulda da %99.97 verimle cıva uzaklaştırılmış ve başlangıçtaki 50 mg/L seviyesi 0.015 mg/L'e düşürülmüştür. (Matthew. Matlock vd., 2001).

2020 yılında yayımlan CN112023654A numaralı patente göre baca gazındaki elementel cıva (Hg⁰), önce baca gazındaki oksijen (O₂) ve kükürt dioksit (SO₂) ile yıkama çözeltisinde oksitlenerek iyonik forma (Hg²⁺) dönüştürülür. Oksitlenen cıva iyonları, çözelti içerisinde bulunan organik sülfür bileşikleriyle (örneğin 2-merkaptobenzotiyazol tuzu veya tiyosiyanat) kararlı ve suda çözünmeyen organik kükürt-cıva kompleksleri oluşturarak çöktürülür. Bu kompleksler katı halde çökelti olarak ayrılır. Böylece, elementel cıva hem etkin şekilde oksitlenmiş hem de stabil kompleksler oluşturarak sudan uzaklaştırılmış olur. Yöntem, düşük sıcaklık ve hafif asidik ortamda uygulanmakta olup, %97'nin üzerinde cıva giderim verimi sağlamaktadır (H. Liu vd., 2020).

Ksantatların metal iyonları ile oluşturduğu kompleksler, pH, oksijen seviyesi, Eh ve yüzey etkileşimlerine bağlı olarak değişmekte ve M(X)⁺, M(X)₃⁻ gibi yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu durum, tek bir adsorpsiyon mekanizmasının geçerli olamayacağını göstermektedir. Literatürde 1930'lardan bu yana yapılan çalışmalar, sistemin karmaşıklığını ortaya koymuş ancak genel bir görüş birliğine ulaşamamıştır (Rao, 2013). Genel metal ksantat denklemi (Eşitlik 9). Burada Mⁿ⁺, (Hg²⁺) veya (Pb²⁺) gibi iki değerlikli bir metal iyonunu temsil eder, n, metal iyonunun pozitif yüküne. ROCS₂⁻, tipik olarak (C₂H₅OCS₂⁻) gibi bir ksantat anyonunu ifade eder. Oluşan M(ROCS₂)_n bileşiği, suda çözünmeyen bir katı metal-ksantat kompleksidir (Rao, 2013; Tipman, 1970).



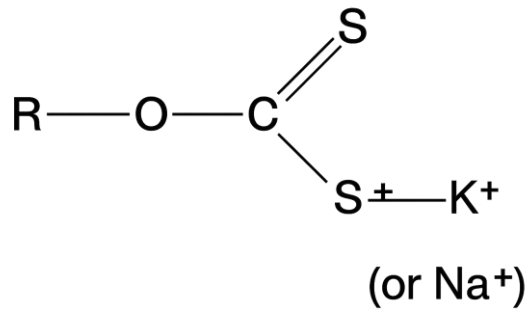
1.6.4. Potasyum Etil Ksantat (KEX)

Ksantat grubunun genel formülü $R-OCS_2^-$ şeklindedir ve buradaki R grubu genellikle etil, propil, amil gibi alkil gruplarından oluşur. Karbonik asidin (H_2CO_3) türevleri olup, iki oksijen atomunun kükürt ile ve bir hidrojen atomunun alkil (veya aril) grubu ile yer değiştirmesi sonucu oluşurlar. Bu nedenle, O-alkil (veya aril) ditiyokarbonatlar olarak adlandırılırlar. İlk olarak 1822 yılında Zeise tarafından keşfedilmiş, flotasyon alanında ise 1923 yılında kullanılmaya başlanmıştır (Rao, 2013).

KEX' in kimyasal formülü $CH_3CH_2OCS_2K$ olup, moleküler ağırlığı 160.3 g/mol'dür ve suda çözünebilen iyonik bir bileşiktir. KEX, etil grubu içeren bir ksantat bileşiğidir ve minerallerin flotasyonunda yaygın olarak kullanılan bir kolektördür. Bu kimyasal, özellikle sülfür minerallerinin yüzeylerine bağlanarak, minerallerin hidrofobik hale gelmesini sağlar, bu da onların hava kabarcıkları ile birleşip su yüzeyine çıkmasını kolaylaştırır (Somasundaran vd., 2007).

RO-CS K/Na formülüne (Şekil 5) sahip alkali metal ksantatları, burada R kısa bir hidrokarbon zincirini ifade eder, suda kolayca çözünür KEX için 20 °C'de 120 g/L) ve çözeltide tamamen iyonlaşarak serbest ksantat iyonları oluşturur (Tipman, 1970).

KEX, bakır, kurşun, çinko ve altın gibi sülfürlü minerallerin flotasyonunda etkin bir şekilde kullanılır ve bu süreç, minerallerin ayrılmasını sağlamak için önemli bir yöntemdir.



Şekil 5. KEX Yapısı

Yüksek seçicilikleri, mineral kazanımları ve düşük dozaj gereksinimleri nedeniyle yaygın olarak tercih edilirler. KEX, sodyum izobütil ksantat (SIBX) ve potasyum amil ksantat (PAX) gibi alkali metal ksantatlar, düşük maliyetleri nedeniyle sıkça kullanılmaktadır (Tablo 12) (Suvela, Matti, & Perämäki, 2022).

Tablo 12. Ksantat türleri (Wills & Finch, 2006).

Ksantat Türü	Formül	Hidrokarbon Zincir Uzunluğu
Etil Ksantat (KEX)	$C_2H_5O-C(=S)-S^-K^+$	2 karbon (C_2H_5)
İzopropil Ksantat	$(CH_2)_2CHO-C(=S)-S^-K^+$	3 karbon ($((CH_3)_2CH^-)$)
İzobutil Ksantat	$(CH)_2CHCH_2O-C(=S)-S^-K^+$	4 karbon ($((CH_3)_2CHCH_2^-)$)
Amil Ksantat	$C_5H_{11}O-C(=S)-S^-K^+$	5 karbon (C_5H_{11})
Hekzil Ksantat	$C_6H_{13}O-C(=S)-S^-K^+$	6 karbon (C_6H_{13})

Ksantatlar, bazı metallerle çözünürlüğü düşük bileşikler oluşturur. Özellikle kurşun, gümüş, bakır ve cıva, ile oluşan metal-ksantat bileşikler suda zor çözünürken, çinko ve demirle oluşanlar daha kolay çözünür bu durum, Hg içeren çözeltilerde ksantat kullanımının, cıvanın çöktürülmesinde etkili olabileceğini göstermektedir (Rao, 2013) (Tablo 13).

Tablo 13. Bazı metal ksantat çözünürlük sabitleri (Ksp)

Alkil Ksantat	Altın (Au^+)	Gümüş (Ag^+)	Bakır (Cu^+)	Cıva (Hg^{2+})	Çinko (Zn^{2+})	Kadmiyum (Cd^{2+})
Etil	6.0×10^{-30}	5.0×10^{-19}	5.2×10^{-20}	1.7×10^{-38}	4.9×10^{-9}	2.6×10^{-14}
Propil	—	1.9×10^{-20}	—	1.1×10^{-39}	3.4×10^{-10}	—
Butil	4.8×10^{-30}	—	4.7×10^{-20}	1.2×10^{-40}	3.7×10^{-11}	2.08×10^{-16}
Amil	1.03×10^{-31}	1.5×10^{-20}	—	—	1.55×10^{-12}	8.5×10^{-18}
Hekzil	3.5×10^{-32}	3.9×10^{-21}	—	—	1.25×10^{-13}	9.4×10^{-19}
Heptil	1.05×10^{-32}	—	—	—	1.35×10^{-14}	9.15×10^{-20}

Yapılan çalışmada, potasyum etil, propil, bütül, pentil ve benzil ksantatlar gibi farklı alkil zincir uzunluklarına sahip ksantatların cıva ile suda çözünmeyen HgX_2 kompleksleri oluşturduğu belirlenmiştir. Bu komplekslerin oluşumu ve verimli bir şekilde ayrılması, ortamın pH'ına bağlıdır, örneğin, etil ksantat ile cıva ekstraksiyonu için pH 10-12 aralığı

ideal olarak tespit edilmiştir. Oluşan bu çözünmeyen cıva-ksantat kompleksleri, daha sonra kloroform gibi organik bir çözücüye ekstrakte edilerek sulu fazdan ayrıştırılır. Bu yöntem, cıvanın çözünmez bir forma dönüştürülmesini takiben seçici bir organik faza transferini sağlayarak, sulu örneklerdeki cıvanın analitik olarak tespiti ve uzaklaştırılması için güvenilir ve tekrarlanabilir bir yaklaşım sunmaktadır (Reddy & Rangamannar, 1996).

Alkali metal ksantatları (örneğin KEX) suda yüksek oranda çözünür ve iyonik ortamda tamamen iyonlaşarak $RO-CS_2^-$ anyonunu oluşturur. Ancak asidik pH değerlerinde ksantat iyonları protonlanarak ksantik asit ($RO-CS_2H$) haline dönüşür, bu tür, kararsız olup bozunma eğilimindedir. Bu nedenle çöktürme ve kompleksleşme gibi uygulamalarda ortamın pH'ı, ksantatın etkinliğini doğrudan etkiler (Tipman, 1970).

1.7. Literatür Özeti

Altın, çok eski zamanlardan günümüze kadar ekonomik değerini koruyan ve rağbet gören, doğada saf halde bulunabilen kıymetli bir metaldir. Altın kazanımı için çeşitli zenginleştirme yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler, altının miktarına, tenörüne ve mineralojik formuna bağlı olarak değişir. İri taneli serbest altın cevherleri genellikle fiziksel bir yöntem olan gravite (yerçekimi) yöntemi, aglomerasyon ve amalgamasyon ile kazanılır. Bu yöntemlerde, sallantılı masa, jig ayırıcılar, santrifüjlü ayırıcılar ve havalı ayırıcılar gibi ekipmanlar kullanılır. İnce taneli, altın cevherleri ise hidrometalurjik yöntemlerle kazanılır. Bu yöntemler, altının siyanür, tiyosülfat ve kral suyu gibi kimyasal reaktiflerle çözeltiye alınıp çözülmesi ve saflaştırılmasına dayanır (Qin, Guo, Tian, Yu, & Zhang, 2021; Surimbayev vd., 2024).

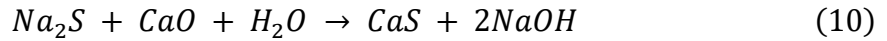
Siyanürle altın liçi, siyanürün yüksek kimyasal kararlılığı, belirli bir seçiciliği ve ekonomik avantajları nedeniyle 20. yüzyılda altın çözme işlemleri için en fazla tercih edilen yöntem olmuştur. Ancak, bu yöntem, yüksek toksisite karmaşık ve çok metalli cevherlerde düşük altın kazanımı ve düşük reaktif geri dönüşüm verimliliği gibi önemli zorluklarla karşı karşıyadır. Bu olgular, yeni alternatiflerin araştırılmasını teşvik etmektedir (Sarvar, Shafaei Tonkaboni, Noaparast, Badiei, & Amiri, 2023). Ayrıca Hg içeren altın cevherlerinde uygulanan siyanür liçinde altın ile cıva için de siyanür kompleksleri oluşur. Ancak cıva, siyanür komplekslerinde farklı ligandlarla birleşebilir, bu da altın çıkarma işlemini karmaşık hale getirir. Cıva, altınla hareket ettiğinden, işleme

sonunda altın alaşımındaki cıva oranı genellikle %0.1'in üzerinde olur, bazen ise %5-10'a kadar çıkabilir (Fomenko, Pleshkov, Arkhipov, & Kabisova, 2021).

Flynn ve arkadaşlarının (1981) yayınladığı US4256707A nolu patentte Liç sonrası altın eldesi için kullanılan Merrill-Crowe çökeltme yöntemiyle altın siyanür çözeltisinden ayrıştırılırken, cıva altınla çökeltiye karışır ve bu durum altının saf bir şekilde rafine edilmesini zorlaştırır. Cıvayı ayırmak için uygulanan prosedür, çökeltinin 650 °C'de 24 saat boyunca retortta ısıtılmasını gerektirir, bu işlem yüksek enerji maliyeti doğurur, zehirli cıva buharları nedeniyle personel sağlığını tehdit eder ve çinkonun kondansatörde birikmesi gibi ek sorunlara yol açar. Siyanür liçi sonrası Hg uzaklaştırmak için gümüş sülfür (Ag₂S) veya çinko sülfür (ZnS) gibi metal sülfürler kullanılarak HgS olarak çökeltip filtrelenerek siyanür çözeltisinden uzaklaştırılmıştır, düşük sıcaklıkta (10-30 °C) gerçekleşir ve toksik cıva buharı riski yoktur (Flynn, Carnahan, & Lindstrom, 1981).

Yapılan çalışmalarda K₂BDET ve BDETH₂ gibi sülfür bazlı reaktiflerle Hg²⁺ iyonlarının %93–99.9 arasında değişen verimlerle çöktürülerek giderimi gerçekleşmiştir. Reaktifler düşük pH koşullarında yüksek seçicilik ve kararlılık göstermiştir. (A. Pohl, 2020).

2012 yılında yayımlanan RU2497963C1 numaralı patente göre, siyanür liçi sonrası çözeltideki çözünmüş cıvanın uzaklaştırılması amacıyla Na₂S ve kalsiyum oksit (CaO) içeren bir sülfürlü çöktürme reaktifi tercih edilmiştir. Ancak çöktürme işlemini doğrudan Na₂S değil, bu bileşiğin CaO ve su ile reaksiyona girerek oluşturduğu kalsiyum sülfür (CaS) gerçekleştirmektedir (Eşitlik 10). Bu reaksiyon sonucunda oluşan CaS, siyanür kompleksli formda bulunan Hg²⁺ iyonlarıyla reaksiyona girerek %99 verimle HgS olarak çöktürülmüştür (Ismagilov vd., 2013).



Cıva içeren altın cevherlerinin siyanür liçinde Hg sorununu gidermek için 2023 yılında CN117127021A erişim numaralı yayımlanan patentte açıklanan yöntemde, cıva içeren altın cevherlerinin siyanür liçi sırasında, cıva çözünmesini inhibe etmek amacıyla kokamid DEA(Kokamid DEA, hindistancevizi yağından türetilen bir yağ asidi amidi olup, kozmetik ürünlerde yüzey aktif ve stabilizatör olarak kullanılır) gibi oleamid türevleri içeren inhibe edici maddeler kullanılmaktadır. Bu maddeler, siyanürlü çözeltiye eklendiğinde, kokamid DEA, cıva ile kompleksler oluşturarak cıva mineral yüzeylerini

pasifleştirerek cıva iyonlarının çözünmesini % 72.5 oranında engellemiştir ayrıca Au ve Ag verimini etkilememiştir (Cai vd., 2023).

Cıva içeren başka bir altın cevherinde yürütülen çalışmalarda, BDET²⁻ ligandının cıva giderimi üzerindeki etkisi değerlendirilmiştir. Hg²⁺ ile BDET²⁻ arasındaki reaksiyonlar oldukça hızlı gerçekleşmiş, cıva konsantrasyonu pH 10'da 10 dk da 0.014 mg/L'e, 15 ve 30 dk ise 8 µg/L'e kadar düşürülmüştür. Deney başlangıcında ortalama altın, gümüş ve cıva konsantrasyonları sırasıyla 94.1 mg/L, 39.8 mg/L ve 34.5 mg/L olarak belirlenmiştir Ayrıca karıştırma işlemi bir hafta boyunca sürdürüldüğünde, cıva konsantrasyonunun 8 µg/L seviyesinde sabit kaldığı gözlemlenmiştir. BDET²⁻ dozunun 100 kat artırıldığı aşırı dozlama koşullarında, altın ve gümüş konsantrasyonlarında sadece küçük düşüşler (sırasıyla 89.6 mg/L ve 37.4 mg/L) meydana gelirken, cıva seviyesi 0.05 µg/L'nin altına inmiş ve cihazın tespit limitinin ötesine geçmiştir (Matthew Matlock vd., 2002).

Cıva, kükürte karşı güçlü bir afiniteye sahiptir, bu nedenle büyük oranda sülfür mineralleri (HgS) olarak yoğunlaşır. Bu etkileşim, cıva kirleticilerinin çevreye yayılmasını ve su sistemlerinde birikmesini etkileyen önemli bir faktördür. Hg ile kirlenmiş topraklarda X-ışını absorpsiyonu spektrumları (XANES) analizi kullanarak HgS oluşumunu doğrulamışlardır. Bulgular, cıva ve kükürt arasındaki kimyasal bağların cıva kirlenmesinin anlaşılmasında kritik bir rol oynadığını göstermektedir (Velempini & Pillay, 2019).

Altın cevheri işleme sürecinde cıva-siyanür komplekslerinin uzaklaştırılması için potasyum dimetil ditiyokarbamat (KDTC) ve Na₂S çöktürücülerinin etkinliğini incelemiştir. Deneyler, pH 10.5'te, 5 dakika karıştırma süresiyle ve 2:1 molar oranında KDTC kullanılarak proses suyundan (6.8 mg/L cıva içeren) %98 cıva uzaklaştırma verimi elde edildiğini göstermiştir. Na₂S, pH 8'de %95 verim sağlarken, pH 10.5'te %90 verimle ve HgS çökeltisinin yeniden çözünmesiyle KDTC'ye kıyasla daha az etkili olmuştur. (Misra, Lorengo, Nanor, & Bucknam, 1998)

Potasyum amid ksantat (PAX) kullanılarak siyanürlü liç çözeltilerinden cıva giderimi üzerine yapılan çalışmada; 44.7 °C sıcaklık, pH 11, PAX:Hg oranı 6:1 ve 30 dakikalık reaksiyon süresi gibi optimum koşullarda başlangıç Hg konsantrasyonu 10 000 µg/L iken %99.2 verimle (72 µg/L'ye düşerek) cıva giderimi sağlanmış, yüksek Cu(II) konsantrasyonu ve sıcaklığın çöktürmeyi olumlu etkilediği, buna karşın yüksek siyanür konsantrasyonu verimi düşürdüğü belirlenmiştir. (Kantarcı, Alp, & Youpoungam, 2024).

Yapılan başka bir çalışmada beş adet 100 ml siyanürlü liç çözeltisine 0.5 g Na_2S eklenerek pH 9–11 aralığında, 300 dev/dk'de 30 dakika karıştırılmış ve filtrelenen örneklerde Hg, Au, Ag analiz edilmiştir. Çalışma, sülfürle çöktürme yöntemiyle %99'un üzerinde cıva giderimi sağlarken altın ve gümüş kayıplarını en aza indirmeyi hedeflemiş, pH, $\text{CN}^-/\text{S}^{2-}$ mol oranı ve reaksiyon süresi optimize edilmiştir. pH 9'da cıva giderimi yüksek (%99) ancak altın ve gümüş kayıpları fazla olurken, pH 10'da altın kaybı sıfır, gümüş kaybı düşük ve cıva giderimi %96.1'dir. CN^- iyonları Hg^{2+} ile çözünür kompleksler ($\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$) oluşturarak çöktürmeyi zorlaştırıyor gibi görünse de S^{2-} miktarı Hg'yi HgS olarak çöktürmeye yetmektedir. $\text{CN}^-/\text{S}^{2-}$ oranı 50:1'de %99 cıva giderimi sağlanmış, altın kaybı önlenmiş ve gümüş kaybı azaltılmıştır. CN^- miktarının artırılması, gümüş gibi değerli metallerin çözeltide tutulmasını sağlayarak kayıpları önlemiştir. Bu nedenle, siyanürün çöktürme etkinliğini etkilediği göz önüne alınarak, $\text{CN}^-/\text{S}^{2-}$ oranı Hg/S^{2-} yerine kritik parametre olarak seçilmiş, 1:1 oranında gümüş kaybı artarken, 50:1 oranı optimum sonuç vermiştir (Yanbo Chen vd.).

1.8. Tezin Gerekçe ve Amacı

Cıvanın altın kazanım proseslerindeki varlığı, sadece kazanım verimliliğini düşürmekle kalmayıp, insan sağlığı, çevresel güvenlik ve nihai ürün kalitesi üzerinde de olumsuz etkiler yaratarak ciddi bir sorun teşkil etmektedir. Bu bağlamda, amalgamasyon artıklarında veya cevherin doğal yapısında yüksek oranda bulunan cıva gibi kirleticiler, sürdürülebilir madencilik uygulamaları ve çevre dostu teknolojilerin geliştirilmesi açısından kontrol altına alınması gereken kritik bir risktir.

Cevherde bulunan cıva, altının siyanürle işlenmesi sırasında çözünerek altın siyanür kompleksiyle birlikte çözeltide yer alır. Bu durum, cıva ile altının seçici bir şekilde ayrılmasını zorlaştırır, çünkü cıva, işlem sürecinin sonuna kadar altına eşlik eder ve nihayetinde damıtma işlemiyle geri kazanılır. Cıva buharlaşması, karbondan Au sıyırma, karbon yenileme ve elektroliz aşamalarında meydana gelir. Cıvanın varlığı altın üretim sürecinin ekonomisini de olumsuz etkiler, çünkü ek reaktif tüketimini artırır. Çözeltideki cıva, aktif karbona adsorpsiyon sırasında altınla rekabet eder, bu da altının etkin bir şekilde ayrılmasını engeller (Misra vd., 1998).

Amalgamasyon tekniği ile çıkarılan sahalardan elde edilen atıklar, özellikle altın fiyatlarının yükseldiği dönemlerde sıklıkla yeniden işlenerek siyanür liçine tabi

tutulmaktadır. Bu yöntem, cevherdeki altının %85'inden fazlasını geri kazanma kapasitesine sahip olup yüksek verimlilik göstermektedir. Ancak, işlem sırasında açığa çıkan ve çevre ile insan sağlığı üzerinde potansiyel riskler taşıyan Hg siyanür komplekslerinin oluşumu önemli bir çevresel sorundur (Alencar Meira da Silva & Davée Guimarães, 2024). Bu bağlamda, geleneksel siyanür liçi yerine amino asitlerin kullanılması, cıva kaynaklı toksisite ve çevresel risklerin önemli ölçüde azaltılmasını sağlayarak, daha sürdürülebilir ve çevre dostu bir kazanım yöntemi sunmaktadır.

Tezin amacı, glisin ile gerçekleştirilen yüklü liç çözeltilerinde bulunan cıvanın, adsorpsiyon işlemine tabi tutulmadan önce, ekonomik, kolay uygulanabilir ve yaygın olarak temin edilebilen reaktifler olan KEX ve Na_2S kullanılarak çöktürülerek uzaklaştırılmasıdır. Bu yöntemle, Au ekstraksiyon süreçlerinde cıvanın varlığından kaynaklanan sorunların ortadan kaldırılmasıyla daha verimli ve sorunsuz bir şekilde gerçekleştirilebilecektir. Böylece hem çevresel sürdürülebilirliğe katkı sağlamayı hem de metal kazanım süreçlerinde etkinlik ve güvenilirliği artırmayı hedeflemektedir. Amino asitlerle liç işleminden sonra Hg uzaklaştırılmasına dair bir çalışma bulunmamaktadır. Bu durum, özellikle çevre dostu liç reaktifleriyle yapılan işlemlerde ortaya çıkan cıvanın etkin ve seçici bir şekilde giderilmesini sağlayacak yeni çöktürme yöntemlerine olan ihtiyacı ortaya koymaktadır. Bu çalışmayla, hem amino asit bazlı liç ortamlarında cıva giderimi üzerine literatürdeki boşluk doldurulmakta, hem de KEX ve Na_2S gibi yaygın ve ekonomik reaktiflerin kullanımıyla pratik ve uygulanabilir bir çözüm sunulmaktadır.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Literatürde siyanürlü liç çözeltilerinden Hg giderimi üzerine yapılan birçok çalışma bulunmakla birlikte glisinli yüklü liç çözeltilerinden Hg uzaklaştırma üzerine herhangi bir çalışma bulunmamaktadır. Bu nedenle fikri mülkiyeti korunması için bir boşluk bulunduğu değerlendirilerek tez çalışması öncesinde patentlenerek tescillenmiştir (Alp, Kantarcı, & Younpoungam, 2022). Çalışmalarda öncelikle çalışılan amalgam atıkları amino asit liçi (glisin) ile muamele edildikten sonra katı sıvı ayrımı sonrası elde edilen yüklü liç çözeltisi tekrar mikro filtreden geçirilip çöktürme testlerine tabi tutulmuştur. Çöktürme deneylerinde kıyaslama açısından organik reaktif olarak KEX ve inorganik reaktif olarak da Na₂S kullanılmıştır.

Bu bölümde, deney süreçleri açıklanmaktadır. Öncelikle deney düzeneği tanıtılmış, ardından çöktürme işlemi için uygulanan yöntemler ve deney tasarımı ele alınmıştır. Deneylerin planlanmasında Merkezi Bileşik Tasarım (CCD) kullanılmış ve belirlenen değişkenler doğrultusunda çöktürme verimi incelenmiştir. Son olarak, elde edilen verilerin değerlendirilmesinde kullanılan analiz metotları açıklanmıştır.

2.1. Materyal ve Yöntem

2.1.1. Amalgamlama Atığı

Kullanılan numune, Moritanya’da altın üretiminde uygulanan amalgamasyon işlemi sonrasında geriye kalan, doğrudan siyanürlü veya diğer kimyasal liç işlemlerine tabi tutulmaksızın, yalnızca Hg ile temas etmiş ve kazanımı yapılmamış atık malzemeden oluşmaktadır. Cevher nitelikli bu atık, özellikle Au ve Hg içeriği açısından zengindir. Başlıca oksit bileşimleri Tablo 14’te sunulmuştur.

Tablo 14. Numunenin başlıca oksit bileşimi

Bileşen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	MnO	LOI
(%)	89.57	2.60	2.46	1.56	0.72	0.60	0.56	0.52	0.02	1.10

Numunede, Au 14.41 mg/L, Ag 1.02 mg/L, Hg179.40 mg/L ve Cu 364.80 mg/L içerikleri düzeylerinde tespit edilmiştir (Tablo 15).

Tablo 15. Element içeriği

Element (mg/L)	Au	Ag	Hg	Cu	As	Ba	Bi	Mn
	14.41	1.02	179.40	364.80	347.70	59,85	9.12	122.60
Element (mg/L)	Ga	Pb	Co	V	W	Zn	Zr	Cd
	<5	102	5.70	25.59	21.92	326.30	1.52	4.08
Element (mg/L)	La	Mo	Ni	Sn	Sr	Be		
	2.47	15.92	15.73	<5	35.34	< 1		
Element (%)	Al	Ca	Fe	K	Mg	Na	P	Ti
	0.19	0.64	1.49	0.06	0.14	0.06	0.01	0.01

2.1.2. Deneylerde Kullanılan Sarf ve Ekipmanlar

Bu tez çalışması kapsamında kullanılan kimyasallar ve özellikleri Tablo 16’de açıklanarak listelenmiştir.

Tablo 16. Deneylerde ve analizlerde kullanılan kimyasallar

Kimyasal Adı	Formül	Mol. Ağ. (g/mol)	Üretici	Saflık (%)
Nitrik Asit	HNO ₃	63.01	Sigma	65-70
Hidroklorik Asit	HCl	36.46	Merck	37-38
Sodyum Hidroksit	NaOH	40.00	Sigma	≥99
Potasyum Etil Ksantat	KEX	160.3	Sigma	≥90
Sodyum Sülfür Nonahidrat	Na ₂ S·9H ₂ O	240.18	Sigma	≥98
Sodyum Tetrahidritborat	NaBH ₄	37.83	Kimetsan	99
Potasyum Permanganat	KMnO ₄	158.03	Sigma	
Hidroksilamin Hidroklorik Asit	H ₃ NO HCl	69.49	Sigma	99
Cıva Standart cıva(II)nitrat	Hg(NO ₃) ₂	200.59	Merck	
Au Standart Çözeltili	Au	1000	Sigma	
Ag Standart Çözeltili	Ag	1000	Sigma	
Cu Standart Çözeltili	Cu	1000	Sigma	
Glisin	C ₂ H ₅ NO ₂	75.07	Merck	
Aktif Karbon	C	12.01	Temkin	
Reçine	Purolite A194		Purolite	

Deneylerde kullanılan cihaz ve donanımların özellikleri Tablo 17 özetlenmiştir. Çalışmaların büyük bir kısmı KTÜ Maden Mühendisliği Bölümü ve KTÜ Merkez Laboratuvarlarının imkanları kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Tablo 17. Deneylerde kullanılan cihazlar

Cihazın Markası	Modeli	Cihazın Adı
Perkin Elmer	Pinaacle 500	Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
Perkin Elmer	FIAS 100	Soğuk buhar
Malvern Panalytical	X-Pert3 Powder	XRD (X-ray Diffraction)
JEOL	JSM-6610	SEM-EDS
Malvern	Mastersizer 2000	Tane boyut dağılımı ölçüm cihazı
Fritsch	Rotary Sample Divider Laborette 27	Numune bölücü
Malvern	Zetasizer Nano Series Nano-ZS90	Nano boyut dağılımı ölçüm cihazı
Nüve	NF 400	Santifüj
Wiggen Hauser	Sı-100t	Oribatal çalkalayıcı
Thermo	Orion Star A111	pH metre
Kros	RENTRO-Immu	Saf su cihazı
IKA	C Mag Hs 7	Manyetik karıştırıcı
Heidolph	Hei-TORQUE Precision	Mekanik karıştırıcı
Kern	Abj 220-4 Nm	Hassas terazi
Pioneer (Ohaus)	Pa214c	Hassas terazi
Hanna	H12211	pH metre
ISOLAB		Vakum pompası
Venticell	Mmm Group	Etüv
Agilent	7700	ICP-MS

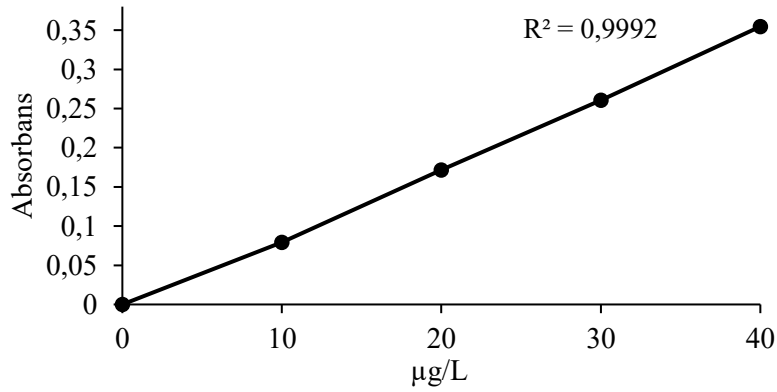
2.2. Yöntem

2.2.1. FIAS- AAS Soğuk Buhar Tekniği Analiz Yöntemi ile Cıva Tayini

Analizler, Perkin Elmer markalı AA 400 model Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile Perkin Elmer marka FIAS 100 model Soğuk Buhar Ünitesi (Şekil 6) bütünleşmiş şekilde kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Numuneler, analiz edilmeden önce kalibrasyon eğrilerinin oluşturulması gerekmektedir (Şekil 7).



Şekil 6. CV-AAS Cihazı ve Analizi



Şekil 7. Hg standart çözeltileri için absorbans grafiği

Bu kalibrasyon eğrileri için analiz edilecek Hg için beklenen doğrusal aralıklar doğrultusunda artan konsantrasyonlarda standart metal çözeltileri hazırlanır. Bu standart çözeltiler, 1000 mg/L Hg stok çözeltisinden önce 2.5 mg/L'lik bir çözelti hazırlanır, ardından 200 µg/L ve en son 10, 20, 30 ve 40 µg/L'lik standart çözeltiler %5'lik HNO₃

ile seyreltilerek 50 ml volümetrik balonlarda hazırlanmıştır. Cıva tayini için standart çözeltilerin absorbans değerleri Tablo 18’de verilmiştir.

Tablo 18. Cıva tayini için hazırlanan standartların absorbans sonuçları

Kalibrasyon Değerleri			
	$\mu\text{g/L}$	Absorbans	$\mu\text{g/L}$
Blank	0	0	0.002
Std1	10	0.079	9.46
Std2	20	0.17	19.82
Std3	30	0.26	29.79
Std4	40	0.35	40.37

Cıva analitlerini, ister Hg^{2+} ister organik cıva olsun, organik ve sülfür matrisi girişimlerini engellemek için asitlendirme yapılır. Asitlendirildikten sonra, çözelti yaklaşık 30 dk veya 1 saat ama optimum 12 saat reaksiyona girmeye bırakılır. Bu süre çözeltiye ve asitleştirme derecesine göre değişir bu ön işlem sayesinde çözünmüş organik madde, S^{2-} gibi matris bileşenlerinin etkisi azaltılır ve cıva türleri analiz için uygun hale getirilir (Shade & Hudson, 2003).

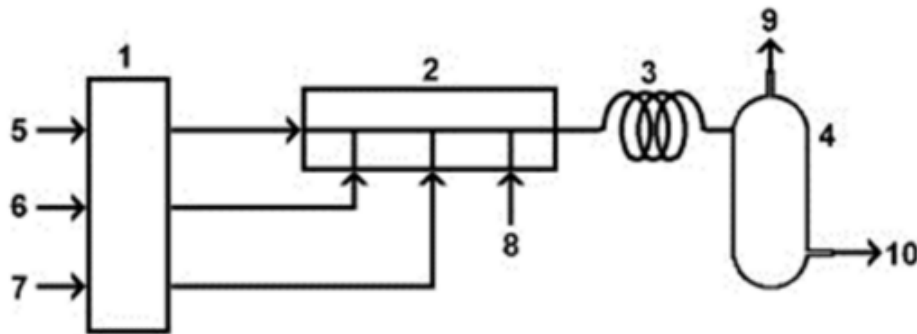
Yöntemin çalışabilirliği açısından S^{2-} girişimi potasyum permanganat ile oksitlenerek giderilmelidir. Cu gibi metaller, Hg ölçümüne girişim yapabilir, ancak çalışmalarda 10 mg/L’ye kadar bakır varlığında Hg analizinde belirgin bir hata oluşmadığı gösterilmiştir (Churchwell, Livingston, Sgontz, Messman, & Beckert, 1987; URL-3).

Analizlerde, Hg tayini için indirgeme sisteminde %10 HCl ve %0.2 NaBH_4 kullanılmıştır. Ayrıca bazı deneylerde alternatif olarak SnCl_2 de indirgeme reaktifi olarak denenmiş, ancak NaBH_4 kadar etkin bir indirgeme sağlamadığı gözlemlenmiştir. Aynı şekilde, taşıyıcı asit olarak %10’luk yerine %3 HCl kullanıldığında da indirgeme verimliliğinin düştüğü tespit edilmiştir. Bazı örneklerde oksitleyici olarak %5 KMnO_4 çözeltisinden 1'er damla (yaklaşık 20 mikrolitre) damlatılarak ve bazı numunelere ,çözelti hafif pembeleşinceye kadar azar azar eklenmiştir. Ancak, renk yoğunluğunun arttığı numunelerde absorbans sinyallerini olumsuz etkileyerek sonuçların ya okunamamasına ya da kalibrasyon dışı değerlere kaymasına neden olmuştur. Bu tür durumlarda, çözeltideki kalıcı pembe rengin giderilmesi için hidroksilamin hidroklorür ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)

kullanılmıştır. Ancak bu işlemler sonucunda da yine girişim tespit edilmiş ve kalibrasyon dışı değerler okunmuştur. Amalgam altın atıklarının liçi sırasında ortamda bulunan cıva genellikle Hg^0 formundadır. Liç işlemi sırasında, Hg^0 Hg^{2+} formuna dönüşür. Bu yükseltgenmiş cıva formu, glisin ile kompleks oluşturarak çözeltide kararlı hale gelir. Analiz öncesi numuneye HNO_3 eklendiğinde, çözeltide kalan tüm elementel cıva tamamen Hg^{+2} formuna dönüştürülür ve ölçüm için uygun hale getirilir.

Kullanılan çöktürme ajanları olan Na_2S ve KEX, serbest sülfürler içermektedir ve bu durum, potansiyel olarak sülfürlü bileşiklerin cıva ölçümüne müdahale etmesine yol açabilir. Çöktürme sonrası elde edilen çözeltileri analiz edilmeden önce seyreltmek için %2 ve %5 HNO_3 kullanılmış, KEX ile yapılan çöktürme numunelerinde %2 HNO_3 , Na_2S ise %5 HNO_3 ile seyreltilmiştir. Na_2S kullanılan çözeltilerin analizinde %2'lik HNO_3 ile asitlendirme yapıldığında ölçümlerde sapmalar ve tutarsızlıklar olduğu gözlemlenmiştir. Bu durumun sülfür girişimden kaynaklandığı düşünülmektedir. HNO_3 konsantrasyonu %5'e çıkarıldığında, Hg analizlerinde daha tutarlı sonuçlar elde edilmiştir.

Numuneler tamamen oksitlendiğinde, serbest halojenleri yok etmek için indirgeme ajanı olan hacimce %10'luk HCl ile muamele edilir. Ardından, cıvanın elementel ve uçucu forma indirgenmesi için numunelere sodyumborhidrür ($NaBH_4$) %0.2 ve %0.05 $NaOH$ çözeltisi eklenir. Bu elementel cıva gaz fazına geçer ve buharlaştırılarak inert bir gaz taşıyıcısı %99.9 saflıkta argon gazı ile kuvarstan yapılmış olan T şeklindeki bir tüpe taşınır ve atomlaşma gerçekleşir. Atomlaşan cıva, ışık kaynağı olarak Elektrotsuz Deşarj Lambası (EDL) kullanılan AAS cihazına yönlendirilerek dalga boyu 253.7 nm olarak ölçüm gerçekleştirilir. Şematik diyagramı, 1: Peristaltik pompa, 2: birleşim noktaları, 3: reaksiyon bobini, 4: gaz-sıvı ayırıcısı, 5: örnek, 6: HCl , 7: $SnCl_2$ veya $NaBH_4$, 8: argon girişi, 9: AAS spektrometresi, 10: atık içermektedir (Şekil 8).



Şekil 8. Soğuk buhar sistemi şematik diyagramı (Lisboa vd., 2015)

Tüm asitlendirme işlemlerinden sonra çözeltiler yaklaşık 3 saat bekletilmiş, bu sürede cıvanın tamamen indirgenebilir hale gelmesi sağlanmıştır. Analiz öncesinde, standart çözeltiler ile numunelerin aynı sıcaklıkta (oda sıcaklığı, ~22–25 °C) olmasına özellikle dikkat edilmiştir, çünkü sıcaklık farklarının analiz sinyali üzerinde etkili olabileceği bilinmektedir.

Cıva analizlerinin doğruluğu, kullanılan cihazın ölçüm güvenilirliğini teyit etmek amacıyla, aynı yöntemle çalışan önceki bir çalışmada belirtildiği üzere, BCR-144R (JRC) sertifikalı referans materyal kullanılarak kontrol edilmiştir (Kantarcı vd., 2024). Bu yöntem, CV-AAS cihazının hem doğruluk hem de hassasiyet açısından güvenilir sonuçlar verdiğini ortaya koymaktadır.

2.2.2. Değerli Metal Analizi

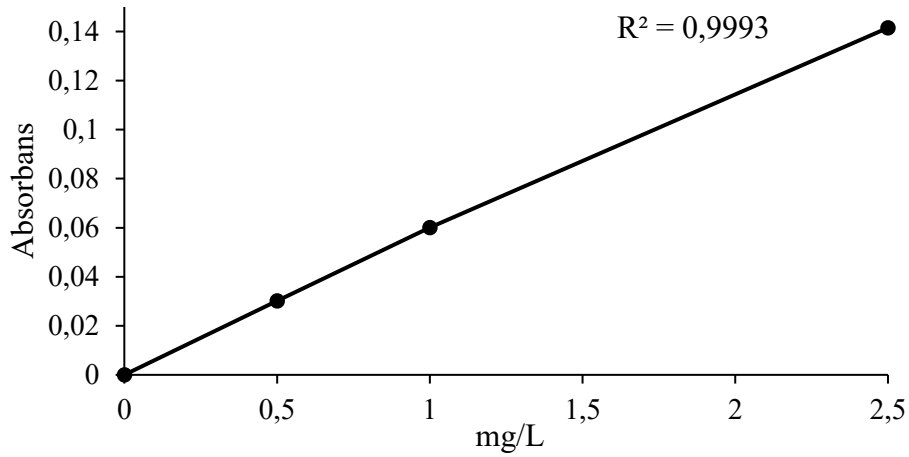
Çözeltilerdeki Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarının tayini, Karadeniz Teknik Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde bulunan Perkin Elmer Pinaacle 500 AAS ile gerçekleştirilmiştir. Perkin Elmer marka oyuk katot lambalar (HCL) kullanılarak, Au, Ag ve Cu elementleri sırasıyla 242.80 nm, 328.07 nm ve 324.75 nm dalga boylarında analiz edilmiştir. Ayrıca çöktürme öncesi ve sonrası çözeltideki diğer metal konsantrasyonlarını belirlemek için Gümüşhane Üniversitesi Merkezi Laboratuvarında ICP-MS analizi yaptırılmıştır.

Çalışmada, her bir metal için ayrı ayrı standart çözeltiler hazırlanmıştır. Au için 0.5, 1 ve 2.5 mg/L, Cu için 0.5, 1 ve 2.5 mg/L, Ag için ise 0.25, 1 ve 2.5 mg/L konsantrasyonlarında standartlar kullanılmıştır. Tüm standart çözeltiler, 50 mL'lik balon jöjelerde, ağırlıkça 2 mol/L HCl çözeltisi içerisinde hazırlanmıştır. Fakat sadece gümüş nitrik asitle hazırlanmıştır. Analizler sırasında, atomizasyon için asetilen gazı kullanılarak alevli sistemde ölçümler yapılmıştır.

Au analizinde kullanılan AAS kalibrasyon eğrisi Şekil 9 ve doğrusal regresyon katsayısı ($R^2 = 0.9993$) gösterilmektedir. Kalibrasyon, standart çözeltiler kullanılarak yapılmış ve absorbans değerleri ölçülmüştür (Tablo 19).

Tablo 19. Altın analizi için kalibrasyon değerleri

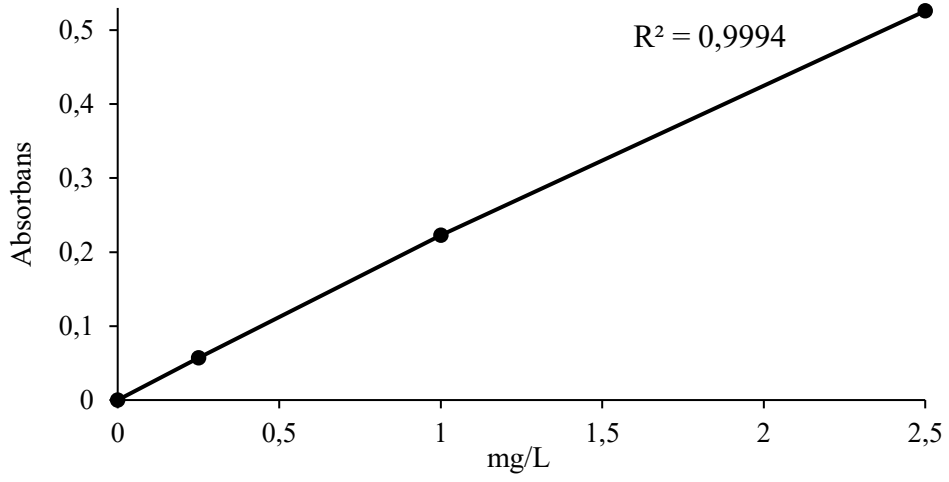
Au Kalibrasyon Değerleri			
	mg/L	Absorbans	mg/L
Blank	0	0	0.000
Std1	0.5	0.03	0.50
Std2	1	0.06	1.03
Std3	2.5	0.14	2.48

Şekil 9. Altın için AAS kalibrasyon eğrisi ve doğrusal regresyon katsayısı (R^2)

Ag ve Cu için elde edilen doğrusal regresyon katsayıları sırasıyla, 0,9994, 0,9989 olarak bulunmuştur (Şekil 10 - Şekil 11). Kalibrasyon, uygun konsantrasyon aralıklarında hazırlanmış standart çözeltiler kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Tablo 20 -Tablo 21).

Tablo 20. Gümüş analizi için kalibrasyon değerleri

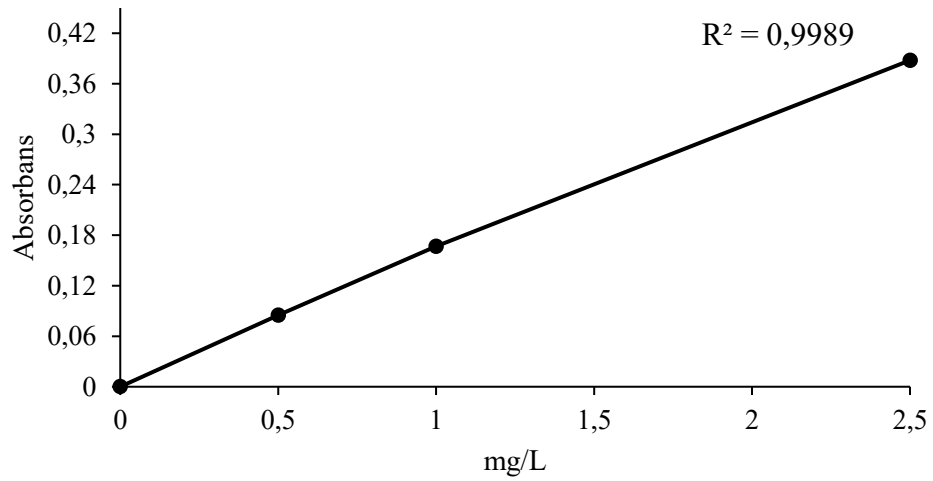
Ag Kalibrasyon Değerleri			
	mg/L	Absorbans	mg/L
Blank	0	0	0.000
Std1	0.25	0.05	0.24
Std2	1	0.22	1.04
Std3	2.5	0.52	2.48



Şekil 10. Gümüş için AAS kalibrasyon eğrisi ve doğrusal regresyon katsayısı (R^2)

Tablo 21. Bakır analizi için kalibrasyon değerleri

Cu Kalibrasyon Değerleri			
	mg/L	Absorbans	mg/L
Blank	0	0	0.00
Std1	0.5	0.08	0.51
Std2	1	0.16	1.04
Std3	2.5	0.38	2.47



Şekil 11. Bakır için AAS kalibrasyon eğrisi ve doğrusal regresyon katsayısı (R^2)

2.3. Yüklü Glisin Liç Çözeltilisi Eldesi

Cıva çöktürme deneylerinde kullanılmak üzere gerekli yüklü liç çözeltisi hazırlanırken (Şekil 12), 2 g/L glisin kullanılmıştır. Liç süresi 12 saat olarak belirlenmiş, deneyler, -38 µm tane boyutuna sahip numuneler üzerinde, pH 10.5, oda sıcaklığı, 800 dev/dk karıştırma hızı ve %20 katı oranı koşullarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 12). pH ayarı sodyum hidroksit ile sağlanmış olup oksidant olarak KMnO_4 kullanılmıştır. Liç verimini hesaplamak amacıyla, liç işlemi sonrası Whatman Grade 1 (11 µm gözenek çapına sahip) filtre kâğıdı ile ayrılan katı faz kral suyu ile çözündürülmüş ve elde edilen çözelti üzerinden değerli metal analizi yapılmıştır.



Şekil 12. Glisin liçi deney düzeneği

2.4. Çöktürme Deneyleri

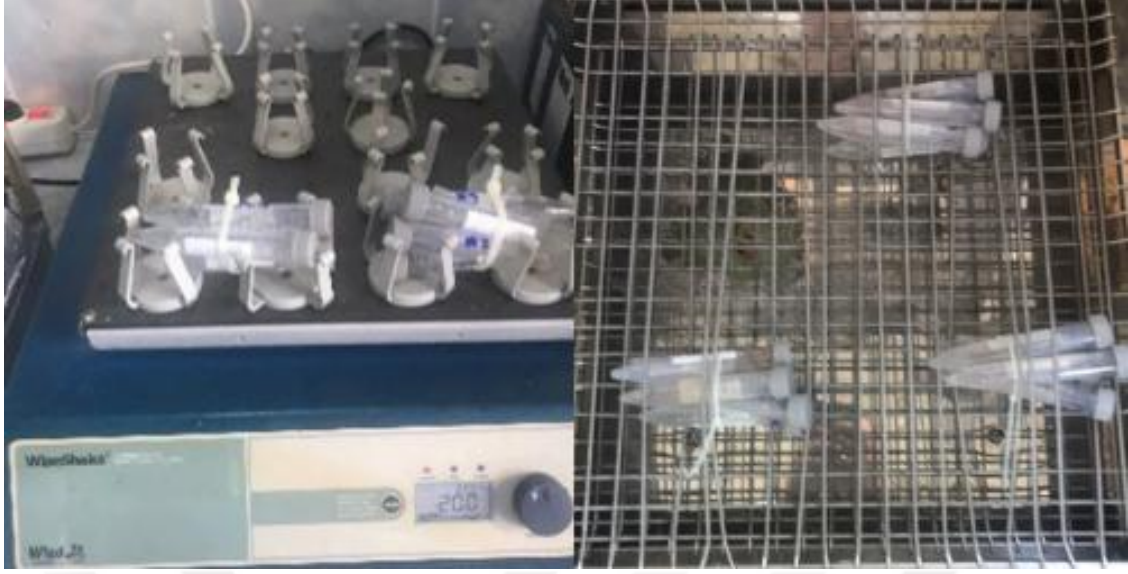
Bu çalışmada, glisin bazlı liç çözeltilerinden Hg^{2+} iyonlarının giderimi amacıyla KEX ve Na_2S olmak üzere iki farklı çöktürme ajanı kullanılmıştır. Her iki çöktürme çalışmasında da liç çözeltilerinin pH değeri sabit tutulmuştur. Deneyler pH 10.3–10.5 aralığında yürütülmüştür. Bu aralığın seçilmesinin sebebi, düşük pH'larda glisinin

bozunma riski, kullanılan liç ortamının başlangıç pH'ının zaten 10.5 olması ve bu değeri düşürmenin ek bir kimyasal maliyet getirecek olmasıdır ve son olarak, bazik koşulların Hg^{2+} iyonlarının sülfür veya ksantat ile etkin çöktürülmesi için ideal aralıkta yer almasıdır. Nitekim (Prokkola, Nurmesniemi, & Lassi, 2020)'nin de vurguladığı gibi, metal sülfür çöktürmesi nötr ve bazik pH koşullarında son derece etkili olduğundan, bu pH aralığında yüksek bir metal giderim verimi beklenmektedir.

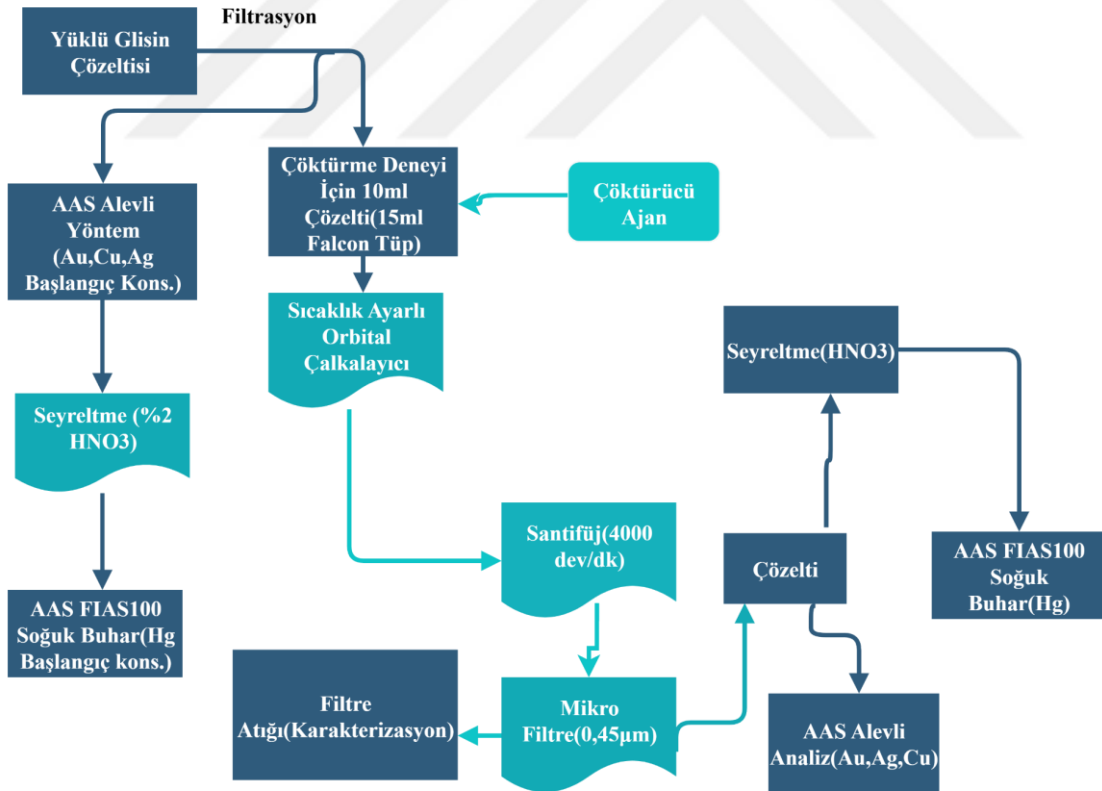
Özellikle glisin bazlı sistemlerde pH'nın düşürülmesi, glisin molekülünün parçalanmasına ve kompleks yapının bozulmasına neden olabileceğinden, çöktürme işlemleri alkali ortamda gerçekleştirilmiştir. Endüstriyel ölçekte uygulanabilirlik açısından da pH'nın düşürülmesinin ek maliyet ve işlem karmaşıklığı doğuracağı öngörülerek, deney çalışmaları sabit alkali pH koşullarında sürdürülmüştür.

Çözeltilerin pH ve Eh'ı Thermo marka Orion Star A111 model pH metre ile ölçülmüştür. Her bir çöktürücü ajan belirlenen miktarda tartılıp 25 °C'de saf suda çözülerek 0.5 mol/L olarak hazırlanmıştır. Hazırlanan Na_2S çözeltisinin pH'ı yaklaşık 13.5 olarak KEX'in pH'ı 12 olarak ölçülmüştür. Çöktürücü dozajı, başlangıçtaki Hg konsantrasyonuna göre stokiyometrik olarak hesaplanmıştır. $\text{Na}_2\text{S}/\text{KEX}$, Hg ile 1:1 molar oranda reaksiyona girdiği kabul edilerek, dozaj değerleri stokiyometrik miktarın katları (örneğin 10 kat, 24.5 kat, 45 kat) şeklinde ifade edilmiştir. Hg için (Ksantat:Hg) oranı 2 olmasına rağmen, Hg'nin tamamen çöktürülmesi için 1 mol/L oranının yeterli olduğu bulunmuştur (Rao, 2011).

Deneyler 15 ml hacimli falcon tüplerde 10 ml çözelti ile sıcaklık kontrollü orbital çalkalayıcıda (Şekil 13) yine tasarımda belirlenen süreler ve sıcaklıklara göre çalkalanmıştır. Çözeltiler 4000 dev/dk, 2 dk. süreyle santrifüjlenmiştir. Santrifüj tüplerindeki şeffaf sıvı fazlar, 20 ml kapasiteli enjektörlere aktarılmış ve 0.45µm gözenek çapına sahip membran filtreler (Merck MF-Millipore) yardımıyla süzülüp HNO_3 ile asitlendirilerek FIAS100 soğuk buhar sistemiyle cıva analizi yapılmıştır (Şekil 14).



Şekil 13. Oda sıcaklığında sıcaklık ayarlı ve çalkalama işlemi



Şekil 14. Cıva çöktürme deneyleri akım şeması

2.4.1. Ön Deney Çalışmaları

Na₂S ile yapılan ön testlerde, Hg uzaklaştırmada sürenin, pH'ın, dozajın ve sıcaklığın etkisini araştırmak için bir dizi ön test yapılarak parametrelerin alt ve üst limitleri buna bağlı olarak Hg uzaklaştırma verimine etkileri belirlenmiştir. Yapılan ön testlerde oda sıcaklığında 30 dk. ve liç pH'ında (10-10,5) Hg:Na₂S oranı 1:0.5, 1:1, 1:2,1:4,1:8,1:16: ve 1:32 kat olacak şekilde dozaj denemeleri yapılmıştır. Daha sonra optimum dozaj belirlenerek sıcaklık 20 °C, 40 °C, 60 °C de testleri yapılmıştır. Daha sonra en iyi sıcaklık değeri belirlenmiş ve 1 dk, 5 dk, 15 dk ve 30 dk dilimlerle süre testleri yapılmıştır. Son olarak 9, 10, 11 aralığında pH denemeleri yapılmıştır.

KEX kullanımı ile çöktürme testleri Na₂S gibi dozaj, süre, pH ve sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Fakat KEX' in kinetiği Na₂S'e göre yavaş olduğu için süre ve dozaj miktarları Na₂S'ten farklı belirlenmiştir. Hg:KEX oranı, 1:0.5 ile 1:128 arası belirlenmiştir. Süre içinse 1, 5, 15, 30, 60, 120 dk süreler tayin edilmiştir.

2.4.2. Deney Tasarımı Çalışmaları

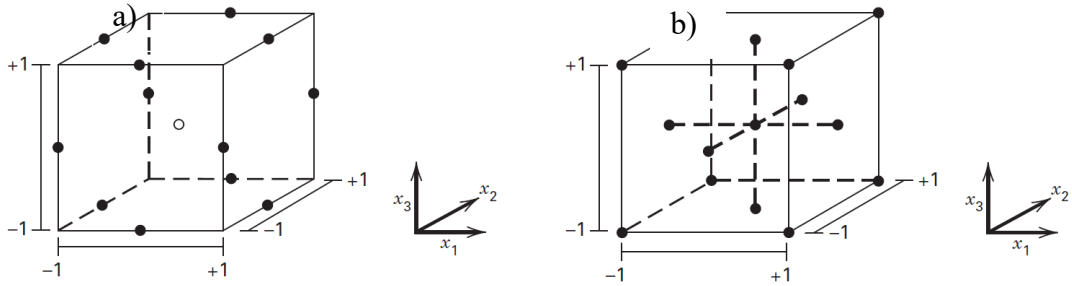
Deney tasarımı (Design of Experiments - DoE), birden fazla faktörün eş zamanlı olarak etkili olduğu karmaşık sistemlerin analizinde kullanılan sistematik ve istatistiksel bir yaklaşımdır. Geleneksel tek değişken değiştir yöntemlerinin, faktörler arası etkileşimleri göz ardı etme ve yüksek maliyetle çok sayıda deneye ihtiyaç duyma gibi dezavantajları vardır. Buna karşılık, DoE, minimum sayıda deney ile maksimum bilgi elde etmeyi sağlar, deneysel hatayı minimize eder ve süreç optimizasyonunu hızlandırır (Montgomery, 2013). Ayrıca, faktörlerin bireysel etkilerinin yanı sıra etkileşimlerini de ortaya koyarak, süreç davranışının daha iyi anlaşılmasına olanak tanır (Box, Hunter, & Hunter, 2005). Yanıt Yüzey Metodolojisi (RSM) kapsamında yaygın olarak kullanılan tasarımlar arasında Merkezi Kompozit Tasarım (CCD), Box-Behnken tasarımları(BBT) ile üç ve beş seviyeli faktöriyel düzenlemeler yer almakta, ayrıca Taguchi'nin robust tasarım yöntemi de süreç optimizasyonu için farklı bir yaklaşım sunar (Khuri & Cornell, 1996).

Bu çalışmada, süreç parametrelerinin optimizasyonu amacıyla RSM kullanılmıştır. RSM, doğrusal olmayan sistemlerin modellenmesi ve optimum koşulların belirlenmesi için yaygın olarak tercih edilen bir DoE yaklaşımıdır.

RSM, bağımsız değişkenler ile yanıt arasındaki ilişkiyi ikinci dereceden (kuadratik) polinom modellerle tanımlar. Bu modeller, en küçük kareler yöntemiyle tahmin edilir ve varyans analizi (ANOVA) ile istatistiksel olarak değerlendirilir (Khuri & Cornell, 1996).

Deneyisel tasarım modellemesinde hem Na_2S hem de KEX çöktürücülerinin performansını değerlendirmek amacıyla CCD tercih edilmiştir. CCD, Box ve Wilson (1951) tarafından geliştirilmiş, ikinci dereceden modellerin etkin bir şekilde tahmini için uygundur. Bu tasarım, üç bileşenden oluşur. Faktöriyel noktalar, her faktörün kodlanmış -1 (düşük) ve $+1$ (yüksek) seviyelerindeki kombinasyonları (2^k veya kesirli 2^k). Eksenel noktalar, her faktör eksenini boyunca $\pm\alpha$ uzaklıkta yer alır. Bu noktalar, kuadratik etkilerin modellenmesini sağlar. Merkez noktalar, kodlanmış $(0, 0, \dots, 0)$ seviyesinde yer alır. Modelin eğriliğini test etmek ve hatanın tahmini için kullanılır (Box vd., 2005).

Örneğin, iki faktörlü bir CCD'de faktöriyel noktalar $(\pm 1, \pm 1)$, aksiyal noktalar $(\pm\alpha, 0)$, $(0, \pm\alpha)$ ve merkez noktası $(0, 0)$ şeklinde tanımlanır (Şekil 15b). Uygun α değeri seçildiğinde (genellikle $\alpha = \sqrt{k}$), tasarım rotatabilite özelliğine sahip olur. Bu özellik, tahmin varyansının sadece merkeze olan uzaklığa bağlı olduğunu ve tüm yönlerde eşit hassasiyet sağlandığını ifade eder (Montgomery, 2013).



Şekil 15. a) Üç faktörlü Box–Behnken tasarımı noktaları b) Üç faktörlü CCD tasarımı noktaları

CCD'nin avantajları arasında doğrusal olmayan ilişkilerin etkin bir şekilde modellenmesi, rotatabilite ve bloklanabilirlik sayılabilir. Dezavantajı ise, özellikle faktör sayısı arttıkça deney sayısının hızlıca artmasıdır. Alternatif bir tasarım olan (BBT), her faktör için üç seviyeye $(-1, 0, +1)$ dayalı eksik faktöriyel bir yapıdır (Şekil 15a). BBT, uç noktalarda tüm faktörlerin aynı anda test edilmesini gerektirmediği için pratik avantaj sağlar. Ancak, bazı etkileşimleri tam olarak yakalayamaması ve yine de nispeten yüksek sayıda deney gerektirmesi gibi sınırlamalara sahiptir (Khuri & Cornell, 1996).

Deney verilerinin değerlendirilmesinde varyans analizi (ANOVA) temel istatistiksel araç olarak kullanılmıştır. Toplam varyasyon, Toplam Kareler Toplamı (SST) ile ifade edilir ve bu varyasyon, modele ait bileşen (SSR, Regresyon Kareler Toplamı) ile hata bileşenine (SSE, Hata Kareler Toplamı) ayrılır (Eşitlik 11). Modelin açıklama gücü, R^2 ile ölçülür (Montgomery, 2013).

$$R^2 = \frac{SSR}{SST} \quad (11)$$

R^2 değeri, modelin yanıt değişkenindeki toplam değişkenliğin ne kadarını açıklayabildiğini gösterir. Yüksek R^2 değerleri (örneğin $> \%90$), modelin güçlü bir açıklama gücüne sahip olduğunu gösterir. Ancak, modeldeki parametre sayısı arttıkça R^2 yapay olarak artabilir. Bu nedenle, düzeltilmiş R^2 (Adj- R^2) ve tahmini R^2 (Pred- R^2) gibi daha güvenilir ölçütler de değerlendirilmiştir (Montgomery, 2013).

Modelin genel olarak anlamlı olup olmadığı F-istatistiği ile test edilir. Bu istatistik, regresyon kareler ortalaması ile artık kareler ortalamasının oranı şeklinde hesaplanır (Eşitlik 12). Burada p modeldeki parametre sayısı, N toplam gözlem sayısıdır. Elde edilen F değeri, ilgili serbestlik derecelerine göre F dağılımının kritik değeriyle veya p-değeriyle kıyaslanarak değerlendirilir. Küçük bir p-değeri (< 0.05), modelin veya ilgili faktörün istatistiksel olarak anlamlı olduğunu gösterir (Khuri & Cornell, 1996).

$$F = \frac{SSR/(p - 1)}{SSE(N - p)} \quad (12)$$

Ayrıca, lack-of-fit (uyumsuzluk) testi, modelin veriye yeterince uyup uymadığını değerlendirmek için kullanılmıştır. Bu test, aynı koşullarda yapılan tekrarlı deneylerden elde edilen saf hata ile modelin açıklayamadığı uyumsuzluk hatasını karşılaştırır. Anlamlı bir uyumsuzluk ($p < 0.05$), modelin eksik olduğunu ve veriyi yeterince temsil edemediğini gösterir.

KEX ile yapılan deneylerde üç parametre çöktürücü dozajı (A, çöktürücü:Hg oranı), süre (B, dk) ve sıcaklık (C, °C) bağımsız değişken olarak (Tablo 22) değerlendirilmiş ve bu parametrelerle 20 deney planlanmıştır (Tablo 23). Na₂S ile gerçekleştirilen ön testler, sürenin Hg²⁺ giderimi üzerinde anlamlı bir etkisinin olmadığını göstermiştir. Bu nedenle, Na₂S için sadece iki parametre dozaj ve sıcaklık (Tablo 24) dikkate alınarak 13 deney koşulu oluşturulmuştur (Tablo 25).

Tüm deneyler her koşul için iki paralel olarak yürütülmüş, elde edilen sonuçların ortalamaları Hg uzaklaştırma verimi (%) olarak değerlendirilmiştir.

Tablo 22. KEX için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) parametre tablosu

Faktör	Parametre	Birim	Min.	Max	Kodlanmış Değişkenlerin Düzeyleri		
					Düşük	Orta	Yüksek
A	Dozaj	Hg:KEX	1	96	12.96	48.04	76.74
B	Süre	dk.	1	60	12.96	30.50	48.04
C	Sıcaklık	°C	10	50	18.11	30.00	41.89

Tablo 23. KEX için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) deney tablosu

Std No	Çalışma No	Bağımsız Değişkenler		
		Dozaj	Süre	Sıcaklık
1	1	20.26	12.96	18.11
2	2	76.74	12.96	18.11
3	3	20.26	48.04	18.11
4	4	76.74	48.04	18.11
5	5	20.26	12.96	41.89
6	6	76.74	12.96	41.89
7	7	20.26	48.04	41.89
8	8	76.74	48.04	41.89
9	9	1.00	30.50	30.00
10	10	95.99	30.50	30.00
11	11	48.50	1.00	30.00
12	12	48.50	59.99	30.00
13	13	48.50	30.50	10.00
14	14	48.50	30.50	49.99
15	15	48.50	30.50	30.00
16	16	48.50	30.50	30.00
17	17	48.50	30.50	30.00
18	18	48.50	30.50	30.00
19	19	48.50	30.50	30.00
20	20	48.50	30.50	30.00

Tablo 24. Na₂S için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) parametre tablosu

Faktör	Parametre	Birim	Min.	Max	Kodlanmış Değişkenlerin Düzeyleri		
					Düşük	Orta	Yüksek
A	Dozaj	Hg: Na ₂ S	4	45	10.00	24.50	38.99
B	Sıcaklık	°C	23	59	28.27	41.00	53.72

Tablo 25. Na₂S için merkezi bileşik deney tasarımı (CCD) deney tablosu

Std No	Çalışma No	Bağımsız Değişkenler	
		Dozaj	Sıcaklık
1	1	10.00	28.27
2	2	38.99	28.27
3	3	10.00	53.72
4	4	38.99	53.72
5	5	4.00	41.00
6	6	45.00	41.00
7	7	24.50	23.00
8	8	24.50	59.00
9	9	24.50	41.00
10	10	24.50	41.00
11	11	24.50	41.00
12	12	24.50	41.00
13	13	24.50	41.00

2.5. Çökelek Karakterizasyon Analizleri

Çöktürme deneyleri sonucunda elde edilen hem çözelti hem de katı fazların (çökelek) analizinde çeşitli cihazlardan faydalanılmıştır.

Katı fazın yapısal ve yüzey özelliklerini incelemek amacıyla ise SEM ve XRD analizlerinden yararlanılmıştır. XRD analizleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı'nda bulunan Panalytical X'Pert3 Powder model cihaz ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerde kullanılan X-ışını kaynağı Cu K α olup, dalga boyu 1.5406 Å'dir. Cihazda Pixcel 1D dedektör kullanılmıştır.

Numuneler, $15 \text{ mm} \times 20 \text{ mm} \times 1.8 \text{ mm}$ boyutlarında alüminyum numune tutuculara yerleştirilmiş, çok az miktarda toz örnekler için ise tek kristal silikon tutucu tercih edilmiştir. Ölçüm aralığı $5^\circ\text{--}70^\circ$ (2θ) arasında belirlenmiş ve analizler 45 kV gerilim ve 40 mA akım koşullarında yürütülmüştür.

SEM (Taramalı Elektron Mikroskobu) analizleri, Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı bünyesinde bulunan JEOL JSM-6610 model cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

2.6. Çöktürme Sonrası Adsorpsiyon Testleri

Deney tasarımıyla yapılan çöktürme deneylerinde kullanılmayan, ancak çözeltinin genel karakterizasyonunu yapmak, Na_2S ve KEX'in aktif karbon adsorpsiyon performansı üzerindeki etkisini incelemek ve çöktürme verimi karşılaştırması yapmak amacıyla ayrıca bir liç çözeltisi hazırlanmış ve kapsamlı element analizi için ICP-MS analizi ile çözülmüş element analizi yapılmıştır.

Na_2S ve KEX kullanılarak gerçekleştirilen çöktürme işlemlerinin, sonrasında uygulanan aktif karbon adsorpsiyonu ve iyon değişim reçinesi verimine olan etkisi araştırılmıştır. Deneylerde Na_2S için stokiometrik oranda 24.5 kat dozaj, 30 dk. ve 41°C 'de, KEX için ise 48.5 kat dozaj, 30 dk. ve 30°C 'de çöktürme deneyleri yapılmıştır.

Deneylerde kullanılmadan önce, aktif karbonun yüzeyindeki safsızlıkların giderilmesi ve performansının iyileştirilmesi amacıyla bir ön işlem uygulanmıştır. Bu kapsamda, 1 mol/L konsantrasyondaki HCl çözeltisinde 2 saat boyunca bekletilmiştir. Ardından, yüzeyde kalan asidik kalıntıların uzaklaştırılması için saf su ile nötr pH değerine ulaşmaya kadar yıkanmış ve son olarak 105°C 'lik etüvde kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Reçine aktivasyonu ise, üç aşamalı bir prosedürle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, reçinelerin protonlaşmasını sağlamak amacıyla 5 yatak hacmi (BV) 1 M HCl çözeltisi ile yıkanmıştır. Ardından, reçinelerin anyon değişim kapasitesini aktive etmek üzere 6 BV hacminde 2 mol/L NaCl çözeltisinde 2 saat boyunca bekletilerek yükleme işlemi uygulanmıştır. Son aşamada, reçinede kalan fazla klorür iyonlarının uzaklaştırılması için reçine, saf su ile 2 saat yıkanmış ve ardından 105°C 'de kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

Aktif karbon ve reçine adsorpsiyon deneyleri, 40 ml'lik falcon tüpler içerisinde gerçekleştirilmiştir. Tüpler, adsorpsiyon prosesi boyunca oda sıcaklığın tutulan ve 12 saat kesintisiz karıştırma sağlayan bir ısıtıcılı karıştırıcıya yerleştirilmiştir. Deney sonunda, katı ve sıvı fazların ayrılmasının ardından, kalan çözelti, konsantrasyonlarının belirlenmesi için analize gönderilmiştir. Tüm deneylerde adsorban miktarı, 4.5 g/L olacak şekilde sabit tutulmuştur.

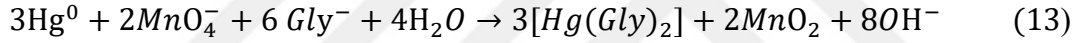


3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Glisin Liçi ve Liç Çözeltilisinin Özellikleri

Liç çözeltisinin glisin konsantrasyonu titrasyon yapılarak 2 g/L olarak belirlenmiştir. Çöktürme çalışmalarında kullanılan liç çözeltilerinin metal içerikleri farklılık göstermektedir. Deney tasarımıda kullanılan, başlangıç çözeltisindeki AAS analizi sonuçlarına göre Hg, Au, Cu ve Ag konsantrasyonları sırasıyla 17 mg/L, 1.52 mg/L, 0.28 mg/L ve 1.74 mg/L olarak ölçülmüştür (Tablo 26).

Elde edilen yüksek değerli metal kazanımları (Eşitlik 2), glisin liçinin çevre dostu ve etkili bir alternatif olabileceğini ortaya koymaktadır. Ayrıca Glisinle yapılan liç deneylerinde, glisinin cıvayı çözme açısından siyanüre kıyasla daha yüksek etkinlik gösterdiği belirlenmiştir (Eşitlik 13).



Bu çalışmada sunulan ön test ve deney tasarımı deneylerine ait tüm çöktürme verileri, yalnızca AAS ile karakterize edilen çözeltiler kullanılarak elde edilmiştir.

Tablo 26. Liç çözeltisinin AAS ile belirlenen element konsantrasyonları

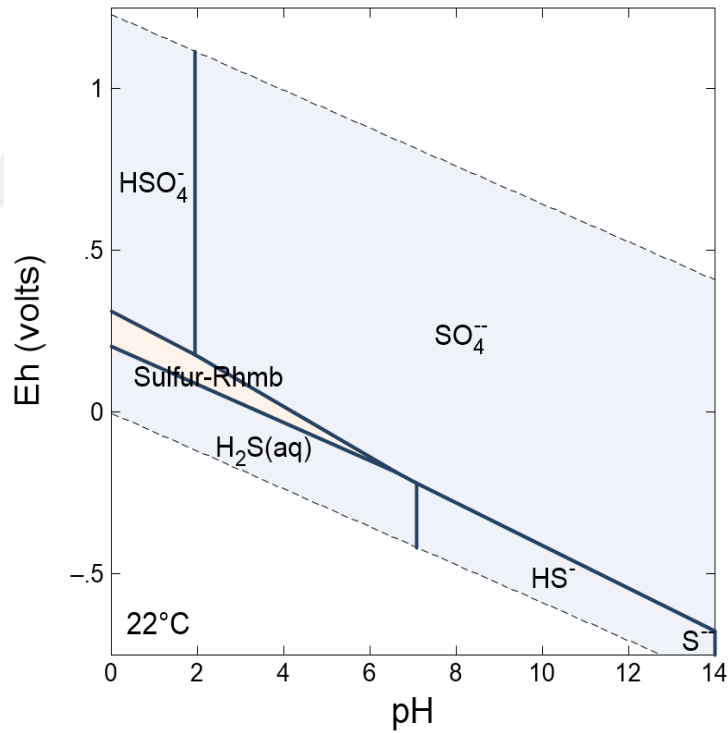
Element	Au	Ag	Cu	Hg
(mg/L)	1.52	1.74	0.28	17

3.2. Cıva Çöktürme Ön Testleri

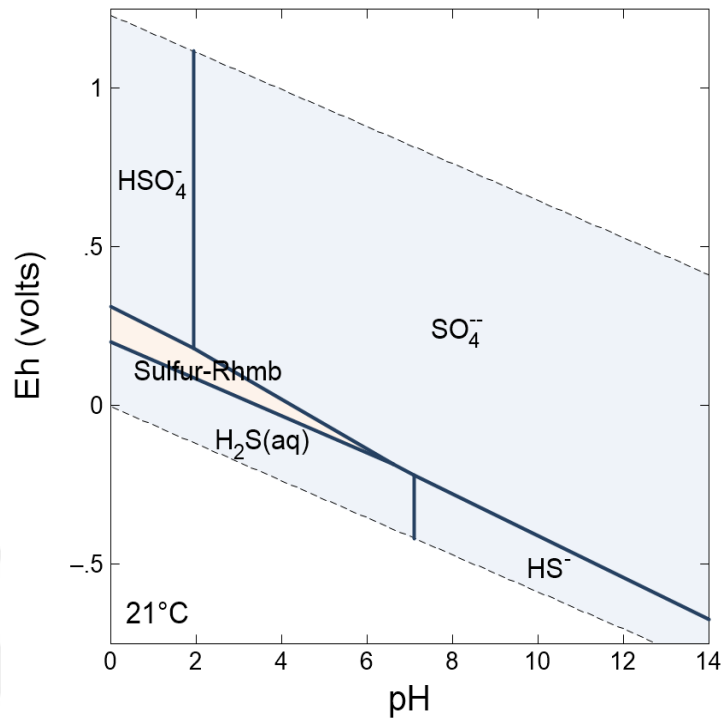
Sülfür türleri çözeltideki pH, sıcaklık ve Eh bağlı olarak farklı formlarda bulunur. Özellikle hidrojen sülfür (H_2S), hidrosülfür (HS^-) ve sülfür iyonu (S^{2-}) arasında dönüşüm pH'a bağlı olarak şekillenmektedir. HS^- formu pH 7–13 aralığında stabildir ve hidrojen sülfür gazının oluşumu genellikle daha düşük pH aralıklarında ($\text{pH} < 7$) gözlemlenir (Prokkola vd., 2020). Bu çalışma kapsamında da çöktürme işlemleri, pH 10–10.5 aralığında yürütülmüş ve böylece S^{2-} aktif olduğu bölge hedeflenmiştir. S^{2-} anyonu, yüksek pH koşullarında kararlı olup, Hg^{2+} reaksiyona girerek düşük çözünürlüklü sülfür

çökeltilerini oluşturur. Burada reaktif hazırlarken saf suyun sıcaklığının 22 °C'den yüksek olması kritiktir. Pourbaix diyagramları (Şekil 16 -Şekil 17), düşük sıcaklıklarda S^{2-} anyonunun dengedeki fraksiyonunun oldukça düşük olduğunu ve bu nedenle Hg^{2+} ile etkin çökeltme reaksiyonunun sağlanamayacağını göstermektedir. Bu sebeple, reaktifler 25–30 °C'de taze hazırlanmıştır.

Tablo 27'de gösterildiği üzere HgS kompleksi oldukça karardır. Sulu çözeltilerden çöktürme ile elde edilen metal sülfürler genellikle amorf yapılıdır. Bu durum, çökeltme sürecinde çekirdeklenme hızının kristal büyüme hızından çok daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Bekletme ya da ısıtma sonrasında bu çökelekler, çoğu zaman daha karardır kristal fazların karışımı hâline gelir. Farklı çalışmalarda sülfür bileşikleri için elde edilen çözünürlük çarpanı (K_{sp}) değerlerinin değişiklik göstermesi, bu tür çökeltme sonrası faz dönüşümleri ile ilişkilendirilebilir (Rao, 2013).



Şekil 16. 22 °C Sülfür türlerinin pH ve Eh'a bağlı dağılımı

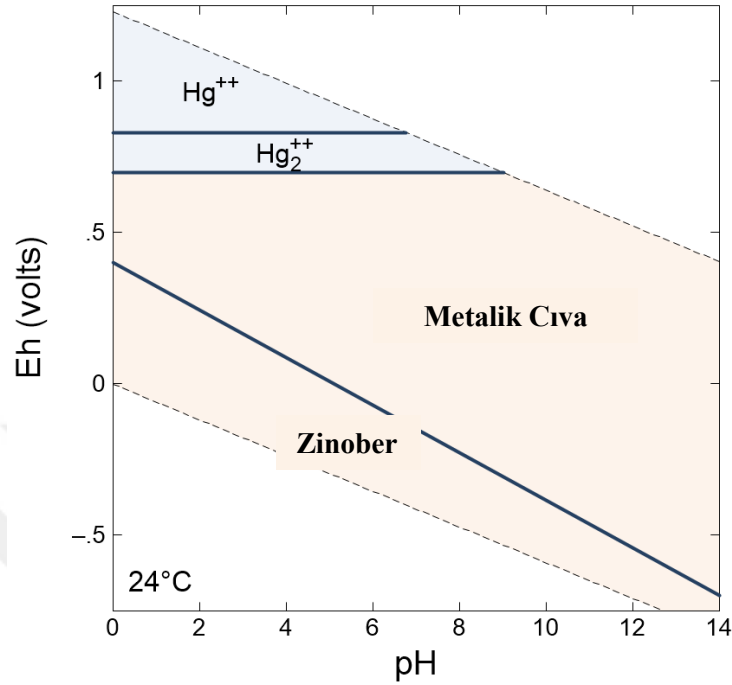


Şekil 17. 21 °C Sülfür türlerinin pH ve Eh'a bağlı dağılımı

Tablo 27. Seçilmiş metal sülfürlerinin çözünürlük Ksp değerleri (Rao, 2013)

Metal Sülfürler	Log Ksp
HgS	-47.0 - 53.5
Ag ₂ S	-47.75 - 51.22
Cu ₂ S	-47.6 - 49.44
CuS	-35.1 - 41.9
PbS	-27.47 - 29.37
CdS	-26.1 - 28.3
ZnS	-23.8 - 26.13
FeS	-16.38 - 19.42

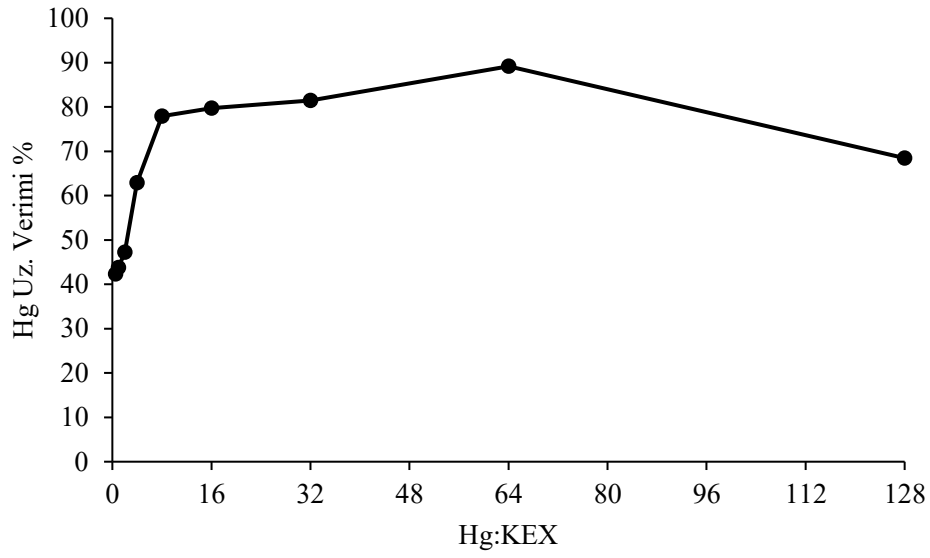
HgS'nin çözünürlük çarpanı kırmızı formu için 10^{-56} , siyah formu için ise 10^{-51} seviyesindedir. Ancak bu denge pH ve Eh koşullarına bağlı olarak değişkenlik gösterebilir. pH 6.5–8.5 aralığında HgS en kararlı formda bulunurken, pH > 9 seviyelerinde sülfür iyonlarının artışı nedeniyle HgS çözünürlüğü artabilir ve çözünür $\text{Hg}(\text{S}_x)_n^{-2}$ kompleksleri oluşabilir. Ayrıca Eh değerinin düşmesi, Hg^{2+} iyonlarının metalik Hg^0 formuna indirgenmesine yol açabilirken, yüksek Eh koşullarında HgS oksitlenerek çözünür Hg^{2+} türlerine dönüşebilir (Şekil 18) (Brandon vd., 2001).



Şekil 18. Sülfür içeriğini temsilen SO_4^{2-} iyonu girilerek oluşturulan Hg-S sistemine ait Eh-pH diyagramı (25 °C, 1.0×10^{-4} mol/L Hg^{2+} ve 8.0×10^{-4} mol/L)

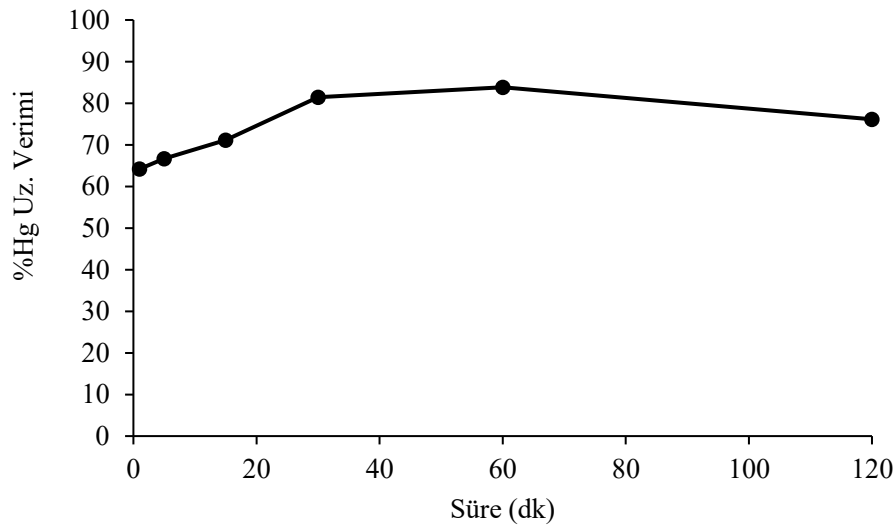
3.2.1. KEX ile Gerçekleştirilen Çöktürme

Hg:KEX oranları incelendiğinde 20 °C’de pH 10’da 30 dk. ve 200 dev/dk 0.5 kat Hg:KEX oranında KEX kullanıldığında % 42.3 verimle 27.7 mg/L den 16’ya düşmüştür ve 64 kat kullanıldığında Hg konsantrasyonu %89.1 verimle 3 mg/L’e düşmüştür. Dozaj 128 kata çıkarıldığında ise verim 68.4’e gerilemiştir. (Şekil 19). Dozajın çok yüksek olması durumundaki Hg uzaklaştırma verimindeki düşüşün, uzun karbon zincirine sahip ksantat tipi organik reaktiflerin yüksek dozajda kullanılması durumunda meydana gelen kritik mişel konsantrasyonuna ulaşılması ve etkinliğinin azalması düşünülmektedir. Çalışmada dozaj etkisinin incelenmesi neticesinde, sabit dozaj oranı Hg:KEX için 32 seçilmiştir. Dozaj miktarının metal kayıpları üzerine etkileri incelendiğinde çözeltideki Au konsantresi değişmemiştir, Cu miktarında çok az kayıplar olmuştur. Ag miktarında ise %15-20 arası kayıplar söz konusudur Na_2S ’e göre kayıplar çok azdır.



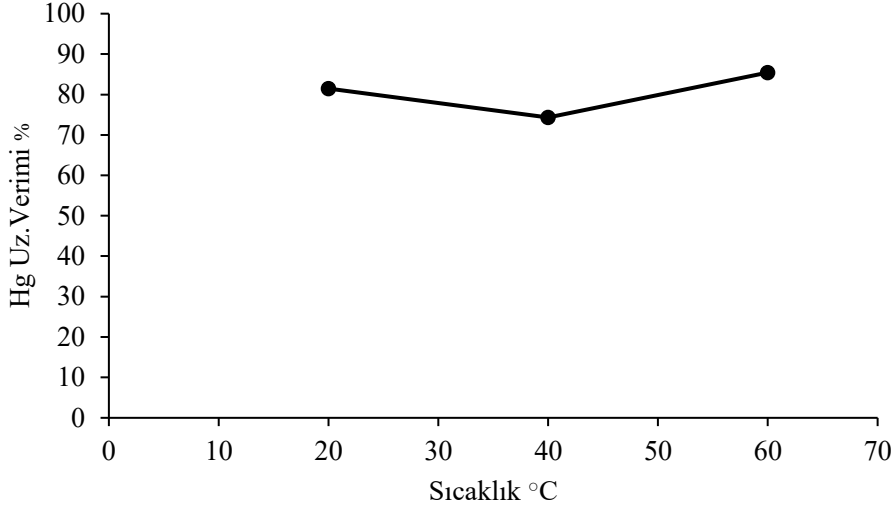
Şekil 19. Dozaja göre Hg uzaklaştırma verimi (başlangıç Hg konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, süre 30 dk sıcaklık 20 °C pH 10.5.)

Sürenin etkisi incelendiğinde Hg konsantrasyonu ilk 1 dk. % 64.19 verimle 27.70 mg/L den 9.92'ye düşmüştür 30 dk da %81.44 verime ulaşmıştır ve 60 dk da % 83.83 verimle 4.48 mg/L'e düşerek maksimum verim elde edilmiş olup 120 dk da verim %76'ya gerilemiştir (Şekil 20).



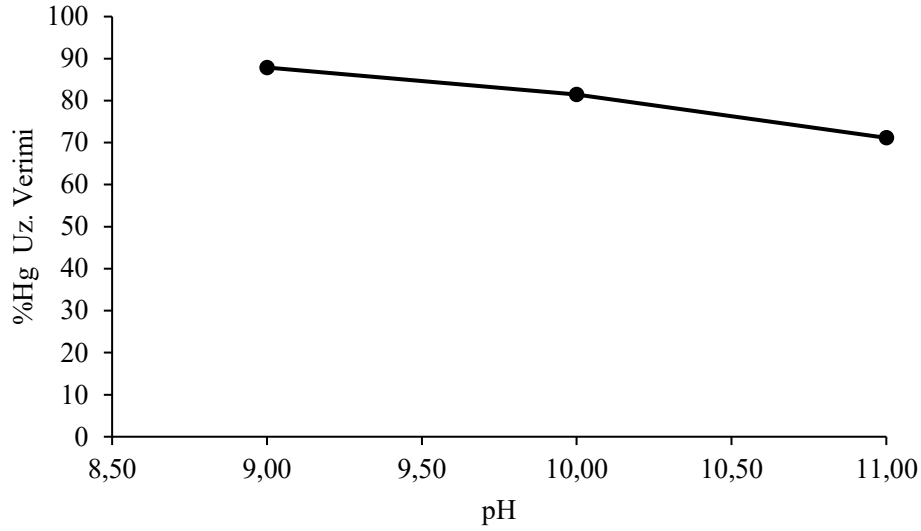
Şekil 20. Süreye göre Hg uzaklaştırma verimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, Hg:KEX oranı 32 kat, Sıcaklık 20 °C pH 10)

Sıcaklığın etkisi incelendiğinde 20 °C’de %81.4 verim elde edilmiş ve Hg konsantrasyonu 5.14 mg/L’e düşmüştür. 40°C de verim %74.3’ye gerilemiş ve son konsantrasyon 7.11 mg/L olmuştur. 60°C verim tekrar yükselerek %85.4 seviyesine ulaşmış ve Hg konsantrasyonu 4.04 mg/L’e kadar düşmüştür (Şekil 21).



Şekil 21. Sıcaklığa göre Hg uzaklaştırma verimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, Süre 30 dk, Dozaj 32 pH 10)

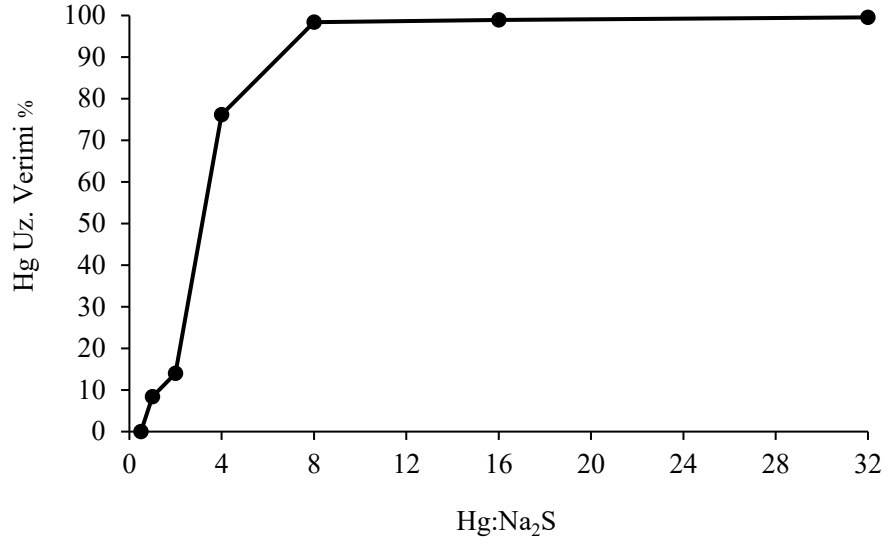
pH 9’da %87.8 verim ile en yüksek sonucu elde etmiştir, pH 10’da verim %81.4’e düşerken, pH 11’ e bu değer %71.1’e gerilemiştir (Şekil 22). Sonuç olarak dozaj üzerinden incelenirse en yüksek verim 64 kat Hg:KEX kullanıldığında, dozaj sabit (32 kat) süre 60 dk, sıcaklık 60 °C’de ve pH 9 da en yüksek verim elde edilmiştir. Deney tasarımı yapılırken bu çöktürme testleri referans alınmıştır. Ancak CCD kapsamında pH, sistemde zaten alkali koşulların pH 9–10 korunması gerektiği ve bu aralıkta verimlerin birbirine yakın olması nedeniyle sabit bir parametre olarak değerlendirilmiş, değişken olarak modele dahil edilmemiştir. Bu karar, KEX’in asidik ortamlarda hızla bozunarak etkinliğini yitirmesi (Tipman, 1970) ve glisin liç sisteminin alkali pH’da stabil kalması gibi temel kısıtlar dikkate alınarak alınmıştır.



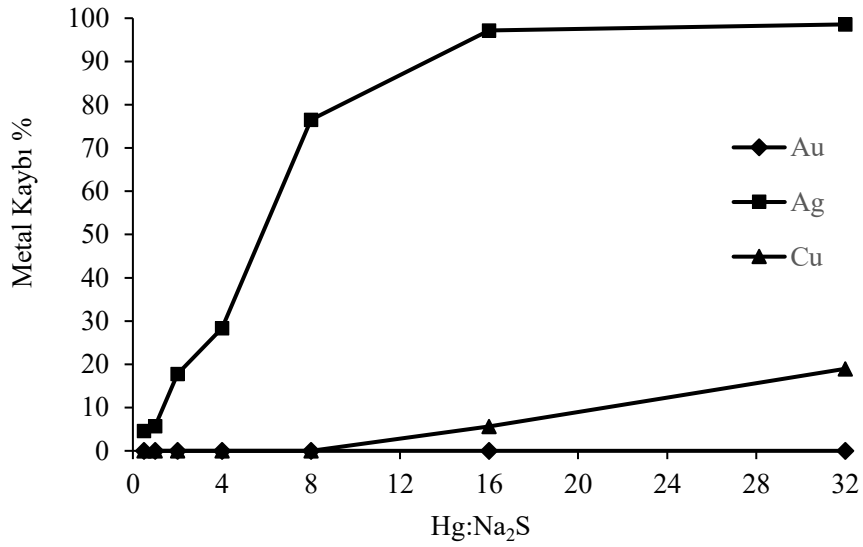
Şekil 22. pH'a göre Hg uzaklaştırma verimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 27.70 mg/L, 200 dev/dk, Süre 30 dk, Dozaj 32 Sıcaklık 20 °C)

3.2.2. Na₂S ile Gerçekleştirilen Çöktürme

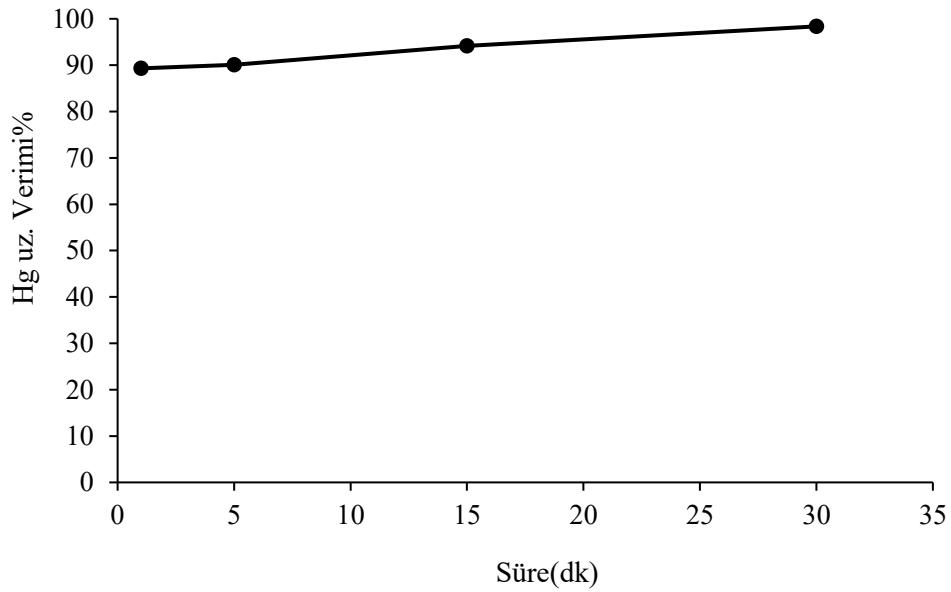
Çalışmalarda, cıva uzaklaştırma verimini etkileyen süre, pH, dozaj ve sıcaklık gibi parametrelerin etkisini belirlemek amacıyla çeşitli ön testler yapılmıştır. Bu testler sonucunda her bir parametre için alt ve üst sınırlar ile bunların Hg giderim verimine olan etkileri değerlendirilmiştir. 0.5 kat kullanıldığında hiç çökelme olmamıştır, 4. kattan sonra % 50'nin üzerine çıkmış olup 8. katta %98 verime ulaşmıştır En iyi uzaklaştırma verimi Hg:Na₂S oranının 32 kat olduğu durumda elde edilmiş olup Hg konsantrasyonu %99.55 verimle 25.51 mg/L den 0.115 mg/L'e düşürülmüştür. Çalışmada dozaj etkisinin incelenmesi neticesinde, sabit dozaj (Hg:Na₂S) oranını 8 seçilmiştir. Dozaj miktarının metal kayıpları üzerine etkileri incelendiğinde çözeltideki Au konsantrasyonu değişmemiştir, Cu miktarında çok az kayıplar olmuştur. Ag miktarı ise dozaj arttıkça kayıplar artmıştır. 8 katta yaklaşık %76 oranında gümüş çökmüştür. 32 katta ise neredeyse tamamı çökelmiştir (Şekil 23). Diğer metallerin çöktürme sırasındaki kayıpları incelendiğinde (Şekil 24) gümüşün tamamına yakınının çökelmediği görülebilmektedir. Na₂S kullanımı ile gerçekleştirilen çöktürme test sonucunda, Şekil 25'den görüleceği üzere, 1, 5 15 ve 30 dakikalık testler yapılmıştır. 1 dk da cıva miktarı.%89 verimle 25.51 mg/L den 2.7 mg/L'e düşmüştür. Süre arttıkça cıva uzaklaştırma verimi artarak 30. dakikada %98 ulaşmıştır.



Şekil 23. Dozaja göre Hg uzaklaştırma verimi (başlangıç Hg konsantrasyonu: 25.51mg/L, pH: 10, çalkalama süresi: 30 dk., 200 dev/dk, sıcaklık 20 °C)



Şekil 24. Dozaja göre metal kayıpları (Devir 200dev/dk, Sıcaklık 20 °C ,30 dk, pH 10)

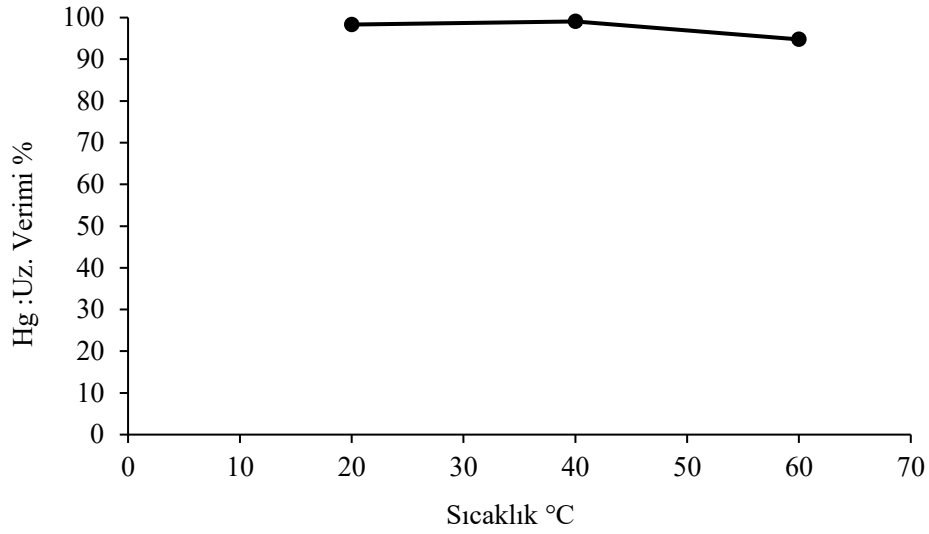


Şekil 25. Süreye göre Hg uzaklaştırma veriminin değişimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 25.51mg/L, pH: 10, 200 dev/dk, sıcaklık 20 °C Hg:Na₂S oranı 8:1)

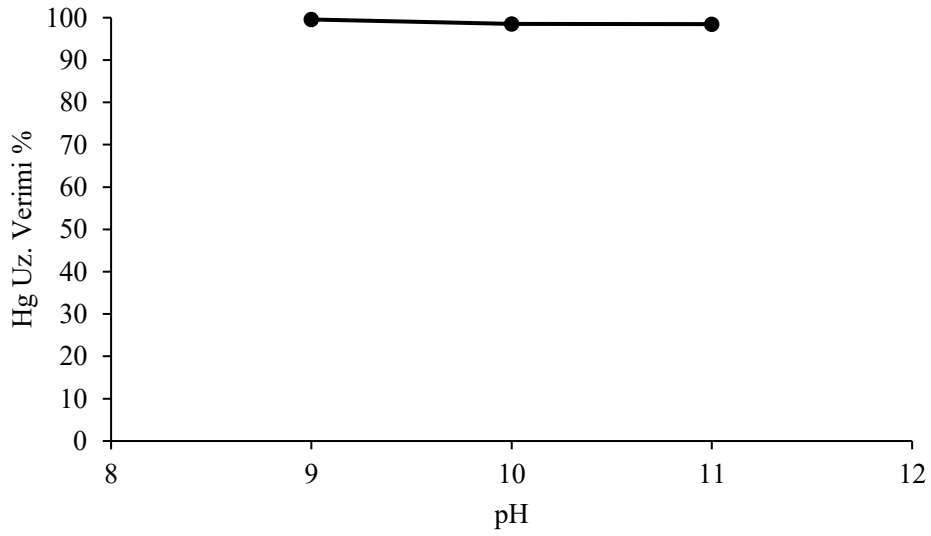
Sıcaklığın Na₂S ile cıva çöktürme verimi üzerindeki etkisi incelendiğinde, 20 °C, 40 °C ve 60 °C'de gerçekleştirilen testlerde önemli farklılıklar gözlemlenmiştir. 20 °C'de başlangıç Hg konsantrasyonu 25.51 mg/L iken, %98 verimle 0.42 mg/L'e düşmüştür. 40 °C'de verim %99 seviyesine ulaşırken, 60 °C'de ise verim %94'e gerilemiştir. Bu sonuçlar, sıcaklığın belli bir seviyeden sonra çöktürme verimini olumsuz etkileyebileceğini göstermektedir (Şekil 26).

Na₂S ile gerçekleştirilen çöktürme testlerinde, çökelme kinetiğinin oldukça hızlı olduğu belirlenmiştir. Diğer parametrelerin etkisinin incelenebilmesi için 30 dakika optimum deney süresi olarak seçilmiştir.

Şekil 27'de görüleceği üzere, çalışmada belirlenen pH aralığında pH'ın Hg uzaklaştırma verimi üzerinde belirgin bir etkisi gözlenmemiştir. Tüm pH aralığında %98–99 arasında değişen yüksek giderim verimleri elde edilmiştir. Bu sebeple pH, deney tasarımında sabit bir parametre olarak değerlendirilmiş, değişken olarak modele dahil edilmemiştir.



Şekil 26. Sıcaklığa göre Hg uzaklaştırma veriminin değişimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 25.51mg/L, pH, 200 dev/dk, Hg:Na₂S oranı 8:1, Süre 30 dk.)



Şekil 27. pH'a göre Hg uzaklaştırma veriminin değişimi (Başlangıç Hg Konsantrasyonu: 25.51mg/L, 200 dev/dk, Hg Na₂S oranı 8:1, Süre 30 dk Sıcaklık 20°C.)

Na₂S kullanıldığında, fazla sülfür iyonu veya uzun süreli etkileşimler sonucunda HgS çözünerek cıva tekrar çözültide serbest hale gelebilir (Simon vd., 2000).

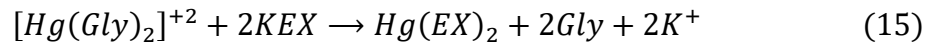
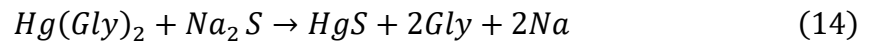
Ön çöktürme testleri sonucunda Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarındaki değişim incelendiğinde, Na₂S kullanımı durumunda Au konsantrasyonun değişmediği fakat Ag ve Cu konsantrasyonun çökerek düştüğü tespit edilmiştir. Özellikle Ag tamamen çökmüştür. Bu durum Na₂S'in seçimli olmadığı ortaya koymaktadır. Literatürde, Na₂S'in ayrıca bakır, kurşun ve çinkonun sülfürizasyonunda da kullanıldığı (Bulatovic, 2007) ve bu nedenle seçici olmadığı belirtilmektedir. Ayrıca benzer şekilde, CaS kullanımında gümüşün de çökeldiği belirtilmektedir (Simpson vd., 1986). Diğer yandan, KEX kullanılması durumunda ise, Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarının çok değişmediği belirlenmiştir. Bu durum KEX' in Na₂S'e nazaran daha seçimli olduğu göstermektedir.

3.3. Deney Tasarımıyla Araştırılan Çöktürme Testleri

Bu bölümde, cıvanın çöktürülmesine yönelik olarak KEX ve Na₂S kullanılarak yapılan çalışmalar sunulmuştur. Her iki ajan için CCD tasarımı uygulanmış olup, Na₂S ile yapılan deneylerde iki bağımsız değişken olarak dozaj ve sıcaklık, KEX ile yapılan çalışmalarda ise dozaj, sıcaklık ve reaksiyon süresi değişken olarak ele alınmıştır. Elde edilen bulgular, her bir çöktürme ajanının cıva giderim verimi üzerindeki etkilerini ve performans farklılıklarını ortaya koymaktadır.

Ön testler kapsamında, deney tasarımı aynı koşullar altında yürütülmüş olsa da farklı konsantrasyonlardaki çözeltiler kullanılmıştır. Bu durum, her deney öncesinde taze çözelti hazırlanmasının gerekliliğinden kaynaklanmıştır.

Glisinle kompleksleşmiş cıva iyonları, Na₂S ve KEX ilavesiyle çözeltiden çökelti olarak uzaklaştırılmıştır (Eşitlik 14-15).



3.3.1. KEX ile Cıva Çöktürme Deneylerinin Bulguları

Toplam 20 deney gerçekleştirilmiştir. Hg uzaklaştırma verimi %74.63 ile %95.58 arasında değişmiştir. En yüksek verim 76.74 kat KEX dozajı, 48.04 dk süre ve 41.89 °C sıcaklık koşullarında elde edilmiştir (Tablo 28).

Tablo 28. KEX CCD deney tasarım tablosu ve yanıtları

Std No	Çalışma No	Bağımsız Değişkenler			Çöktürme Verimi. (%)			
		Dozaj	Süre	Sıcaklık	Hg	Au	Ag	Cu
1	1	20.26	12.96	18.11	87.87	0.51	0.00	0.00
2	2	76.74	12.96	18.11	91.31	0.00	1.20	0.00
3	3	20.26	48.04	18.11	87.85	0.00	1.03	0.96
4	4	76.74	48.04	18.11	94.23	0.47	1.97	0.00
5	5	20.26	12.96	41.89	87.54	0.14	0.43	0.00
6	6	76.74	12.96	41.89	93.37	0.00	2.11	0.32
7	7	20.26	48.04	41.89	90.24	5.38	7.90	0.16
8	8	76.74	48.04	41.89	95.58	0.11	3.79	0.00
9	9	1.00	30.50	30.00	74.63	0.00	0.00	1.60
10	10	95.99	30.50	30.00	93.74	1.61	3.59	0.00
11	11	48.50	1.00	30.00	91.36	3.37	1.65	0.00
12	12	48.50	59.99	30.00	95.36	0.65	2.88	0.00
13	13	48.50	30.50	10.00	90.16	0.71	0.14	0.00
14	14	48.50	30.50	49.99	92.45	0.49	4.30	0.00
15	15	48.50	30.50	30.00	94.96	0.07	1.85	0.00
16	16	48.50	30.50	30.00	94.18	0.07	1.20	0.00
17	17	48.50	30.50	30.00	95.47	1.02	2.37	0.00
18	18	48.50	30.50	30.00	95.20	0.25	1.85	0.16
19	19	48.50	30.50	30.00	94.96	1.57	1.65	0.00
20	20	48.50	30.50	30.00	94.61	1.08	2.08	0.48

Çöktürme işlemi sırasında altın, bakır ve gümüş için oluşan metal kayıpları incelenmiş, altın ve bakırda anlamlı bir kayıp gözlenmezken, gümüşte dozaj ve sıcaklığa bağlı olarak düşük düzeyde seçici kayıplar meydana gelmiştir. Benzer olarak (Matthew; Matlock, Howerton, Robertson, & Atwood, 2002), siyanür liç çözeltisinden cıva giderimi amacıyla BDET ligandını kullanmıştır. Çözeltideki cıva konsantrasyonunu, pH 10.5 da ve başlangıç konsantresi 998 µg olan Hg seviyesi, hacimce 0.30% BDET ilavesiyle

%99.9 verimle 1µg/L'ye düşürülmüş olup değerli metal kaybı açısından seçicilik göstermiştir

CCD yaklaşımıyla oluşturulan modelin uygunluğu ve bağımsız değişkenlerin (dozaj, süre, sıcaklık) Hg giderim verimi üzerindeki etkileri, %95 güven düzeyine göre ANOVA ile değerlendirilmiştir (Tablo 29). Modelde tüm lineer, ikinci dereceden ve etkileşim terimleri yer almıştır. Ancak varyans analizine göre yalnızca dozaj ($p < 0.001$) ve dozajın ikinci dereceden terimi ($p < 0.001$) istatistiksel olarak anlamlı bulunmuş, süre, sıcaklık ve bu değişkenlere ait kare terimleri ile ikili etkileşimler anlamlı çıkmamıştır.

Bu durum, model varyansının büyük kısmının yalnızca dozaj parametresiyle açıklandığını, diğer değişkenlerin katkısının sınırlı kaldığını göstermektedir. Ayrıca bu modelin tahmin edici gücü ($R^2(\text{pred}) = \%28.30$) düşüktür.

Tablo 29. KEX deney verileri için ANOVA sonuçları

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler Toplamı (Seq SS)	Katkı (%)	Düz. Kareler Toplamı (Adj SS)	Düz. Ort. Kareler	F-Değeri	P-Değeri
Model	9	404.72	90.43%	404.72	44.96	10.50	0.001
Doğrusal Etki	3	228.59	51.08%	228.59	76.19	17.79	0.000
A (Dozaj)	1	206.75	46.20%	206.75	206.75	48.28	0.000
B (Süre)	1	15.45	3.45%	15.45	15.45	3.61	0.087
C (Sıcaklık)	1	6.382	1.43%	6.382	6.382	1.49	0.25
Kare Terimler	3	174.65	39.02%	174.65	58.21	13.60	0.001
A*A	1	162.56	36.32%	169.27	169.27	39.53	0.000
B*B	1	0.12	0.03%	0.483	0.483	0.11	0.74
C*C	1	11.96	2.67%	11.96	11.96	2.79	0.12
İkili Etkileşimler	3	1.48	0.33%	1.48	0.49	0.12	0.94
A*B	1	0.74	0.17%	0.74	0.74	0.17	0.68
A*C	1	0.22	0.05%	0.22	0.22	0.05	0.82
B*C	1	0.50	0.11%	0.50	0.50	0.12	0.73
Hata	10	42.82	9.57%	42.82	4.28		
Uyumsuzluk (Lack-of-Fit)	5	41.80	9.34%	41.80	8.36	41.19	0.00
Saf Hata (Pure Error)	5	1.015	0.23%	1.015	0.20		
Toplam	19	447.54	100.00%				

Bu nedenle, model backward elimination (geriye doğru eleme) yöntemiyle sadeleştirilmiş ve %90 güven aralığında yeni bir model oluşturulmuştur (Tablo 30). Sadeleştirilmiş modelde A ($p < 0.001$) ve A^2 ($p < 0.001$) dışında, B ($p = 0.045$) ve C^2 ($p = 0,078$) terimleri de istatistiksel olarak anlamlı bulunmuştur. Sıcaklık (lineer) terimi ise anlamlılık sınırının üzerinde kalmıştır ($p = 0.180$). Yani %90 güven düzeyinde p değeri 0.10'dan büyük olduğu için sıcaklığın verim üzerinde doğrusal olarak anlamlı bir etkisi yoktur.

Tablo 30. KEX deney verileri için ANOVA sonuçları

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler Toplamı (Seq SS)	Katkı (%)	Düz. Kareler Toplamı (Adj SS)	Düz. Ort. Kare (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Model	5	402.75	89.99%	402.75	80.55	25.18	0.000
Doğrusal Etki	3	228.59	51.08%	228.59	76.19	23.82	0.000
A (Dozaj)	1	206.75	46.20%	206.75	206.75	64.63	0.000
B (Süre)	1	15.45	3.45%	15.45	15.45	4.83	0.045
C (Sıcaklık)	1	6.382	1.43%	6.38	6.382	1.99	0.180
Kare Terimler	2	174.16	38.92%	174.16	87.08	27.22	0.000
A*A	1	162.56	36.32%	169.14	169.14	52.87	0.000
C*C	1	11.60	2.59%	11.60	11.60	3.63	0.078
Hata	14	44.78	10.01%	44.78	3.19		
Uyumsuzluk (Lack-of-Fit)	9	43.77	9.78%	43.77	4.86	23.96	0.001
Saf Hata (Pure Error)	5	1.015	0.23%	1.01	0.20		
Toplam	19	447.54	100.00%				

* Hg Uzaklaştırma Verimi= $68,53 + 0,5524A + 0,0735B + 0,436C - 0,004275A^2 - 0,00632C^2$

Doğrusal terimler incelendiğinde, A (Dozaj) değişkeni %46.20 katkı oranı ve $p = 0.000$ değeriyle yanıt değişkeni üzerinde en etkili parametre olarak öne çıkmaktadır. B (Süre) değişkeni %3.45 katkı sağlamış olup $p = 0.045$ ile %90 güven düzeyinde anlamlı bulunmuştur. C değişkeninin katkısı ise %1.43 ile sınırlı kalmış, $p = 0.180$ değeri nedeniyle istatistiksel olarak anlamlı kabul edilmemiştir. Bu durum, sıcaklığın doğrudan etkisinin diğer parametrelere kıyasla daha zayıf olduğunu göstermektedir.

İkinci dereceden terimlerden A^2 , %36.32 katkı oranı ve $p = 0.000$ değeriyle modelde ikinci dereceden güçlü bir etki göstermektedir. C^2 ise %2.59 katkı ve $p = 0.078$ değeri ile %90 güven düzeyinde sınırdan anlamlı bulunmuştur. Modelin hata terimi, toplam varyansın %10.01'ini oluşturmaktadır ve bu da modelin yüksek düzeyde açıklayıcı olduğunu göstermektedir.

Uyumsuzluk testi $p = 0.001$ ile anlamlı çıkmıştır. Bu, modelin bazı varyasyonları yeterince açıklayamadığına işaret etse de saf hata oranının çok düşük (%0.23) olması, deneylerin tutarlılığını ve ölçümlerin güvenilirliğini desteklemektedir. Regresyon denklemine göre denklemdeki katsayıların işaret ve büyüklüklerine bakıldığında, A ve B arttıkça verimin arttığı, ancak A ve C kare terimlerinin negatif katsayıya sahip olması, bu değişkenlerin belirli bir düzeyin üzerine çıkması durumunda verimi azaltabileceğini göstermektedir. Bu da sistemin optimum bir dozaj ve sıcaklık değeri gerektirdiğini işaret eder. Bu modelin R^2 değeri %89.9, düzeltilmiş R^2 %86.4, tahmin gücü (R^2_{pred}) ise %61.9 olarak hesaplanmıştır. Hata kareler ortalaması $S = 1.79$ olarak bulunmuştur, Hg giderim verimini ortalama 1.78 hata ile tahmin edebilmektedir. Bu, yüksek bir doğruluk düzeyi olduğunu gösterir. Bu değerler, sadeleştirilmiş modelin hem istatistiksel anlamlılık hem de tahmin yeteneği açısından daha güçlü olduğunu ortaya koymaktadır (Tablo 31).

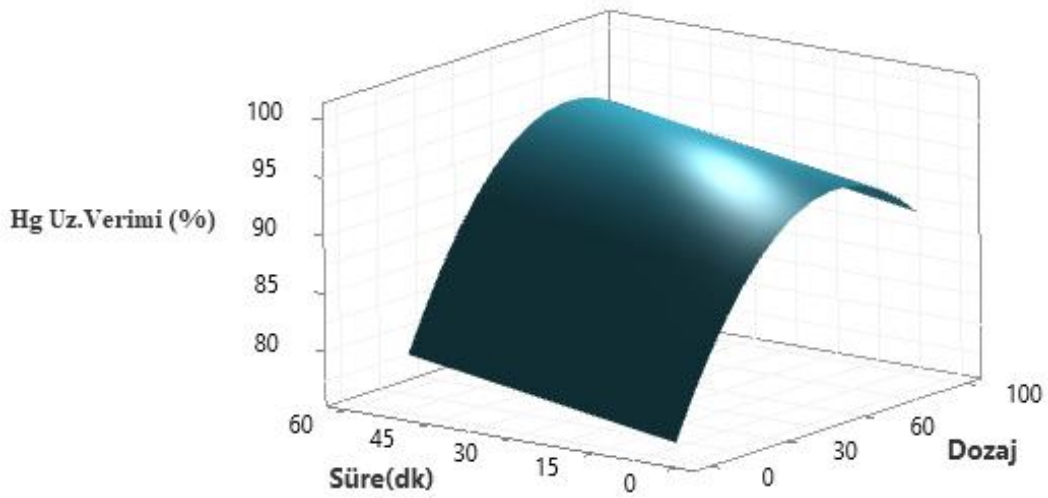
Tablo 31. Model özeti

S(standart hata)	R^2	R^2 (Düzeltilmiş)	R-(pred) Tahmini
1.78	89.9%	86.4%	61.9%

Dozaj ve süre parametrelerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerindeki etkileşimi üç boyutlu yanıt yüzey grafiğinde (Şekil 28) gösterilmektedir. Görsel analiz sonuçlarına göre, Hg giderim verimi en yüksek değerlere yaklaşık %95'in üzerine Hg:KEX oranının 40–60 dozaj aralığında ve reaksiyon süresinin 20–30 dakika civarında olduğu koşullarda ulaşmaktadır. Bu bölge, grafikte açık ve parlak renklerle gösterilen alan olarak öne çıkmaktadır. Hem yeterli reaksiyon süresi hem de uygun çöktürücü oranı, sistemde Hg^{2+} iyonlarının yüksek verimle çökmesini sağlamıştır. Öte yandan, verimin %80'in altına düştüğü durum, dozajın çok düşük (Hg:KEX oranı 0–20 kat) olduğu koşullardır, bu durum, süreden bağımsız olarak geçerlidir. Yani dozaj yetersiz kaldığında, süre uzun dahi olsa sistem etkili bir indirgen ortam oluşturmamakta ve Hg çökmesi zayıf kalmaktadır. Süre kısa tutulduğunda ise reaksiyonun tamamlanamaması nedeniyle verim düşmektedir.

Ancak her iki parametre birlikte artırıldığında (özellikle orta-yüksek seviyelerde), sistem optimum verim düzeyine ulaşmaktadır.

Buna karşın dozaj ve sürenin çok yüksek seviyelere çıkması, verimde ilave bir artış sağlamamaktadır, yüzeyin bu bölgede yataylaşması, sistemin doyuma ulaştığını göstermektedir. Yüzeyin eğimi ve şekli, dozajın ikinci dereceden etkisinin belirgin olduğunu, sürenin ise daha çok destekleyici bir faktör olarak rol oynadığını göstermektedir. Bu durum, dozajın belirli bir seviyenin üzerine çıkması durumunda Hg giderim veriminde düşüş yaşanabileceğini göstermektedir.



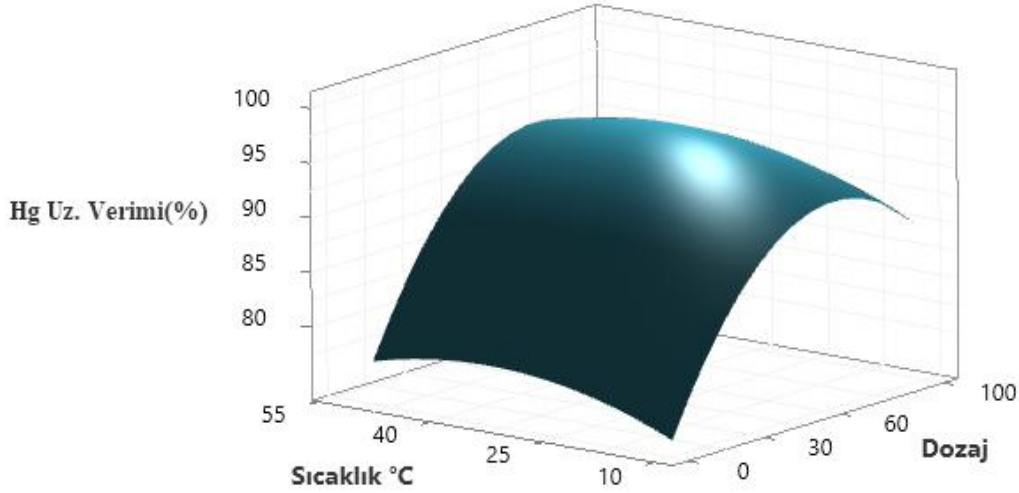
Şekil 28. KEX için Süre ve dozaj etkileşimi yüzey yanıt grafiği (30 °C)

Dozaj ve sıcaklık faktörlerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerindeki etkileşiminin incelendiği yüzey grafiği (Şekil 29), sürenin (27.4 dk) sabit tutulduğu bir senaryoda sunmaktadır. Grafiğin en belirgin özelliği, dozaj faktörüne göre verimde ikinci dereceden bir ilişkinin açıkça gözlemlenmesidir. Verim, belirli bir dozaj seviyesine kadar artmakta, bu noktada maksimuma ulaşmakta ve ardından dozajın daha fazla artırılmasıyla birlikte düşüş göstermektedir. Bu eğilim, regresyon denklemindeki dozajın hem doğrusal hem de güçlü negatif kare terimleriyle (A^2) uyum içindedir ve dozaj için optimum bir aralığın varlığını göstermektedir.

Sıcaklık ekseninde ise, önceki grafiğe benzer şekilde, verimin sıcaklık arttıkça belli bir düzeye kadar yükseldiği, ancak daha sonra sabitlenerek plato çizdiği veya hafif bir

düşüşe geçtiği fark edilmektedir. Bu durum, sıcaklık için de optimum bir işlem aralığı olduğunu göstermektedir.

Sonuç olarak, en yüksek Hg uzaklaştırma verimi en yüksek olduğu bölge, dozajın 40–60 kat aralığında ve sıcaklığın 20–30 °C civarında olduğu alan olarak öne çıkmaktadır.

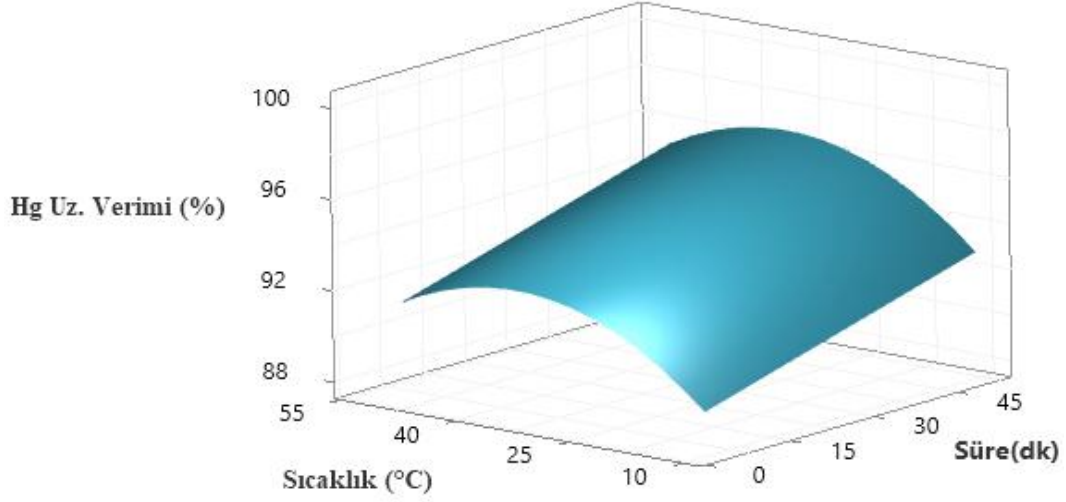


Şekil 29. KEX için Sıcaklık ve dozaj etkileşimi yüzey grafiği

Sıcaklık ve reaksiyon süresi değişkenlerinin Hg uzaklaştırma verimi üzerindeki etkileşimi, üç boyutlu yüzey yanıt grafiği (Şekil 30) ile incelenmiştir. Bu analizde dozaj parametresi sabit tutulmuş (48.5), böylece yalnızca sıcaklık ve sürenin verim üzerindeki eşzamanlı etkisi değerlendirilmiştir. Grafikte gözlenen temel eğilim, her iki parametrede de artışla birlikte Hg uzaklaştırma veriminin yükseldiğini, ancak bu artışın belirli bir noktadan sonra sınırlı hale geldiğini ve yüzeyin eğrisel bir forma büründüğünü göstermektedir. Maksimum verim yaklaşık 30-40 °C sıcaklık ve 30-40 dakika sürede ulaşmaktadır. Bu durum hem reaksiyon sıcaklığının hem de sürenin sistem üzerinde tamamlayıcı bir etki yarattığını göstermektedir. Reaksiyonun hem kinetik hem de termodinamik olarak uygun koşullarda ilerlemesi, Hg^{2+} iyonlarının çökmesini hızlandırmakta ve verimi artırmaktadır.

Bununla birlikte, sıcaklık çok düşük olduğunda (0–10 °C) ve/veya süre yetersiz kaldığında (0–10 dk) sistemin yetersiz çalıştığı, verimin düştüğü görülmektedir. Bu da düşük sıcaklıkların çökeltme kinetiğini olumsuz etkilediğini ve reaksiyonun tamamlanması için yeterli zamanın sağlanmasının kritik olduğunu göstermektedir.

Özetle, bu grafik sıcaklık ve sürenin doğrusal olmayan (eğrisel) şekilde verimi etkilediğini ortaya koymaktadır. Her iki parametre için de optimum bir işlem aralığı mevcuttur ve bu sınırlar aşıldığında verim artışı sabitlenmekte ya da düşüş göstermektedir. Bu durum, regresyon modelinde sıcaklığın ikinci dereceden etkisi (C^2) ve süre terimlerinin etkilerini desteklemektedir.



Şekil 30. KEX için sıcaklık ve süre etkileşimi yüzey grafiği

Grafiklerin ve deney verilerinin incelenmesinin ardından, modelin tahmin gücünü artırmak ve optimum koşulları belirlemek amacıyla *Response Optimizer* (Optimal Koşul Belirleme Aracı) analizi yapılmıştır. Bu analizde maksimum Hg uzaklaştırma veriminin elde edilmesi hedeflenmiş ve bu hedef doğrultusunda optimum parametre değerlerinin belirlenmesi istenmiştir. Program tarafından yapılan optimizasyon sonucunda, maksimum verim için, dozaj, süre ve sıcaklık değerleri belirlenmiş ve bu koşullar altında tahmini verim %97.7 olarak raporlanmıştır (Tablo 32). Verilen parametre koşullarına göre yapılan 2 paralel deneyin ortalaması %98.2 olarak bulunmuş olup bu yakınlık, modelin gerçek süreci başarıyla yansıttığını ve tahminlerinin güvenilir olduğunu göstermektedir.

Tablo 32. Model tahminleri ve gerçekleştirilen optimum koşul deneyleri

Çözüm	Dozaj	Süre	Sıcaklık	Hg Uz. Verimi(Model Tahmini)	Hg Uz. Verimi(Gerçekleşen)
1	64.33	51.75	34.64	%97.7	%98.2

3.3.2. Na₂S ile Cıva Çöktürme Deneylerinin Bulguları

Deneylerde bağımsız değişkenler olarak çöktürücü dozajı ve sıcaklık belirlenmiştir. Süre değişkeni için ön testler yapılmış ancak anlamlı bir etkisi gözlenmediğinden ana tasarıma dahil edilmemiş olup 30 dk olarak belirlemiştir. Çöktürme işlemi alkali ortamda (pH 10.3–10.5) yapıldığından, pH sabit tutulmuştur. Toplam 13 deney gerçekleştirilmiştir. Hg uzaklaştırma verimi %78.1 ile %99.8 arasında değişmiştir. En yüksek verim, 24.5 kat dozaj ve 41°C sıcaklıkta elde edilmiştir (Tablo 33).

Tablo 33. Na₂S CCD deney tasarım tablosu ve yanıtları

Std No	Çalışma No	Bağımsız Değişkenler			Çöktürme Verimi %		
		Dozaj	Sıcaklık	Hg	Au	Ag	Cu
1	1	10.0	28.2	97.25	1.58	100.00	42.40
2	2	38.9	28.2	99.53	3.06	100.00	44.31
3	3	10.0	53.7	86.06	1.09	100.00	46.55
4	4	38.9	53.7	99.22	2.53	100.00	37.10
5	5	4.0	41.0	87.76	0.10	90.18	37.90
6	6	45.0	41.0	99.50	2.20	100.00	51.77
7	7	24.5	23.0	99.64	2.60	100.00	43.99
8	8	24.5	59.0	99.76	0.07	100.00	60.51
9	9	24.5	41.0	99.73	1.15	100.00	49.91
10	10	24.5	41.0	99.67	0.30	99.66	42.76
11	11	24.5	41.0	99.70	1.28	100.00	46.47
12	12	24.5	41.0	99.69	0.82	100.00	40.02
13	13	24.5	41	99.79	0.56	100.00	42.49

Elde edilen R^2 değeri %92.46'dır ve modelin bağımlı değişken üzerindeki varyansın büyük kısmını açıklandığını gösterir. Düzeltilmiş R^2 %88.69 olarak hesaplanmıştır. Birden fazla bağımsız değişken içeren modellerde, R^2 değerinin serbestlik derecesine göre düzeltilmesi önemlidir. Literatürde bu nedenle düzeltilmiş R^2 'nin değerlendirilmesi önerilir. Yüksek düzeltilmiş değeri, modelin uyumunun iyi olduğunu ve aşırı uydurma (overfitting) riskinin düşük olduğunu düşündürmektedir (Tablo 34).

Tablo 34. Model özeti

S(standart hata)	R ²	R ² (Düzeltilmiş)	R-(pred)Tahmini
1.59	92.46%	88.7%	65.1%

Deneylerde Eh ölçümleri, çöktürme ajanı eklenmeden hemen önce gerçekleştirilmiş olup, sıcaklık arttıkça Eh'in belirgin şekilde azaldığı, yani ortamın daha indirgen hale geldiği gözlemlenmiştir. Örneğin, oda sıcaklığında ölçülen Eh yaklaşık -120 mV iken, bu değer 41°C'de -135 mV, 53 °C'de -150 mV ve 59 °C'de -157 mV seviyelerine kadar düşmüştür. Bu durum, teorik olarak indirgen ortam gerektiren sülfür bazlı çöktürme reaksiyonları açısından avantajlıdır. Ancak, deney sonuçları bu indirgenliğin her koşulda yüksek giderim sağlamadığını göstermektedir. Sıcaklık artışı belirli bir seviyeye kadar reaksiyon kinetiğini ve indirgen ortam koşullarını olumlu etkileyebilirken, aşırı sıcaklıklarda istenmeyen etkiler devreye girebilir. Örneğin: Deney 1 (10 kat dozaj, 28 °C, Eh: -285 mV) %97.2 giderim, Deney 3 (10 kat dozaj, 53 °C, Eh: -292 mV): %86 giderim. Bu iki deneyde aynı dozaj kullanılmış ve 53 °C'de ortam daha indirgen olmasına rağmen, beklenen Hg giderim artışı sağlanamamıştır. Bu da sıcaklığın Eh değerini düşürerek ortamı daha indirgen hale getirirse de bu indirgenlik her zaman yüksek cıva giderimiyle sonuçlanmamaktadır. Çünkü sıcaklık aynı zamanda sistemdeki diğer denge ve kinetik süreçleri de etkileyerek çökelme verimini sınırlayabilir.

Deney 5 (4 kat dozaj, 41 °C, Eh > -300 mV) %87.7 giderim sağlamıştır. Burada da düşük dozaj nedeniyle ortam yeterince indirgen hale gelememiş ve verim düşmüştür. Buna karşılık, yüksek dozaj kullanılan Deney 9-12'de (24.5 kat dozaj, 41 °C, Eh: <-300 mV) giderim verimleri %99'un üzerindedir.

Sonuç olarak, çöktürme ajanı dozajı arttıkça yalnızca Hg²⁺ iyonlarını bağlayan sülfür türlerinin miktarı değil, aynı zamanda sistemin redoks potansiyeli de daha indirgen hale gelmektedir. Dolayısıyla, düşük dozajlı sistemlerde verimin sınırlı kalmasının nedeni yalnızca sülfür yetersizliği değil, aynı zamanda ortamın yeterince indirgen olmamasıdır. Bu bulgular, çöktürme işlemlerinde sıcaklık, dozaj ve Eh gibi faktörlerin birbirine bağlı olarak etki gösterdiğini ortaya koymaktadır.

ANOVA tablosu incelendiğinde (Tablo 35) sıcaklığın karesel etkisi %95 güven aralığında anlamsız çıkmaktadır, bu durum regresyon denklemini ve R²'yi etkileyeceği için tasarım programında geriye doğru eleme yöntemi kullanılarak istatistiksel olarak

anlamli olmayanlar %90 güven düzeyine göre modelden çıkarılarak daha sade ama anlamli bir model oluşturulmuştur (Tablo 36).

Tablo 35. Na₂S Deney verileri için ANOVA sonuçları

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler Toplamı (Seq SS)	Katkı (%)	Düz. Kareler Toplamı (Adj SS)	Düz. Ort. Kare (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Model	5	251.38	92.69%	251.38	50.27	17.74	0.001
Doğrusal Etki	2	144.46	53.27%	144.46	72.23	25.49	0.001
A (Dozaj)	1	128.41	47.35%	128.41	128.41	45.31	0.000
B (Sıcaklık)	1	16.056	5.92%	16.05	16.05	5.67	0.049
Kare Terimler	2	77.304	28.50%	77.30	38.65	13.64	0.004
A*A	1	76.69	28.28%	77.17	77.16	27.23	0.001
B*B	1	0.611	0.23%	0.611	0.611	0.22	0.657
İkili Etkileşimler	1	29.61	10.92%	29.61	29.61	10.45	0.014
A*B	1	29.61	10.92%	29.61	29.61	10.45	0.014
Hata	7	19.83	7.31%	19.83	2.834		
Uyumsuzluk (Lack-of-Fit)	3	19.83	7.31%	19.83	6.610	3445.23	0.000
Saf Hata (Pure Error)	4	0.008	0.00%	0.008	0.002		
Toplam	12	271.21	100.00%				

Deney verilerinin ANOVA sonuçlarına göre oluşturulan modelin istatistiksel olarak anlamli olduğu görülmektedir ($p < 0.1$). Model toplam değişkenliğin %92.46'sını açıklamakta olup, Hg giderimi üzerine önemli bir açıklayıcılığa sahiptir. En yüksek katkı payı %47.35 ile dozaj parametresine (A) ait olup, bu değişkenin p değeri 0,000 olarak hesaplanmıştır. Bu durum, dozajın Hg giderimi üzerinde en etkili parametre olduğunu göstermektedir. B değişkeni de %5.92 katkı ile istatistiksel olarak anlamli bulunmuştur ($p = 0.037$). Dozajın karesel etkisi (A*A) %28.28'lik katkı payı ve 0.001 P değeri ile anlamli olup doğrusal olmayan bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ayrıca dozaj ve sıcaklık arasındaki etkileşim (A*B) %10.92 katkı ile anlamli bulunmuş ($p = 0.009$) ve

bu etkileşimin model üzerindeki etkisi vurgulanmıştır. Uyumsuzluk testi anlamlı çıkmıştır ($p < 0.1$), bu da modelin bazı yapısal eksikliklere sahip olabileceğini gösterir (Tablo 36)

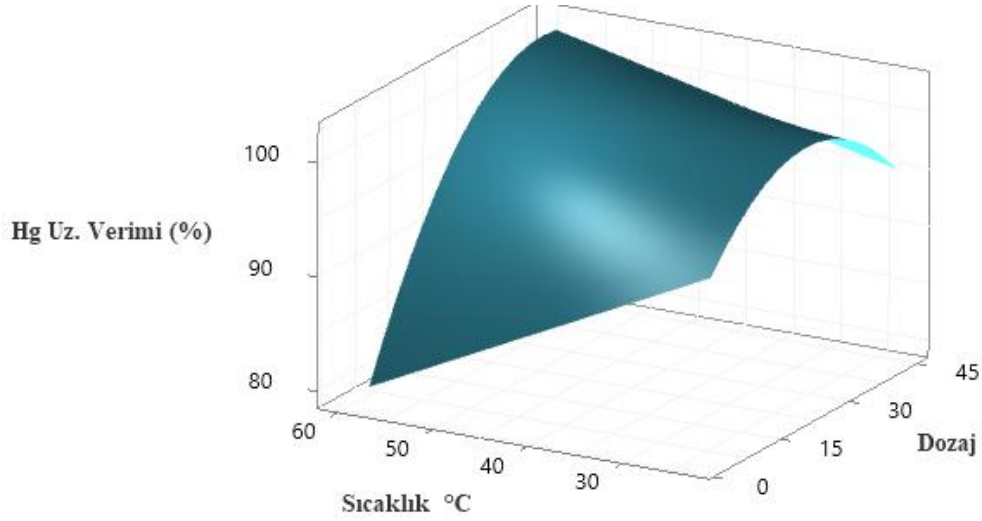
Tablo 36. Na₂S deney verileri için ANOVA tablosu ve regresyon denklemi

Kaynak	Serbestlik Derecesi (DF)	Sıralı Kareler Toplamı (Seq SS)	Katkı (%)	Düz. Kareler Toplamı (Adj SS)	Düz. Ort. Kare (Adj MS)	F-Değeri	P-Değeri
Model	4	250.77	92.46%	250.77	62.69	24.53	0.000
Doğrusal Etki	2	144.46	53.27%	144.46	72.23	28.26	0.000
A (Dozaj)	1	128.41	47.35%	128.41	128.41	50.24	0.000
B (Sıcaklık)	1	16.05	5.92%	16.05	16.05	6.28	0.037
Kare Terimler	1	76.69	28.28%	76.69	76.69	30.00	0.001
A*A	1	76.69	28.28%	76.69	76.69	30.00	0.001
İkili Etkileşimler	1	29.61	10.92%	29.61	29.61	11.59	0.009
A*B	1	29.61	10.92%	29.61	29.61	11.59	0.009
Hata	8	20.44	7.54%	20.44	2.55		
Uyumsuzluk (Lack-of-Fit)	4	20.44	7.54%	20.44	5.11	2663.48	0.000
Saf Hata (Pure Error)	4	0.008	0.00%	0.00	0.002		
Toplam	12	271.21	100.00%				

$$* Hg \text{ Uzaklaştırma Verimi} = 102.71 + 0.439A - 0.473B - 0.0156A^2 + 0.01475AB$$

Ancak yüksek R² ve anlamlı F-testi, modelin yararlı olduğunu düşündürmektedir. Regresyon denklemi incelendiğinde, dozaj pozitif katsayıya sahip olduğu için, miktarı arttıkça Hg giderim verimi de artmaktadır. Öte yandan, sıcaklık değişkeni negatif katsayıya sahiptir, bu da sıcaklık arttıkça Hg giderim veriminin azaldığını göstermektedir. Dozajın karesinin denklemde negatif katsayıyla yer alması, yüksek dozaj seviyelerinde verimde düşüş yaşanabileceğine işaret etmektedir.

Ayrıca, dozaj ile sıcaklık arasındaki etkileşim teriminin pozitif olması, bu iki değişken birlikte değerlendirildiğinde cıva giderimi üzerinde birlikte etkili olduklarını göstermektedir.



Şekil 31. Na₂S için sıcaklık ve dozaj etkileşimi yüzey grafiği

Sıcaklık-dozaj etkileşimi (Şekil 31) yüzey yanıt grafiği incelendiğinde, grafik, cıva giderim veriminin en yüksek değerlere düşük sıcaklık (30–35 °C) ve yüksek dozaj (40–45 kat) koşullarında ulaştığını göstermektedir. Dozaj arttıkça verimde belirgin bir artış gözlenirken, sıcaklık artışı verimi olumsuz yönde etkilemektedir, ancak belirli bir dozajdan sonra artış hızının azaldığını ve verimin plato eğilimine girdiğini göstermektedir. Bu durum, model denkleminde yer alan negatif işaretli ikinci dereceden A*A terimi ile de uyumludur ve sistemde quadratik bir davranışın varlığını doğrulamaktadır. Yani, artan dozaj belirli bir noktaya kadar cıva giderimini artırmakta, ancak bu noktadan sonra verim ya sabitlenmekte ya da hafifçe düşmektedir. Aşırı miktarda Na₂S varlığının, çökelmiş HgS'yi tekrar çözebileceği literatürde bilinmektedir, nitekim (Dickson & Tunell, 1954) yaptığı çalışmada Na₂S'nin HgS'yi çözdüğünü deneysel olarak göstermiştir.

Ayrıca, grafik yüzeyinin eğimi ve doğrultusu, parametreler arası etkileşimlerin varlığını da işaret etmektedir, özellikle A*B terimiyle ifade edilen dozaj ve sıcaklık etkileşimi, dozaj ve sıcaklık parametrelerinin birlikte artırılması durumunda cıva uzaklaştırma veriminin belirgin şekilde yükseldiğini göstermektedir. Bu durum,

regresyon denkleminde yer alan pozitif işaretli etkileşim terimi ($A*B$) ile de desteklenmektedir.

Regresyon modeli optimum koşullarda %102.19 Hg giderimi tahmininde bulunmuştur. Ancak bu fiziksel olarak mümkün olmadığından, gerçekleştirilen üç paralel deneyin ortalaması %99.5 olarak ölçülmüştür (Tablo 37).

Tablo 37. Model tahminleri ve gerçekleştirilen maksimum koşul deneyleri

Çözüm	Dozaj	Sıcaklık	Hg Uz. Verimi(Model Tahmini)	Hg Uz. Verimi(Gerçekleşen)
1	41.68	59	%102.19	%99.46

Değerli metal kayıpları incelendiğinde altın kaybı neredeyse hiç yoktur, gümüşün neredeyse tamamı çökmüş olup bakırda da kayda değer azalma kayıplar meydana gelmiştir. Bu durum, Na_2S ile Hg gideriminin başarılı olmakla birlikte, değerli metal kaybı açısından seçimli değildir.

3.4. Çökelek Karakterizasyonu

Bu bölümde, çöktürme işlemi sonrasında elde edilen katı fazların karakterizasyonu incelenmiştir. Bu kapsamda, yüzey morfolojisinin belirlenmesi için Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM-EDS) analizi, kristal bileşimini incelemek için ise X-Işını Difraksiyonu (XRD) analizi uygulanmıştır.

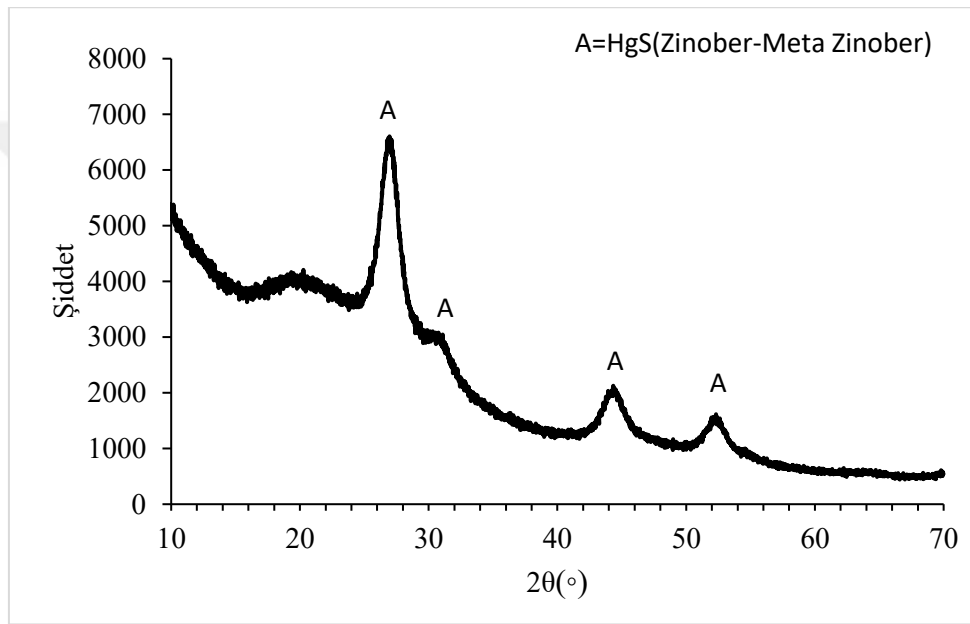
Yapılan XRD analizlerinde elde edilen 2θ değerleri 27.0° , 31.0° , 44.0° ve 52.0° olup, bu piklerin PDF kart numaraları 96-900-8849 ve 96-101-1369 (Şekil 32 -Şekil 33) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Bu eşleştirmeler doğrultusunda hem KEX hem de Na_2S ile çöktürülen numunelerde baskın fazın kübik yapıya sahip metazinober (β -HgS) olduğu tespit edilmiştir.

Çökeleklerin tane boyutu dağılımı, Mastersizer 2000 E cihazı ile belirlenmiştir. Analizler, KEX ve Na_2S ile elde edilen çökeleklere ayrı ayrı uygulanmıştır. Sonuçlar, Tablo 38’de karşılaştırmalı olarak verilmiştir.

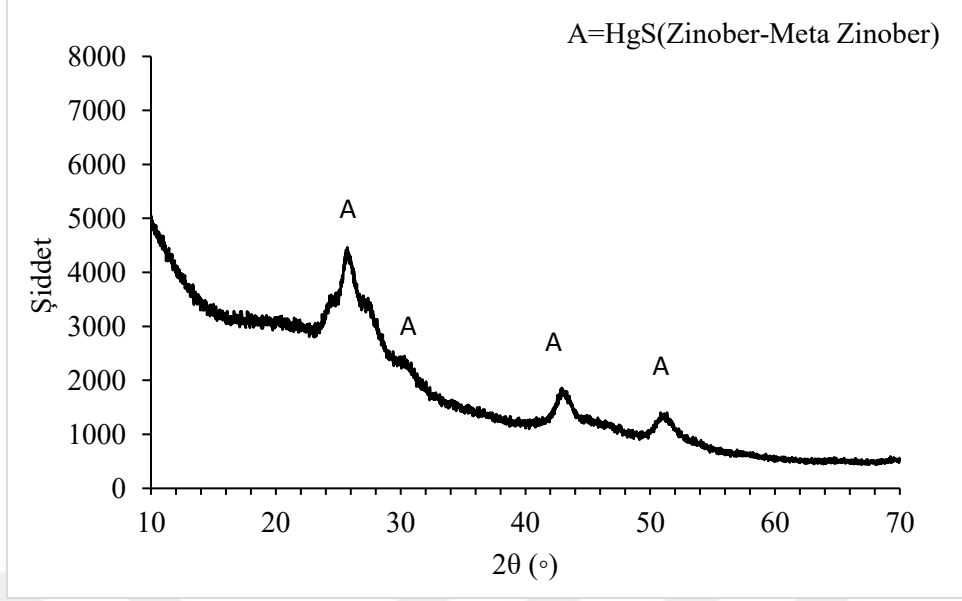
Tablo 38 Tane boyut dağılımı

Çöktürücü	D(10)	D(50)	D(90)
KEX	3.9	8.0	93.0
Na ₂ S	2.4	9.6	84.4

Stokiyometrik miktarda ksantat ilavesi, çözünürlüğü düşük olan, Cu, Pb ve Hg'yi tamamen çöktürür. Bununla birlikte, büyük olasılıkla, oluşan çökelti cıva (I) ksantattır (Rao, 2011).

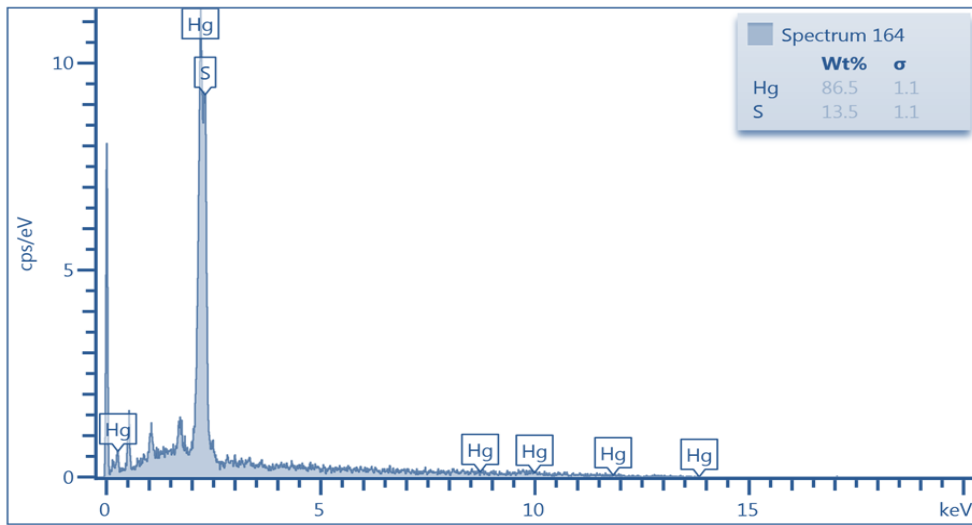
Şekil 32. Na₂S ile çöktürülen HgS (Zinober) XRD grafiği

Ayrıca, çökelek içerisinde yalnızca HgS değil, ZnS, PbS ve gibi diğer metal sülfürlerinin de (Tablo 40) var olması beklenir. Ancak bu bileşenlerin SEM-EDS ve XRD analizinde tespit edilememiş olmasının nedeninin konsantrasyonlarının düşük olmasından kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.

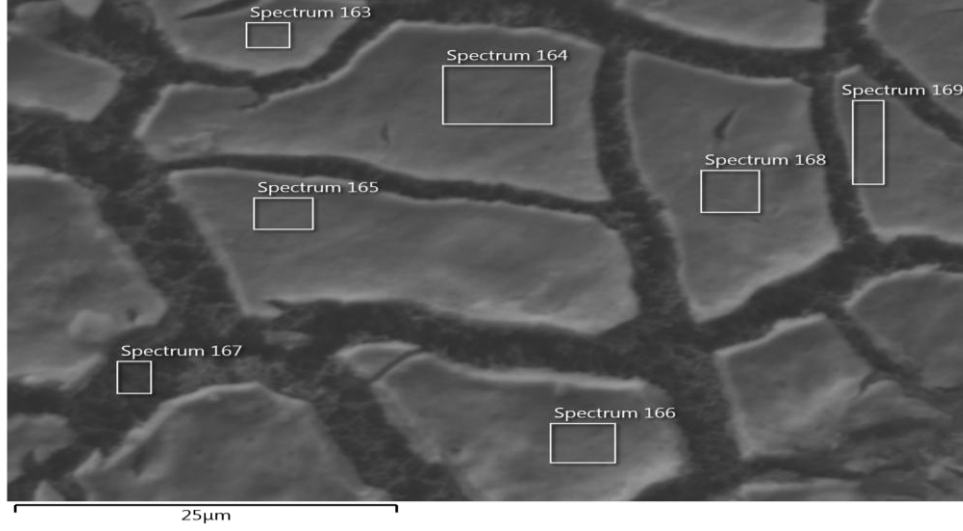


Şekil 33. KEX ile çöktürülen HgS(Zinober) XRD grafiği

SEM-EDS analizinden elde edilen spektrumda, çökelti fazında yüksek oranda Hg (%86.5) ve S (%13.5) elementleri tespit edilmiştir (Şekil 34 ve Şekil 36). Elementel dağılım, çökeltme sonucunda oluşan katının büyük oranda HgS formunda olduğunu göstermektedir. 164 ve 158 bölgesinden elde edilen EDS spektrumu (Şekil 35 ve Şekil 37) Hg'nin sülfür ile reaksiyona girerek mikro filtre yüzeyine tutunduğunu göstermektedir.

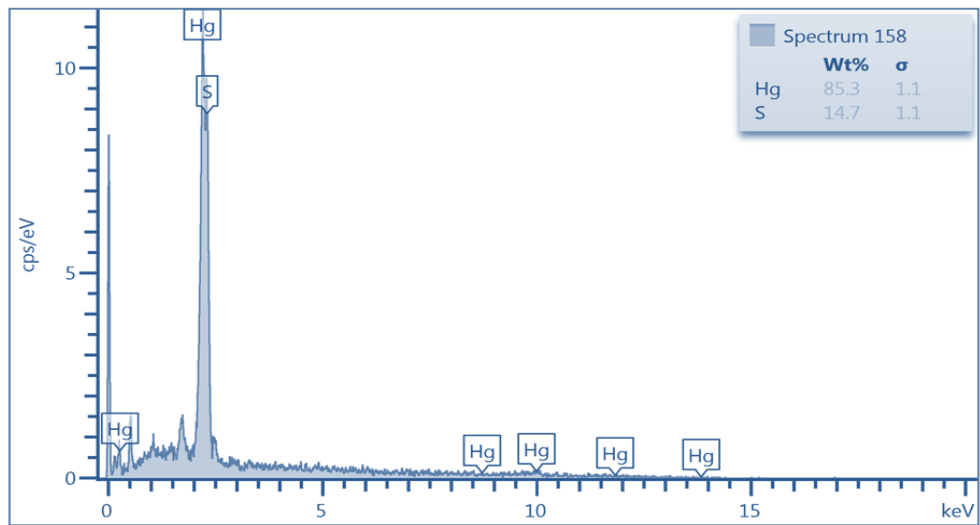


Şekil 34. Na₂S ile çöktürme sonucu SEM-EDS analiz sonucu

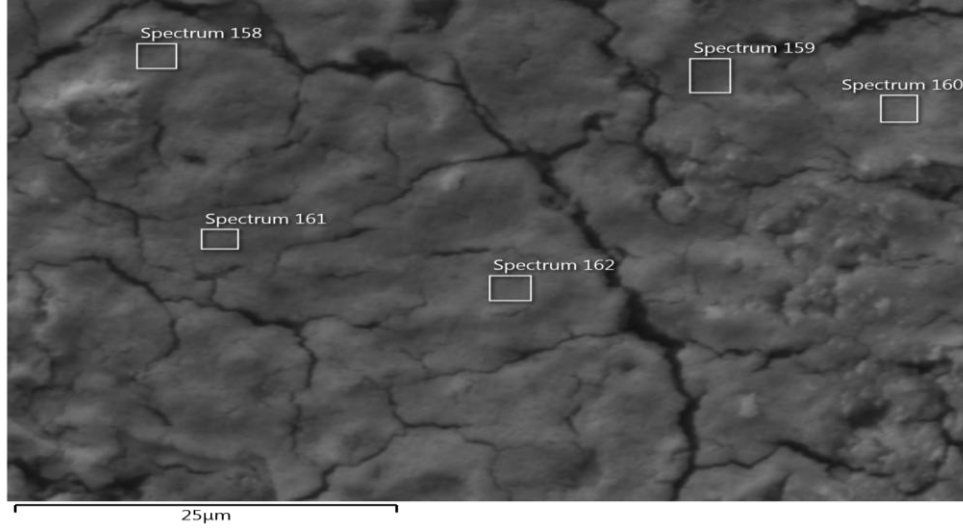


Şekil 35. Na₂S ile çöktürme sonucu oluşan SEM-EDS görüntüsü

Literatürde Cıva Etil Ksantat $\text{Hg}(\text{SSCOC}_2\text{H}_5)_2$ bileşiğinin kristal yapısı monoklinik sistemde olup, her cıva atomu dört kükürt atomu ile tetrahedral koordinasyon göstermektedir. Hg–S bağ uzunlukları 2.313 Å ile 2.943 Å arasında değişmekte olup, bu bağlar Hg–S–C–S–Hg zincirleri aracılığıyla 16 üyeli halkalar oluşturur. Bu halkalar, (100) düzlemine paralel olarak uzanan iki boyutlu bir ağ yapısı meydana getirir. Bu yapı özellikleri, Hg(II) ile ksantat grupları arasında oluşan kararlı, düşük çözünürlüklü komplekslerin oluşum mekanizmasını ve seçiciliğini anlamada temel teşkil etmektedir (Watanabe, 1977).



Şekil 36. KEX ile çöktürme sonucu SEM-EDS analiz sonucu



Şekil 37. KEX ile çöktürme sonucu SEM görüntüsü

3.5. Çöktürme Prosesinin Adsorpsiyon Verimine Etkisi

Bu bölümde, çöktürme işleminin AC ve reçine adsorpsiyon verimi üzerindeki etkisi incelenmiştir. Çalışmada kullanılan liç çözeltisinin başlangıç metal konsantrasyonları Tablo 39’da verilmiştir, bu değerler çöktürme ve adsorpsiyon verimlerinin hesaplanmasında baz alınmıştır.

Tablo 39. Adsorpsiyon testlerinde kullanılan liç çözeltisinin analiz sonuçları

Element	Au	Ag	Cu	Hg	Zn
(µg/L)	4335	641	2869	52000	3510
Element	Al	Fe	Ni	As	Pb
(µg/L)	1019	581	1261	2477	83

Tablo 40’ta sunulan çöktürme verimleri, Na_2S ’in Zn, Al, Fe ve kurşun Pb gibi metalleri çok yüksek oranlarda uzaklaştırdığını ortaya koymaktadır. Buna karşın KEX’in bu metaller üzerindeki çöktürme etkinliği daha düşüktür. Bu sonuçlar, her iki reaktifin Hg dışında As ve Au hariç birçok metalde de belirgin çöktürme etkisi gösterdiğini ortaya koymaktadır. Ayrıca, Na_2S ve KEX’in Pb, Zn ve Ni gibi Hg ile rekabet ederek sülfür bileşikleri oluşturabilen metalleri de çöktürmesi, toplam sülfür tüketimini artırmakta ve

bu durum, deneylerde kullanılan yüksek (örn $\text{Hg}:\text{Na}_2\text{S}$, 1:24)dozaj oranının gerekçesini açıklamaktadır.

Tablo 40. Na_2S ve KEX ile liç çözeltisinden metal çöktürme verimlerinin değişimi

Element	Na_2S Verim%	KEX Verim%
Au	0.1	0.2
Hg	99.9	95.1
Ag	99.0	19.2
Cu	55.7	35.2
As	0.4	0.2
Pb	92.5	71.3
Zn	99.1	94.7
Al	92.5	69.7
Fe	95.8	85.8
Ni	85.0	45.8

Çöktürme işleminden sonra çözeltide kalan metallerin AC tarafından ne ölçüde giderildiği, Tablo 41’da özetlenmiştir. Na_2S ve KEX sonrası çözeltide Zn, Al ve Fe gibi metallerin aktif karbona geçiş verimleri oldukça düşüktür çünkü bu elementlerin büyük kısmı çöktürme aşamasında zaten uzaklaştırılmıştır.

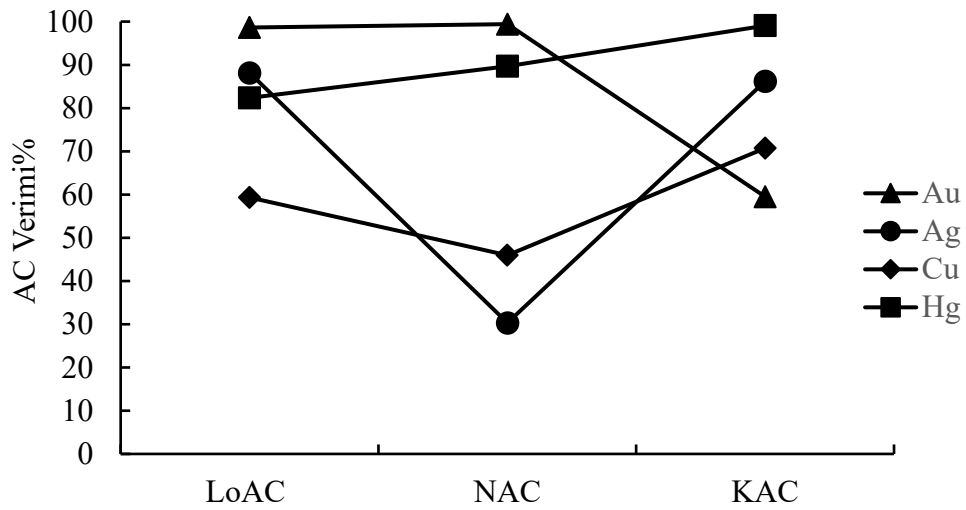
Ancak bu durum Au için farklı bir tablo çizmektedir. Her iki reaktif de Au’yu neredeyse hiç çöktürmemiştir. Orijinal çözeltiye uygulanan aktif karbonla Au kazanımı %98.6 düzeyindedir. Na_2S sonrası çözeltide bu verim %99.4’e ulaşmışken KEX sonrası çözeltide Au kazanımı %59.5’e düşmüştür. Bu belirgin fark, KEX’in çöktürme sonrası çözeltide bıraktığı organik kalıntıların Au adsorpsiyonunu ciddi şekilde engellediğini düşündürmektedir. Na_2S ’in ise sülfür iyonlarına rağmen Au adsorpsiyonunu olumsuz etkilememesi, bu reaktifin Au kazanımı açısından daha uygun bir çöktürme ajanı olduğunu göstermektedir (Şekil 38).

Ag açısından değerlendirildiğinde, çöktürme yapılmadan orijinal çözeltideki verim yaklaşık %88 civarındadır. Na_2S çöktürmesi sonrası bu değer %30’a düşmüştür; bu da Na_2S ’in Ag’nin büyük kısmını çöktürmesinden kaynaklanmaktadır. KEX çöktürmesi sonrası ise Ag verimi tekrar %86’ya yükselmektedir çünkü KEX, Ag’yı çöktürmemiştir ve aktif karbon bu metali etkin şekilde almıştır. Cu için orijinal çözeltiye uygulanan aktif karbon verimi yaklaşık %60’tır. Na_2S sonrası bu değer %46’ya düşerken, KEX sonrası %70’e yükselmiştir. Bu da KEX’in Cu’yu daha az çöktürmesi nedeniyle çözeltide kalan Cu’nun aktif karbon üzerinde daha fazla tutunmasına neden olmuştur. Hg için orijinal

çözeltiye uygulanan aktif karbonla verim yaklaşık %80 civarındadır. Na₂S'de zaten çok az kalan Hg tamamen alınmıştır, KEX'te ise Hg verimi %100'e yaklaşmıştır (Şekil 38).

Tablo 41. Çöktürme sonrası çözeltiden aktif karbon ile metal adsorpsiyon verimleri

Element	Çöktürmesiz Ads. Verimi, %	Na ₂ S ile Çöktürme sonrası Ads. Verimi, %	KEX ile Çöktürme sonrası Ads. Verimi, %
Au	98.6	99.4	59.5
Hg	82.4	99.0	99.1
Ag	88.2	30.3	86.2
Cu	59.3	46.0	70.7
As	0.4	0.1	0.0
Pb	50.2	5.5	9.2
Zn	83.5	12.9	24.2
Al	79.8	28.9	31.1
Fe	66.4	14.3	12.8
Ni	91.0	38.2	72.8



Şekil 38. Na₂S ve KEX çöktürmesi sonrası aktif karbon (AC) ile seçilmiş metallerin (Au, Ag, Cu, Hg) kazanım verimlerinin karşılaştırılması (LoAC: Orjinal çözelti AC, NAC: Na₂S sonrası AC, KAC: KEX sonrası AC).

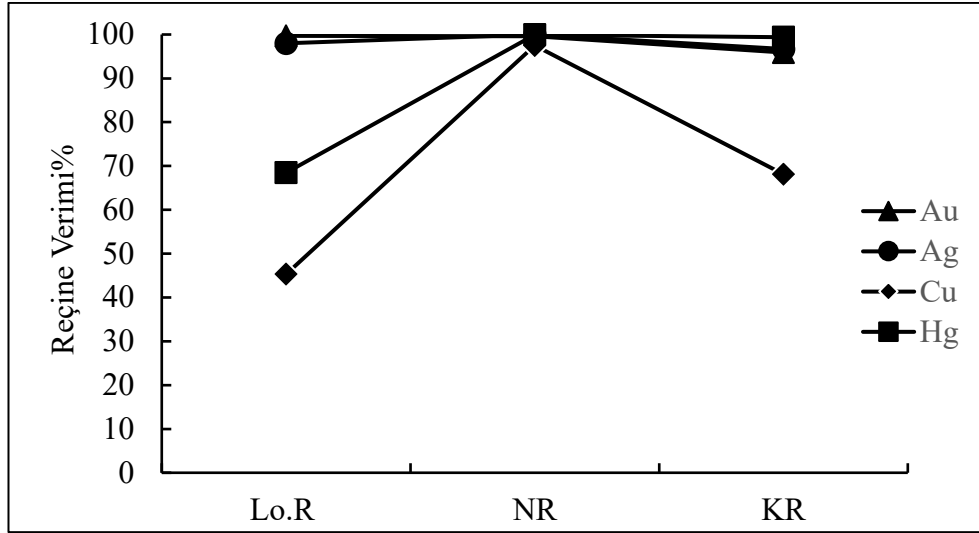
Reçine ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde, Au tüm koşullarda yüksek adsorpsiyon verimiyle reçineye geçmiştir, orijinal çözeltide %99.7, Na₂S sonrası %99.6 ve KEX sonrası %95.9. Bu bulgu, iyon değiştirici reçinenin hem Na₂S hem de KEX gibi farklı çöktürücülerin oluşturduğu çözelti kimyasına karşı Au adsorpsiyonunda yüksek

verimlilik sergilediğini ortaya koymaktadır. Ag açısından değerlendirildiğinde, orijinal çözeltide %98 verim elde edilirken, Na₂S sonrası bu değer %100'e ulaşmıştır. Bu durum, Na₂S'in Ag'yi neredeyse tamamen çöktürmesine rağmen çözeltide kalan iz miktardaki Ag'nin reçine tarafından tamamen alındığını göstermektedir. KEX sonrası Ag verimi %96,7 olarak ölçülmüş; bu da KEX'in Ag'yi kısmen çöktürdükten sonra kalan kısmın reçine ile etkin şekilde kazanıldığını göstermektedir. Cu için orijinal çözeltideki adsorpsiyon verimi %45.3 iken, Na₂S sonrası bu değer %97.5'e yükselmiştir. Bu artış, Na₂S'in Cu'yu kısmen çöktürmesine rağmen çözeltide kalan Cu'nun reçine tarafından yüksek oranda alınmasından kaynaklanmaktadır. KEX sonrası Cu verimi ise %68.1 seviyesinde kalmıştır. Hg açısından, orijinal çözeltide reçineye geçiş yalnızca %68.5 iken, Na₂S ve KEX sonrası bu değer sırasıyla %99.9 ve %94.4'ye ulaşmıştır. Bu durum, her iki çöktürücünün Hg'yi çözeltiden büyük oranda uzaklaştırdıktan sonra kalan Hg'nin reçine tarafından neredeyse tamamen alındığını göstermektedir. Diğer metaller açısından da çöktürücü ajanların eklenmesiyle çözeltide kalan miktarların önemli ölçüde azaldığı, kalan kısımların reçine tarafından değişken oranlarda adsorbe edildiği gözlenmiştir (Tablo 42).

Bu bulgular, iyon değiştirici reçinenin, aktif karbonun aksine hem Na₂S hem de KEX gibi farklı çöktürme kimyalarıyla uyumlu olduğunu ve Au kazanımı açısından bir alternatif sunduğunu göstermektedir (Şekil 39).

Tablo 42.Çöktürme sonrası çözeltiden reçine ile metal adsorpsiyon verimleri

Element	Çöktürmesiz Ads Verimi, %	Na ₂ S ile Çöktürme sonrası Ads. Verimi, %	KEX ile Çöktürme sonrası Ads. Verimi, %
Au	99,7	99.6	95.9
Hg	68.5	99.94	94.4
Ag	98	100	96.7
Cu	45.3	97.5	68.1
As	0.0	0.5	0.2
Pb	8.6	40.3	26.1
Zn	94.5	76.8	53.8
Al	56.7	64.9	67.6
Fe	49.0	58.7	35.3
Ni	85.9	97.4	96.3



Şekil 39. Na₂S ve KEX çöktürmesi sonrası reçine ile seçilmiş metallerin (Au, Ag, Cu, Hg) kazanım verimlerinin karşılaştırılması (Lo.R: Orjinal çözelti reçine, NR: Na₂S sonrası reçine, KR: KEX sonrası reçine)

Analizler, Hg, Ag, Au ve Cu elementleri için AAS ve ICP-MS yöntemleriyle paralel olarak gerçekleştirilerek sonuçların çapraz doğrulaması sağlanmıştır. Ancak Hg analizleri için CV-AAS sonuçları tercih edilmiştir, çünkü CV-AAS, Hg gibi uçucu elementlerin tayininde ICP-MS'e kıyasla daha yüksek duyarlılık, seçicilik ve analitik güvenilirlik sunmaktadır (Jarzyńska & Falandysz, 2011).

3.6. Bulguların Değerlendirilmesi

Na₂S ile yürütülen çöktürme deneylerinde maksimum cıva giderim verimi %99.8 olarak kaydedilmiştir ve bu verim, 24.5 kat dozaj ve 41 °C sıcaklık koşullarında elde edilmiştir. Öte yandan, istatistiksel optimizasyon aracı tarafından önerilen maksimize koşullar olan 41.68 kat dozaj ve 59 °C sıcaklıkta, model teorik olarak %102.2 verim tahmin etmiştir. Deneysel olarak bu koşullar altında, başlangıçtaki 17 mg/L Hg konsantrasyonu %99.5 verimle çöktürülmüş ve çözeltideki Hg konsantrasyonu 0.091 mg/L'ye düşürülmüştür.

KEX ile gerçekleştirilen deneylerde ise en yüksek giderim verimi %95.6 olarak ölçülmüş olup, bu değer 76.74 kat dozaj, 48.04 dakika süre ve 41.89 °C sıcaklık koşullarında elde edilmiştir. İstatistiksel optimizasyon aracı tarafından önerilen maksimize edilmiş koşullar (64.33 kat dozaj, 51.75 dakika süre, 34.64 °C sıcaklık) altında, model %97.7 verim tahmin etmiştir. Deneysel olarak, 17 mg/L Hg

konsantrasyonu bu koşullarda %98.2 verimle çöktürülmüş ve son konsantrasyon 0.297 mg/L'ye indirilmiştir.

Her iki çöktürücü ajanla da yüksek düzeyde Hg giderimi sağlanabilmiştir. Ayrıca, modelin tahmin ettiği verim değerleri ile deneysel sonuçlar arasında yüksek bir uyum gözlenmiştir. Na₂S, KEX'e kıyasla çok daha düşük dozajda yüksek verim sağlar. Maksimum verim için gereken dozaj oranı, Na₂S'te 24.5 kat iken KEX'te 76.74 kat olarak belirlenmiştir. Bu fark, özellikle büyük ölçekli uygulamalarda KEX'in reaktif tüketimi ve maliyet açısından dezavantaj oluşturabileceğini göstermektedir.

Reaksiyon süresi ve dozaja bağlı davranışlar incelendiğinde, Na₂S ile çöktürme işleminin son derece hızlı gerçekleştiği ve bu nedenle süre parametresinin istatistiksel olarak anlamlı bir etkisinin olmadığı tespit edilmiştir. Buna karşılık, KEX için süre, modelde anlamlı bir faktör olarak yer almıştır. Ayrıca, her iki çöktürücü ajan için de optimum dozajın üzerinde uygulama yapıldığında giderim veriminde düşüş gözlenmiştir. Na₂S için bu durum, ortamda fazla sülfür iyonunun kalması ve oluşan HgS çökeleğinin potansiyel olarak yeniden çözünmesiyle açıklanabilir (Simpson vd., 1986). KEX için verim düşüşü, aşırı dozajın çözeltide kritik misel konsantrasyonu (CMC) oluşturması ve etkin yüzey alanının azalmasıyla ilişkilendirilmiştir. Özellikle yüksek başlangıç Hg konsantrasyonlarında KEX, stokiyometrinin çok üzerinde reaktif dozajları gerektirmektedir. Bu yüksek konsantrasyonlarda KEX, yine CMC gibi yapılar oluşturabilir. Bu sorun, iki kademeli çöktürme veya başlangıç çözeltisinin seyreltilmesi gibi ek işlemlerle hafifletilebilir, ancak bu yaklaşımlar prosesi karmaşıktır ve işletme maliyetini artırır. Bu bulgular, optimum dozajın üzerinde çalışmanın sistem verimliliğini olumsuz etkileyebileceğini ve dozaj kontrolünün her iki çöktürücü ajan için de kritik öneme sahip olduğunu göstermektedir.

Na₂S için çöktürücü dozajının artırılması, yalnızca Hg²⁺ iyonlarını bağlayan sülfür türlerinin miktarını artırmakla kalmaz, aynı zamanda sistemin Eh daha indirgen hâle getirir. Düşük dozajlı deneylerde gözlenen sınırlı verim, yalnızca sülfür yetersizliğinden değil, aynı zamanda ortamın yeterince indirgen olmamasından da kaynaklanmaktadır. Bu bulgular, çöktürme işlemlerinde sıcaklık, dozaj ve Eh gibi faktörlerin birbirine bağlı olarak etkelediğini ortaya koymaktadır. Özellikle Na₂S ile yapılan deneylerde, Eh değerlerinin -300 mV'nin altına düşmesiyle Hg gideriminde belirgin bir artış kaydedilmiştir. Dozajın Eh üzerinde indirgeyici etkisi olduğu ve bu etkinin çöktürme veriminin artmasında termodinamik açıdan belirleyici bir rol oynadığı tespit edilmiştir.

Bu durum, KEX için gözlemlenmemiştir; dozajın artırılmasıyla Eh'ta önemli bir değişim meydana gelmemiştir. Hg-KEX bileşiklerine ait Eh-pH diyagramlarının literatürde sınırlı olması veya mevcut olmaması nedeniyle, KEX'in çöktürme mekanizmasında Eh'in oynadığı rol, Na₂S sistemindeki kadar açık bir şekilde ortaya konulamamıştır.

Değerli metaller üzerindeki etkiler açısından yapılan değerlendirmelerde, Na₂S ile gerçekleştirilen çöktürme işlemlerinde Ag tamamen çökelmiş, Cu ise %30–50 oranında uzaklaştırılmıştır. Au konsantrasyonlarında ise anlamlı bir değişim gözlenmemiştir. Bu durum, Na₂S'in Hg gideriminde yüksek etkinlik göstermesine rağmen, özellikle gümüş ve bakır gibi bazı değerli metaller için düşük seçicilik sergilediğini ortaya koymaktadır. KEX ile yürütülen çöktürme işlemlerinde ise Au, Ag ve Cu konsantrasyonlarında anlamlı bir değişim kaydedilmemiştir. Bazı deneylerde %1–5 aralığında hafif düşüşler gözlenmiş olsa da bu farkların analitik ölçüm sapması düzeyinde olduğu değerlendirilmiş ve KEX'in yüksek seçicilik gösterdiği sonucuna varılmıştır. Fakat özellikle dikkat çekici olan, KEX sonrası çözeltiye uygulanan aktif karbonun Au kazanım veriminin orijinal çözeltiye göre yaklaşık %40 düşmesidir. Bu durum, KEX'in çöktürme sonrası çözeltide bıraktığı organik kalıntıların aktif karbon yüzeyini bloke ederek Au adsorpsiyonunu ciddi şekilde engellediğini göstermektedir.

Buna karşın Na₂S sonrası aktif karbonda Au kazanım verimi değişmemiştir. Na₂S, Hg'yi neredeyse tamamen uzaklaştırırken, Ag, Cu, Zn ve Pb gibi Au ile rekabet edebilecek yan metallerin büyük çoğunluğunu da çöktürmektedir. Böylece aktif karbon için daha temiz ve rekabetsiz bir ortam oluşturduğu söylenebilir. Bu durum, Au'nun aktif karbon yüzeyine daha etkin adsorbe edilmesini sağlar. Dolayısıyla Na₂S'in düşük seçiciliğinin bir dezavantaj olarak değil, aksine Au kazanımı açısından önemli bir avantaj olduğu sonucuna ulaşılabilir.

Reçine ile gerçekleştirilen adsorpsiyon deneylerinde hem KEX hem de Na₂S ile önceden çöktürülmüş çözeltilerden altın neredeyse tamamen geri kazanılmış olup, her iki çöktürücünün reçine performansı üzerinde olumsuz bir etkisi gözlenmemiştir. KEX'in çöktürme sonrası çözeltide bıraktığı organik kalıntıların iyon değiştirici reçine üzerinde aktif karbondakine benzer bir etki yaratmadığını ortaya koymaktadır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada, glisin liçi çözeltilerinde çözünmüş olarak bulunan cıvanın Na_2S ve KEX kullanılarak çöktürme yöntemi ile uzaklaştırılabilirliği karşılaştırmalı olarak incelenmiştir. Na_2S ile yapılan deneylerde maksimum cıva giderim verimi %99.8 olarak elde edilmiştir. İstatistiksel analizler, dozajın cıva giderimi üzerinde en belirleyici faktör olduğunu, sıcaklığın ise sınırlı etkisi olduğunu, sürenin ise istatistiksel olarak anlamlı bir etkisi bulunmadığını göstermiştir. XRD ve SEM analizleri, cıvanın HgS olarak çöktüğünü doğrulamıştır. KEX ile gerçekleştirilen deneylerde maksimum giderim verimi %95.58 olmuştur. KEX için dozaj en etkili parametre olmakla birlikte, istatistiksel olarak süre de anlamlı etkiye sahiptir. Bu, KEX'in kinetiğinin Na_2S 'e göre daha yavaş olduğunu göstermektedir.

Genel olarak, Na_2S yüksek verim sağlarken, KEX daha düşük verimle olsa da değerli metal kayıplarını minimize etmektedir. Bu nedenle, değerli metal konsantrasyonunun yüksek olduğu sistemlerde KEX kullanımı daha avantajlıdır. Her iki reaktif de yüksek Hg giderim verimi sağlamaktadır. Ancak etki mekanizmaları, dozaj gereksinimleri ve seçicilik özellikleri açısından önemli farklılıklar gözlenmiştir. Na_2S , düşük dozajlarda hızlı ve etkin bir çöktürme sağlarken, Ag gibi değerli metallerin de çökmesine neden olarak seçicilik açısından sınırlı kalmıştır. KEX ise daha yüksek dozajlarda etkinlik göstermiş, ancak Au, Ag ve Cu gibi değerli metallere karşı yüksek seçicilik sergilemiştir. Ayrıca, her iki reaktif için de optimum dozajın aşılması durumunda verim kaybının yaşandığı tespit edilmiştir.

Çöktürme sonrası glisin liçi çözeltisine aktif karbon uygulanmasıyla gerçekleştirilen adsorpsiyon işleminde, Na_2S çöktürmesi sonrasında Au kazanım veriminin korunması ve yan metallerin çözeltiden uzaklaştırılmasıyla oluşan rekabetsiz ortam, Na_2S 'in düşük seçiciliğinin Au adsorpsiyonu açısından bir avantaja dönüştüğünü göstermektedir. Buna karşın, KEX kullanımı aktif karbonun Au adsorpsiyon verimini olumsuz etkilemektedir. Ancak adsorpsiyon ortamı olarak iyon değiştirici reçine kullanıldığında, KEX'in bu olumsuz etkisi gözlenmemiştir.

Glisin liçi çözeltilerinden cıvanın organik ve inorganik reaktiflerle yüksek verimlerle çöktürülmesi, adsorpsiyon veya elektroliz gibi sonraki kazanım işlemlerinden önce Hg'nin uzaklaştırılmasına olanak sağlayarak, sistemin iş yükünü azaltabilecektir.

5. ÖNERİLER

Endüstriyel uygulamalarda, laboratuvar koşullarında belirlenen optimum parametrelerin gerçek proses şartlarında doğrulanması kritik öneme sahiptir. Bu nedenle pilot ölçekli testlerin gerçekleştirilmesi planlanabilir.

Oluşan HgS çökeltilerinin güvenli depolanması veya kimyasal stabilizasyon yollarının araştırılması, atık yönetimi açısından önem taşımaktadır. Bunun yanı sıra, aşırı Na₂S kullanımının sülfürlü yan ürünler oluşturmaları ve aşırı KEX kullanımının çözünabilir organik kalıntı bırakması gibi çevresel risklerin detaylı olarak değerlendirilmesi gerekmektedir.

6. KAYNAKLAR

- Abdallah , M. A. H., Youpoungam, A. A., Boyraz, T., Alp, İ., & Sinon, A. (2025). Characterization and evaluation of glycine and cyanide leaching application on artisanal gold mining tailings. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 61(3).
- Alencar Meira da Silva, H., & Davée Guimarães, J. R. (2024). Mercury cyanide complexes and their relevance as environmental contaminants. *Chemosphere*, 350, 141054.
- Alp, I., Kantarcı, S., & Younpoungam, A. A. (2022). *Characterization and evaluation of glycine and cyanide leaching application on artisanal gold mining tailings*. World Patent No. WO2022132061.
- Babel, S., & Kurniawan, T. A. (2005). Various treatment technologies to remove arsenic and mercury from contaminated groundwater: an overview. *Proceedings of the Southeast Asian Water Environment*, 1.
- Ball, O. E. (1880). *Amalgamator*. U.S Patent No. US227717A.
- Benalia, M. C., Youcef, L., Bouaziz, M. G., Achour, S., & Menasra, H. (2022). Removal of Heavy Metals from Industrial Wastewater by Chemical Precipitation: Mechanisms and Sludge Characterization. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 47(5), 5587-5599.
- Box, G. E. P., Hunter, J. S., & Hunter, W. G. (2005). *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*: John Wiley & Sons.
- Brandon, N. P., Francis, P. A., Jeffrey, J., Kelsall, G. H., & Yin, Q. (2001). Thermodynamics and electrochemical behaviour of Hg-S-Cl-H₂O systems. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 497(1-2), 18-32.
- Bulatovic, S. M. (2007). *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*: Elsevier.
- Cai, M., Li, G., Zhu, X., Xu, C., Zhao, Z., Lu, Z., Zhang, J. (2023). *Method for inhibiting mercury leaching in cyanide leaching process of mercury-containing gold ore*. China Patent No. CN117127021A.
- Chen, Y., Li, G., Zhu, X., Wang, J., Zhang, J., Zhang, J. (2024). Experimental Study on Mercury Removal from Cyanide Leaching Solution of a Mercury Containing Gold Mine by Sulfide Precipitation Method. In: Han, D., Bashir, M.J.K. (eds) Environmental Governance, Ecological Remediation and Sustainable Development. ICEPG 2023. Environmental Science and Engineering. Springer, Cham.
- Chen, Y., Yang, Z., Zhu, X., Wang, J., Zhang, X., Lu, Z., Zhang, J. (2024). *Mercury removal and comprehensive recovery method for leaching noble liquid from mercury-containing gold ore Dan Qinghua*. China Patent No. CN202410733989A.

- Chen, Y., Yin, Y., Shi, J., Liu, G., Hu, L., Liu, J., Jiang, G. (2017). Analytical methods, formation, and dissolution of cinnabar and its impact on environmental cycle of mercury. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 47(24), 2415-2447.
- Chudnenko, K., & Pal'yanova, G. (2013). Thermodynamic properties of Au–Hg binary solid solution. *Thermochimica Acta*, 566, 175-180.
- Churchwell, M. E., Livingston, R. L., Sgontz, D. L., Messman, J. D., & Beckert, W. F. (1987). Single-laboratory evaluation and modification of US EPA methods 7470 and 7471 for the determination of mercury in aqueous and solid hazardous wastes. *Environment International*, 13(6), 475-489.
- Craw, D., & Palmer, M. (2025). Anthropogenic Hg-Au residues from placer mining compared to natural Au-Hg sources, South Island, New Zealand. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 68(2), 342-361.
- Dickson, F. W., & Tunell, G. (1954). The saturation curves of cinnabar and metacinnabar in the system HgS-Na₂S-H₂O at 25 °C. *Science*, 119(3093), 467-468.
- Eksteen, J. J., & Oraby, E. A. (2015). The leaching and adsorption of gold using low concentration amino acids and hydrogen peroxide: Effect of catalytic ions, sulphide minerals and amino acid type. *Minerals Engineering*, 70, 36-42.
- Eldridge, R. J., & Becker, N. S. C. (1992). *Method for removing and/or recovering mercury*. World Patent no. WO1992015528A1.
- Eltarahony, M., Zaki, S., & Abd-El-Haleem, D. (2020). Aerobic and anaerobic removal of lead and mercury via calcium carbonate precipitation mediated by statistically optimized nitrate reductases. *Scientific reports*, 10(1), 4029.
- EPA, G. E. P. A., Ministry of Environment, S., Technology and Innovation MESTI, & MCIC, M. C. I. C. (2020). *National Action Plan to Reduce and Where Feasible Eliminate Mercury Use in Artisanal and Small-Scale Gold Mining in Ghana*.
- Essa, A. M. M., Macaskie, L. E., & Brown, N. L. (2005). A new method for mercury removal. *Biotechnology letters*, 27, 1649-1655.
- Evers, D. C., Keane, S. E., Basu, N., & Buck, D. (2016). Evaluating the effectiveness of the Minamata Convention on Mercury: Principles and recommendations for next steps. *Science of the Total Environment*, 569, 888-903.
- Flynn, C. M., Jr., Carnahan, T. G., & Lindstrom, R. E. (1981). *Selective removal of mercury from cyanide solutions*. U.S Patent No. US4256707A.
- Fomenko, I. V., Pleshkov, M. A., Arkhipov, S. A., & Kabisova, A. S. (2021). *Method for Separate Isolation of Gold and Mercury from Cyanide Solutions*. Russian Patent No. RU2759390C1.
- Fu, F., & Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 407-418.

- Ghadak, P., Asadollahfardi, G., & Mirbagheri, A. (2015). Application of reverse osmosis membrane in refinery wastewater treatment. *Modares Journal of Civil Engineering*, 15(2).
- Glodek, A., & Pacyna, J. M. (2009). Mercury emission from coal-fired power plants in Poland. *Atmospheric Environment*, 43(35), 5668-5673.
- Greenwood, N. N., & Earnshaw, A. (1997). *Chemistry of the Elements*(2nd ed): Elsevier. Universty of Leeds. UK. 70-85
- Gutiérrez-Gutiérrez, S. C., Rosano-Ortega, G., Vega-Lebrún, C., López, J. M., Ávila-Pérez, P., Gallegos, S. M. M., & González, D. C. (2013). Ag, Hg and Cr precipitation for recycling derived of hazardous liquid waste. *Green and Sustainable Chemistry*, 3(2), 37-42.
- Hamutoğlu, R., Dinçsoy, A. B., Cansaran-duman, D., & Aras, S. (2012). Biyosorpsiyon, Adsorpsiyon, Fitoremediasyon Yöntemleri ve Uygulamaları. [Biosorption, adsorption, phytoremediation methods and applications]. *Türk Hijyen ve Deneysel Biyoloji Dergisi*, 69(4), 235-253.
- Health, U. S. D. o., & Human, S. (1999). Agency for Toxic Substances and Disease Registry-ATSDR.
- Hutchison, A. R., & Atwood, D. A. (2003). Mercury pollution and remediation: the chemist's response to a global crisis. *Journal of Chemical Crystallography*, 33(8), 631-645.
- IARC. (1993). *Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry*: International Agency for Research on Cancer.
- İpekoğlu, Ü., Çelik, H., & Tükel, Ç. (1996). Ovacık altın cevherinin karşılaştırmalı siyanür ve tiyoüre liçi. *Bilimsel Madencilik Dergisi*, 35(4), 43-51.
- Ismagilov, R. I., Voronina, E. N., Shtoda, L. I., Gorash, A. J. E., Kosarev, E. E. E., Ovcharenko, E. V. E., Peganov, V. A. (2013). *Method to process gold-containing ores with mercury admixture*. Russian Patent No. RU2497963C1.
- Jarzyńska, G., & Falandysz, J. (2011). The determination of mercury in mushrooms by CV-AAS and ICP-AES techniques. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 46(6), 569-573. doi:10.1080/10934529.2011.562816
- Joseph, C., Glenn, D., L., W. J. M. M. S. I. E., & Jianhua, Y. (2010). *Mercury removal sorbent*. U.S Patent No. US20080279739A1.
- Kantarci, S., Alp, İ., & Youpoungam, A. A. (2024). Potassium Amyl Xanthate (PAX) as an alternative organic reactive for mercury removal from cyanidation process of amalgamation tailing. *Environmental Geochemistry and Health*, 46(1), 28.
- Kayhan, A. K. (2022). Cıva Tehlikesi ile Mücadelede Küresel Uzlaş: Minamata Sözleşmesi. *Marmara Üniversitesi Hukuk Fakültesi Hukuk Araştırmaları Dergisi*, 28(2), 713-743. doi:10.33433/maruhad.1169351

- Keane, S., Bernaudat, L., Davis, K. J., Stylo, M., Mutemeri, N., Singo, P., . . . Etui, I. D. (2023). Mercury and artisanal and small-scale gold mining: Review of global use estimates and considerations for promoting mercury-free alternatives. *Ambio*, 52(5), 833-852.
- Kessler, R. (2013). *The Minamata Convention on Mercury: a first step toward protecting future generations*. National Institute of Environmental Health Sciences.
- Khuri, A. I., & Cornell, J. A. (1996). *Response Surfaces: Designs and Analyses* (2 ed.). Boca Raton: CRC Press.
- Kogut, K., Górecki, J., & Burmistrz, P. (2021). Opportunities for reducing mercury emissions in the cement industry. *Journal of Cleaner Production*, 293, 126053. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126053>
- Kozin, L. F., & Hansen, S. C. (2013). *Mercury handbook: chemistry, applications and environmental impact*: Royal Society of Chemistry.
- Kraka, E., Filatov, M., & Cremer, D. (2009). Comparison of gold bonding with mercury bonding. *Croatica Chemica Acta*, 82(1), 233-243.
- Kung, H.-C., Wu, C.-H., Huang, B.-W., Chang-Chien, G.-P., Mutuku, J. K., & Lin, W.-C. (2024). Mercury abatement in the environment: Insights from industrial emissions and fates in the environment. *Heliyon*, 10(7). doi:10.1016/j.heliyon.2024.e28253
- Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., Bowman, K. L., Swarr, G. J., Munson, K. M., Ohnemus, D. C., . . . Saito, M. A. (2014). A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements. *Nature*, 512(7512), 65-68.
- Li, G.-z., Kou, J., Xing, Y., Hu, Y., Han, W., Liu, Z.-y., & Sun, C.-b. (2021). Gold-leaching performance and mechanism of sodium dicyanamide. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 28(11), 1759-1768.
- Li, J., Sun, C., Kou, J., Wang, P., & Liu, X. (2025). Development of a gold leaching reagent as an alternative to cyanide: Synthesis and performance evaluation. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 32(4), 835-850.
- Li, Q., Liu, T., & Deng, P. (2016). Recovery of mercury and lead from wastewater by sulfide precipitation-flotation. *Characterization of minerals, metals, and materials 2015*, 667-674.
- Lisboa, M. T., Clasen, C. D., Oreste, E. Q., Schwingel Ribeiro, A., & Vieira, M. A. (2015). Comparison between vapor generation methods coupled to atomic absorption spectrometry for determination of Hg in glycerin samples. *Energy & Fuels*, 29(3), 1635-1640.
- Liu, G., Cai, Y., & O'Driscoll, N. (2011). *Environmental chemistry and toxicology of mercury*: John Wiley & Sons.

- Liu, H., Chen, Z., Chen, H., Shen, F., Xie, X., & Liu, C. (2020). *A method for purifying elemental mercury in flue gas by using organic sulfides*. China Patent No. CN112023654A.
- Liu, Y., & Adewuyi, Y. G. (2016). A review on removal of elemental mercury from flue gas using advanced oxidation process: Chemistry and process. *Chemical Engineering Research and Design*, 112, 199-250. doi:<https://doi.org/10.1016/j.cherd.2016.06.024>
- Lu, G., Yue, C., Qiu, G., Guo, M., & Zhang, M. (2017). Na₂S solution remediation for heavy mercury contaminated soil. *Journal of chemical engineering of Japan*, 50(2), 155-160.
- MAAE, M. o. E. a. W., Ecuador, G. o., & MCIC, M. C. I. C. (2020). *National Action Plan on the use of Mercury in Artisanal and Small Scale Gold Mining in Ecuador*. <https://minamataconvention.org/en/parties/national-action-plans>
- Mamaev, J. A., Litvintsev, V. S., Ponomarchuk, G. P., Banshchikova, T. S., Shokina, L. N., & Podshivalov, V. S. (2006). *Method of finishing of the rough gold-bearing concentrates*. Russian Patent No. RU2005118916A.
- Matlock, M., Howerton, B., & Atwood, D. (2001). Irreversible precipitation of mercury and lead. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 73-82.
- Matlock, M., Howerton, B., Robertson, J., & Atwood, D. (2002). Gold ore column studies with a new mercury precipitant. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(21), 5278-5282.
- Matlock, M., Howerton, B., Van Aelstyn, M., Nordstrom, F., & Atwood, D. (2002). Advanced Mercury Removal from Gold Leachate Solutions Prior to Gold and Silver Extraction: A Field Study from an Active Gold Mine in Peru. *Environmental Science & Technology*, 36(7), 1636-1639. doi:10.1021/es0112285
- McAuliffe, C. A. (2016). *The chemistry of mercury*: Springer. The Macmillan Press Ltd.
- Medkov, M. A. E., Molchanov, V. P., Belobeleckaja, M. V. E., Steblevskaja, N. I., Gorjachev, N. A. E., & Kharlamova, L. G. E. (2010). *Method For Extraction Of Gold From Concentrates*. Russian Patent No. RU2009100306A.
- Meretukov, M. A., & Orlov, A. M. (1991). *Metallurgy of precious metals*. Foreign experience. Moscow: Metallurgy, 415.
- Metcalf, & Eddy, A. (2014). *Wastewater engineering treatment and resource recovery*: McGraw-Hill Education.
- Misra, M., Lorengo, J., Nanor, J. B., & Bucknam, C. H. (1998). Removal of mercury cyanide species from solutions using dimethyl dithiocarbamates. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 15(4), 60-64. doi:10.1007/BF03403160
- Montgomery, D. C. (2013). *Design and analysis of experiments* (8 ed.): Hoboken, New Jersey (USA). John wiley & sons.

- Mustafin, S. K., Trifonov, A. N., Anisimova, G. S., & Struchkov, K. K. (2022). Mercury as an indicator of geological and environmental risks in the development of various mineral raw materials. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 962(1), 012056. doi:10.1088/1755-1315/962/1/012056
- Nicol, M. J., Paul, R. L., & Fleming, C. A. (1987). *The chemistry of the extraction of gold*, The South African Institute of Mining and Metallurgy Monograph Series-M7, Edited by G.G. Stanley, The Extractive Metallurgy of Gold in South Africa, Chapter 15, 831-905.
- Norrby, L. J. (1991). Why is mercury liquid? Or, why do relativistic effects not get into chemistry textbooks? *Journal of Chemical Education*, 68(2), 110.
- Nuryanty, C. D., Riani, E., Abidin, Z., Sutjahjo, Surjono H., & Riyadi, A. (2024). Mercury use in the artisanal and small-scale gold mining from 2001 to 2021: a review. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 106(1-10), 182-200. doi:10.1080/02772248.2024.2406188
- Obrist, D., Kirk, J. L., Zhang, L., Sunderland, E. M., Jiskra, M., & Selin, N. E. (2018). A review of global environmental mercury processes in response to human and natural perturbations: Changes of emissions, climate, and land use. *Ambio*, 47, 116-140.
- Okamoto, H., & Massalski, T. B. (1989). The Au-Hg (gold-mercury) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 10(1), 50-58.
- Oraby, E. A., & Eksteen, J. J. (2015). The leaching of gold, silver and their alloys in alkaline glycine-peroxide solutions and their adsorption on carbon. *Hydrometallurgy*, 152, 199-203.
- Perea, C. G., & Restrepo, O. J. (2018). Use of amino acids for gold dissolution. *Hydrometallurgy*, 177, 79-85.
- Peters, R. W., & Ferg, J. (1987). The dissolution/leaching behavior of metal hydroxide/metal sulfide sludges from plating wastewaters. *Hazardous waste and hazardous materials*, 4(4), 325-355.
- Pohl, A. (2020). Removal of Heavy Metal Ions from Water and Wastewaters by Sulfur-Containing Precipitation Agents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(10), 503. doi:10.1007/s11270-020-04863-w
- Pohl, P., Jimenéz Zapata, I., Voges, E., Bings, N. H., & Broekaert, J. A. C. (2008). Comparison of the cold vapor generation using NaBH₄ and SnCl₂ as reducing agents and atomic emission spectrometry for the determination of Hg with a microstrip microwave induced argon plasma exiting from the wafer. *Microchimica Acta*, 161, 175-184.
- Prokkola, H., Nurmesniemi, E.-T., & Lassi, U. (2020). Removal of metals by sulphide precipitation using Na₂S and HS⁻-solution. *ChemEngineering*, 4(3), 51.

- Qin, H., Guo, X., Tian, Q., Yu, D., & Zhang, L. (2021). Recovery of gold from sulfide refractory gold ore: Oxidation roasting pretreatment and gold extraction. *Minerals Engineering*, 164, 106822. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2021.106822>
- Rao, S. R. (2011). *Resource recovery and recycling from metallurgical wastes*. Waste Management Series Vol. 7, Elsevier.
- Rao, S. R. (2013). *Surface chemistry of froth flotation: Volume 1: Fundamentals*: Springer Science & Business Media.
- Reddy, P., & Rangamannar, B. (1996). Comparative substoichiometric extraction and quantification of mercury in geological water samples with potassium salts of ethyl, propyl, butyl, pentyl and benzyl xanthates. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 213(1), 9-19.
- Revis, N. W., Osborne, T. R., Sedgley, D., & King, A. (1989). Quantitative method for determining the concentration of mercury (II) sulphide in soils and sediments. *Analyst*, 114(7), 823-825.
- Roman, H. A., Walsh, T. L., Coull, B. A., Dewailly, É., Guallar, E., Hattis, D., . . . Virtanen, J. K. (2011). Evaluation of the cardiovascular effects of methylmercury exposures: current evidence supports development of a dose–response function for regulatory benefits analysis. *Environmental Health Perspectives*, 119(5), 607-614.
- Sarvar, M., Shafaei Tonkaboni, Z., Noaparast, M., Badiei, A. R., & Amiri, A. (2023). Application of amino acids for gold leaching: Effective parameters and the role of amino acid structure. *Journal of Cleaner Production*, 391, 136123. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136123>
- Shade, C. W., & Hudson, R. J. M. (2003). *Method and Apparatus for Mercury Speciation and Detection*. U.S. Patent No. US20030228699A1.
- Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Mariñas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301-310. doi:10.1038/nature06599
- Simon, M., Jönk, P., Wühl-Couturier, G., & Halbach, S. (2000). Mercury, mercury alloys, and mercury compounds. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
- Simpson, W. W., Staker, W. L., & Sandberg, R. G. (1986). *Calcium Sulfide Precipitation of Mercury from Gold-silver-cyanide Leach Slurries* (Vol. 9042): US Department of the Interior, Bureau of Mines.
- Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2014). *Fundamentals of analytical chemistry* (9th ed.). Belmont, CA: Brooks/Cole.
- Somasundaran, P., Zhang, L., Healy, T. W., Ducker, W., Herrera-Urbina, R., & Fuerstenau, M. C. (2007). Adsorption of surfactants and its influence on the hydrodynamics of flotation. *Froth Flotation; A Century of Innovation; Fuerstenau, MC, Jameson, GJ, Yoon, R., Eds*, 179-225.

- Sparrow, G. J., & Woodcock, J. T. (1995). Cyanide and Other Lixiviant Leaching Systems for Gold with Some Practical Applications. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 14(3-4), 193-247. doi:10.1080/08827509508914125
- Spiegel, S. J., & Veiga, M. M. (2010). International guidelines on mercury management in small-scale gold mining. *Journal of Cleaner Production*, 18(4), 375-385.
- Surimbayev, B., Bolotova, L., Akcil, A., Yessengarayev, Y., Khumarbekuly, Y., Kanaly, Y., & Akzharkenov, M. (2024). Gravity Concentration of Gold-Bearing Ores and Processing of Concentrates: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 1-25. doi:10.1080/08827508.2024.2395824
- Suvela, R., Matti, N., & Perämäki, P. (2022). Determination of Ethyl Xanthate in Aqueous Solution by High Performance Liquid Chromatography–Inductively Coupled Plasma–Tandem Mass Spectrometry and Spectrophotometry. *Analytical Letters*, 55(12), 1857-1871. doi:10.1080/00032719.2022.2031205
- Tanzania, G. o., NAP, N. A. P., & MCIC, M. C. I. C. (2020). *National Action Plan for Artisanal and Small-Scale Gold Mining*. <https://minamataconvention.org/en/parties/national-action-plans>
- Tassel, F., Rubio, J., Misra, M., & Jena, B. C. (1997). Removal of mercury from gold cyanide solution by dissolved air flotation. *Minerals Engineering*, 10(8), 803-811.
- Tassone, A., Moretti, S., Martino, M., Pirrone, N., Sprovieri, F., & Naccarato, A. (2020). Modification of the EPA method 1631E for the quantification of total mercury in natural waters. *MethodsX*, 7, 100987. doi:https://doi.org/10.1016/j.mex.2020.100987
- Telmer, K. H., & Veiga, M. M. (2009). World emissions of mercury from artisanal and small scale gold mining. *Mercury fate and transport in the global atmosphere: emissions, measurements and models*, 131-172, Springer.
- Tipman, N. R. (1970). The reactions of potassium ethyl xanthate in aqueous solution (PhD Thesis). University of British Columbia, Vancouver, Kanada,
- Torkaman, P., Veiga, M. M., de Andrade Lima, L. R. P., Oliveira, L. A., Motta, J. S., Jesus, J. L., & Lavkulich, L. M. (2021). Leaching gold with cassava: An option to eliminate mercury use in artisanal gold mining. *Journal of Cleaner Production*, 311, 127531. doi:https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127531
- UNEP. (2019a). United Nations Environment Programme. *2018 Global Mercury Assessment Report*.
- UNEP. (2019b). United Nations Environment Programme. *Technical background report for the 2018 Global Mercury Assessment*.
- UNEP. (2023). Conference of the Parties to the Minamata Convention on Mercury Fifth meeting(UNEP/MC/COP.5/INF/6).

- UNEP. (2024). *Minamata Convention on Mercury: Text and Annexes – 2024 Edition*. <https://www.mercuryconvention.org>
- United Nations Environment, P. (2023). *Artisanal and small-scale gold mining: Information document for the fifth meeting of the Conference of the Parties to the Minamata Convention on Mercury*. <http://www.minamataconvention.org/en/documents>
- URL-1. (2024, Aralık 25). <https://www.epa.gov/international-cooperation/mercury-emissions-global-context> adresinden alınmıştır.
- URL-2. (2025, Temmuz 10). <https://www.eea.europa.eu/en/analysis/indicators/heavy-metal-emissions-in-europe> adresinden alınmıştır.
- URL-3. (2025, Mart 12). <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/7470a.pdf> adresinden alınmıştır.
- URL-4. (2025, Nisan 8). <https://indicators.helcom.fi/indicator/mercury/> adresinden alınmıştır.
- URL-5. (2025, Nisan 15). https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/method_1631e_2002.pdf adresinden alınmıştır.
- URL-6. (2025, Nisan 14). <https://cdn.standards.iteh.ai/samples/51964/0369ebf11d524188b7be8faebdb04c2d/ISO-12846-2012.pdf> adresinden alınmıştır.
- URL-7. (2025, Nisan 22). http://people.whitman.edu/~dunnivfm/FAASICPMS_Ebook/CH2/2_3_2.html adresinden alınmıştır.
- URL-8. (2025, Temmuz 14). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-sulphide> adresinden alınmıştır.
- URL-9. (2025, Ağustos 20). <https://un.uobasrah.edu.iq/lectures/12485.pdf> Adresinden alınmıştır.
- URL-10. (2024, Aralık 14). <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2024/mcs2024-mercury.pdf> Adresinden alınmıştır.
- Veiga, M. M., Metcalf, S. M., Baker, R. F., Klein, B., Davis, G., Bamber, A., Singo, P. (2006). *Manual for Training Artisanal and Small-Scale Gold Miners*. Global Mercury Project-EG/GLO/01/G34. UNIDO.
- Veiga, M. M., Nunes, D., Klein, B., Shandro, J. A., Velasquez, P. C., & Sousa, R. N. (2009). Mill leaching: a viable substitute for mercury amalgamation in the artisanal gold mining sector? *Journal of Cleaner Production*, 17(15), 1373-1381. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.03.012>
- Velepini, T., & Pillay, K. (2019). Sulphur functionalized materials for Hg(II) adsorption: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103350.

- Wang, J., Wang, R., Pan, Y., Liu, F., & Xu, Z. (2022). Thermodynamic analysis of gold leaching by copper-glycine-thiosulfate solutions using Eh-pH and species distribution diagrams. *Minerals Engineering*, 179, 107438.
- Wang, L. K., Vaccari, D. A., Li, Y., & Shammass, N. K. (2005). Chemical Precipitation. In L. K. Wang, Y.-T. Hung, & N. K. Shammass (Eds.), *Physicochemical Treatment Processes* (141-197). Totowa, NJ: Humana Press.
- Wang, X. (2015). *Method for treating mercury-containing wastewater by virtue of demercuration adsorbent material*. China Patent No. CN201410592365A.
- Watanabe, Y. (1977). Mercury ethylxanthate. *Structural Science*, 33(11), 3566-3568.
- WHO. (2016). Artisanal and small-scale gold mining and health. *Environmental and occupational health hazards associated with artisanal and small-scale gold mining* (978-92-4-151027-1).
- Wills, B. A., & Finch, J. (2006). *Wills' mineral processing technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery*: Elsevier Science & Technology Books.
- Wu, C.-Y., Mouri, H., Chen, S.-S., Zhang, D.-Z., Koga, M., & Kobayashi, J. (2016). Removal of trace-amount mercury from wastewater by forward osmosis. *Journal of Water Process Engineering*, 14, 108-116.
- Xia, M., Chen, Z., Li, Y., Li, C., Ahmad, N. M., Cheema, W. A., & Zhu, S. (2019). Removal of Hg (II) in aqueous solutions through physical and chemical adsorption principles. *RSC advances*, 9(36), 20941-20953.
- Xie, Y., Li, C., Zhao, L., Zhang, J., Zeng, G., Zhang, X., Tao, S. (2015). Experimental study on Hg⁰ removal from flue gas over columnar MnOx-CeO₂/activated coke. *Applied Surface Science*, 333, 59-67.
- Xu, B., Dong, Z., Liu, X. a., Jiang, T., Li, G., Wu, J., Yang, Y. (2024). *Environment-friendly gold extraction agent and preparation method thereof*. China Patent No. CN202410661970A.
- Yan, T. Y. (1992). *Hg Removal from Wastewater by Regenerative Adsorption*. U.S Patent No. US5080799A.
- Yang, S., Zu, Y., Li, B., Bi, Y., Jia, L., He, Y., & Li, Y. (2019). Response and intraspecific differences in nitrogen metabolism of alfalfa (*Medicago sativa* L.) under cadmium stress. *Chemosphere*, 220, 69-76.

ÖZGEÇMİŞ

Salih SIVIRCIK, ilköğrenimini 60.Meyveli Bahçe İlköğretim Okulu'nda bitirdikten sonra lise eğitimini 2010 yılında İstanbul Atatürk Anadolu Teknik Lisesi'nde tamamladı. 2012-2013 öğretim yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Maden Mühendisliği bölümünde lisans eğitimine başladı. 2017 yılında bu bölümden mezun oldu. 2018-2024 yılları arasında İstanbul Havalimanı Metro Projesi'nde (M11 Gayrettepe–İstanbul Havalimanı) saha mühendisi, İstanbul Çatalca'da faaliyet gösteren mikronize ve granül kuvars üretimi yapan Metran Maden A. Ş'de vardiya mühendisi ve son olarak bentonit üretimi yapan Tokat Reşadiye de faaliyet gösteren Samaş Maden A. Ş'de vardiya ve saha mühendisi olarak çalıştı. 2021 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Maden Mühendisliği Anabilim dalında tezli yüksek lisans programına başladı. 2024 yılından itibaren Gümüşhane Üniversitesi Maden Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır. Evli ve iki çocuk babasıdır.