



İLERİ OKSİDASYON

Ders 11 Siyanür

Hydrogen cyanide



Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi,
Mühendislik Fakültesi
Çevre Müh. Böl.
Çağış/Balıkesir

agunay@balikesir.edu.tr

ahmetgunay2@gmail.com

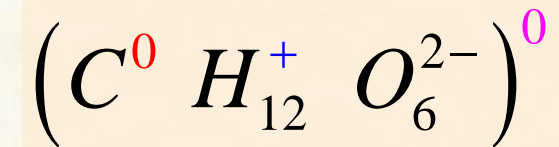
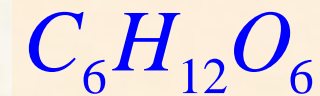
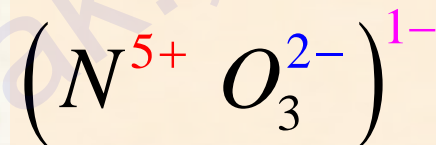
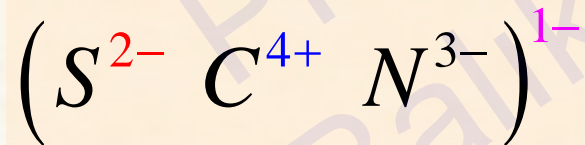
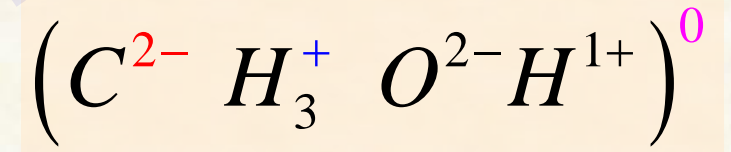
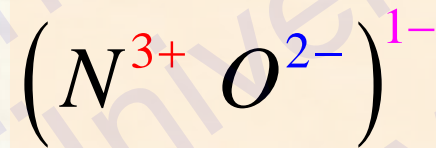
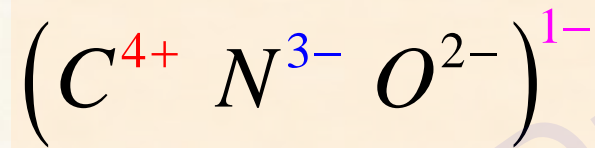
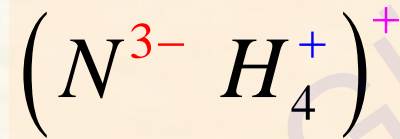
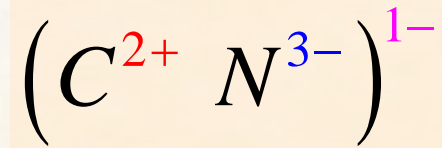
+90 505 529 43 17



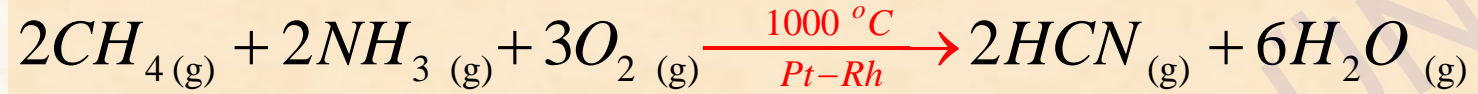
SİYANÜR KİMYASI

Siyanür kimyası
Siyanür pH ilişkisi
Siyanürün pH ile değişimi
Siyanür bileşikleri
Siyanür toksisitesi
Siyanür giderme
Siyanür oksidasyonu
Siyanür madenciliği





Hidrojen siyanür üretimi endüstriyel olarak aşağıdaki ekzotermik reaksiyona göre gerçekleştirilir (Zumdahl, 2005, p474);



The toxicity is caused by the cyanide ion, which halts cellular respiration by inhibiting an enzyme in mitochondria called cytochrome c oxidase .

Hydrogen cyanide gas in air is explosive at concentrations over 5.6%, equivalent to 56000 ppm

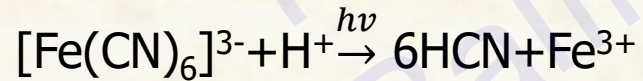
Altının cevherden siyanürle ekstraksiyon prosesi siyanürleşme olarak isimlendirilir:



Günümüzde siyanürün altın madenciliğinde kullanımı; ticari, ekonomik ve çevresel açıdan alternatifsizdir. Dünyada yaklaşık olarak yılda 1.1 milyon ton hidrojen siyanür (HCN) üretilmekte ve bunun %6'sı sodyum siyanüre (NaCN) dönüştürülerek madencilik sektöründe kullanılmaktadır. Geriye kalan %94 ise yangın geciktiricilerde, kozmetikte, naylon üretimi, boyalarda, elektronikte, ilaç sanayinde, roket yakıtlarında, yol ve sofra tuzlarında kullanılmaktadır (Akcil, A., 2002. First application of cyanidation process in Turkish Gold Mining and its environmental impacts. Minerals Engineering, 15, pp. 695-699).

Siyanürün altına olan afinitesi (ilgisi) diğer metallerle göre yüksek olmakla birlikte, cevher içerisindeki diğer metallerle (Cu, Fe, Zn) de kompleks oluşturur. Cevherdeki yüksek bakır içeriği altının saflaştırılması maliyetini ve siyanür sarfiyatını artırır. Aynı şekilde, siyanürleşme, cevherdeki sülfür ve sülfid minerallerinden olumsuz etkilenir. Bu reaksiyonları kontrol etmek ve HCN'ün uçmasını engellemek için kireç ilavesi ile pH kontrol edilir.

Güneş ışığındaki ultraviyole radyasyonu, demir siyanürdeki siyanürün uçmasına sebep olur;



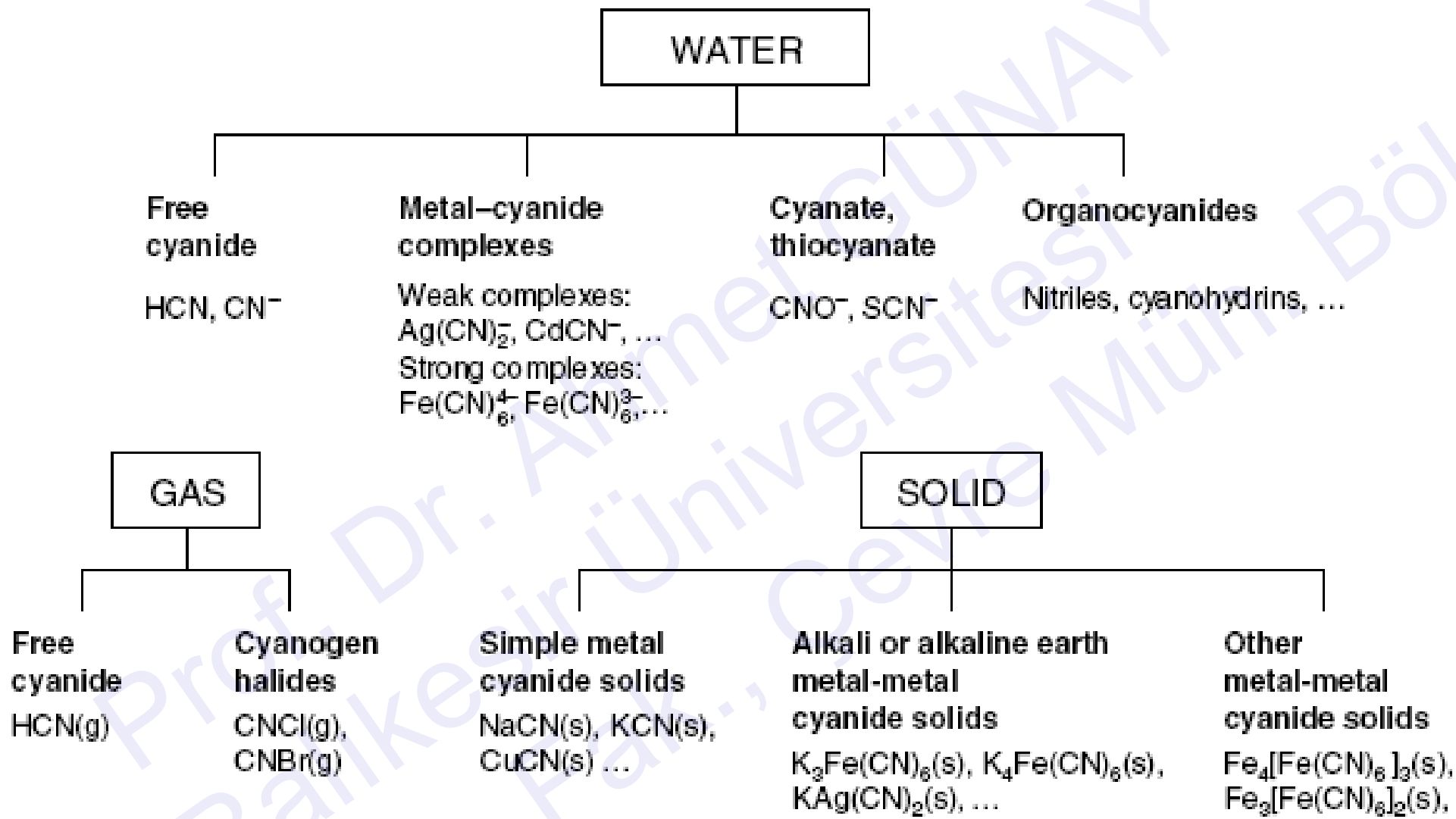


FIGURE 2.1 Forms and species of cyanide in water and soil.



Siyanür Bileşikleri;

1. Serbest siyanür: CN^- ve HCN toplamı serbest siyanürdür. pH 6'da serbest siyanür
2. Basit siyanür bileşikleri
 - a. Kolay çözünenler: NaCN , KCN , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{CN})_2$
 - b. Az çözünenler/kısmen çözünmeyenler: $\text{Zn}(\text{CN})_2$, CuCN , $\text{Ni}(\text{CN})_2$, AgCN
3. Zayıf metal-siyanür bileşikleri: $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$
4. Orta derecede güçlü metal-siyanür kompleksleri; $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$, $\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Sn}(\text{CN})_4^{2-}$, $\text{Sn}(\text{CN})_3^{2-}$
5. Güçlü metal siyanür kompleksleri; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{2-}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{4-}$, **$\text{Au}(\text{CN})_6^{2-}$** , $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$

Siyanürün; Zn, Cd, Cu, Hg, ve Ag gibi metallerle oluşturduğu kompleksler zayıf asidik şartlarda (pH 4,5-6,0) iyonlaşır.

**Toplam
siyanür**

**Güçlü metal-siyanür
(Fe-CN) kompleksleri**

Zayıf asidik şartlarda
iyonlaşan güçlü metal-
siyanür kompleksleri

**Zayıf ve orta derecede
güçlü metal-siyanür
kompleksleri**

(Ag, Cd, Cu, Hg, Ni, ve Zn)

**Serbest
siyanür**

CN^-
 HCN



Siyanür Bileşikleri;

6. Toplam siyanür, serbest, zayıf metal-siyanür kompleksleri, ve güçlü metal-siyanür komplekslerinin toplamını ifade eder.
7. Güçlü metal-siyanür komplekslerinin tam olarak iyonlaşması ve serbest HCN açığa çıkması için $\text{pH} < 2$ olmalıdır. Siyanürün belirlenmesi için uygulanan analitik yöntemde ya da UV radyasyonunda asit distilasyonu gerçekleştirilir.
8. Kullanılabilir siyanür: serbest ve zayıf asidik şartlardaki ($\text{pH} 3-6$) metal- siyanür komplekslerinin toplamıdır.



SİYANÜR TOKSİSİTESİ;

- **Solunum yoluyla;** Saniye-dakika mertebesinde
 - **Sindirim yoluyla;** 15-30 dakika mertebesinde
 - **Deri teması yoluyla;** 15-30 dakika mertebesinde
- } etkisini gösterir.
- ✓ Havadaki hidrojen siyanür konsantrasyonu 300 mg/m^3 'e ulaştığında bir insanı 10 dk içerisinde, 3500 ppm (3200 mg/m^3) değerine ulaştığında ise 1 dk içerisinde öldürebilir. Solunum yoluyla yüksek konsantrasyona maruz kalındığında 6-8 dk içerisinde ölüm gerçekleşir.
 - ✓ Solunum yoluyla 2-5 mg/kg mertebesinde alındığında öldürücüdür, bir insanı öldürmek için 60-90 mg HCN ya da siyanür tuzu yeterlidir (LD_{50} 2mg/kg).
 - ✓ Sindirim yoluyla 50-75 mg/kg mertebesinde alındığında solunum güçlüğüne sebep olur.
 - ✓ Siyanür sadece solunum yoluyla değil, temasla deriden absorplanma yoluyla da alınabilir.
 - ✓ Siyanür olan bir ortamda gaz maskesi tek başına yeterli korumayı sağlayamaz.
 - ✓ Siyanür uçucudur, $28 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaynar ve acı badem kokusundadır ve zehirlenmeye maruz kalan kişinin nefesi de acı badem gibi kokar. Ancak, bu kokuyu herkes algılayamayabilir.
 - ✓ Sudaki çözeltisi zayıf asittir.
 - ✓ Siyanür zehirlenmesine maruz kalan kişilerin derileri, kandaki oksijen hücrelere gitmediği için alışılmışın dışında pembe ya da kiraz kırmızısı rengindedir.



SİYANÜR TOKSİSİTESİ;

- ✓ Siyanür gazı rahatsız edicidir, akciğer ödemi oluşturur, göz yaşartıcıdır ve salya oluşturur.
- ✓ Yangınlarda duman soluyanların otopsisinde kan hücrelerinde siyanür ve CO bulunur. Çünkü birçok plastik ve poliakrilik yandığı zaman siyanür içeren gazlar açığa çıkar.
- ✓ Siyanür hücrelerde ATP üretimini engeller ve hücreler oksijen tüketemezler.
- ✓ Siyanür toksisitesinin ciddiyeti maruz kalınan doza ve süreye bağlıdır.
- ✓ Siyanür zehirlenmesi kandaki methemoglobin seviyesi ölçülerek belirlenir.
- ✓ Normalde kandaki methemoglobin seviyesi %1'in altındadır.

Kandaki **methemoglobin** seviyesi;

- %1-3: belirtisiz (asymtomatic)
- %3-15: grimsi-mavi deri rengi
- %15-20: belirtisiz, siyanotik
- %25-50: baş ağrısı, solunum güçlüğü, şaşkınlık-karıştırma, halsizlik, göğüs ağrısı
- %50-70: bozulmuş zihinsel durum, sayıklama

Siyanür zehirlenmesi tedavi edilebilir olmakla birlikte, siyanür etkisini çok hızlı gösterdiğinden intiharlar genellikle ölümlü sonuçlanır.

Siyanür zehirlenmesinin avantajı var mıdır?



ENDÜSTRİDE SİYANÜR

NaCN en fazla madencilik alanında kullanılır.

Siyanür; kayaların içinde gözle görülemeyecek kadar küçük altın zerreciklerini çözündürerek katı haldeki altının sıvı hale getirilmesini sağlamaktadır

Siyanür fotoğraf materyallerinde, araştırma kimyasalları alanında, sentetik plastiklerde, metal işleme sanayiinde, elektro kaplama endüstrisinde kullanılır.

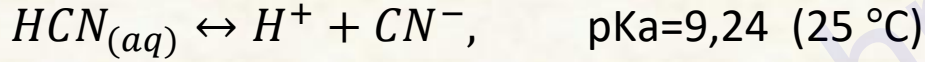
Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



Siyanür-pH ilişkisi

- Siyanür, pHa bağlı olarak suda iyonlaşmış (CN⁻) ya da iyonlaşmamış hidrosiyanik asit (HCN) olarak bulunur.
- Siyanürün en toksik formu HCN'dir. pH düştüğü zaman H⁺ iyonu konsantrasyonu artacağından reaksiyon sola doğru gerçekleşir ve sudaki siyanür uçucu özellikteki hidrosiyanik asit (HCN)'e dönüşür.
- Siyanürün iyonlaşma sabiti 25 °C'de pKa=9,24'tür.

Siyanürün iyonlaşma reaksiyonu;



Denge sabitinin sıcaklığa bağımlılığı van't Hoff eşitliği ile hesaplanabilir;

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H_{r,250C}}{R} * \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$\Delta H_{r,250C}$: 25 °C (298 K)'deki standar entalpi değişimi 46 kJ/mol, ve

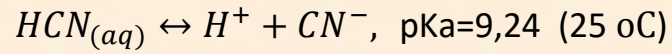
R: molar gaz sabitidir ($8,314 \cdot 10^{-3}$ kJ/mol⁻¹K⁻¹).

$$K_T = \exp[1,756 \times 10^4 K (3,356 \times 10^{-3} K^{-1} - T^{-1}) - 21,28] \quad (T=5-30 \text{ oC})$$

K_T : Denge sabiti (T Kelvindeki)



Siyanür: pH-CN⁻



$$\frac{[H^+] * [CN^-]}{[HCN]} = 10^{-9,24}$$

$$[HCN] + [CN^-]=100$$

$$[CN^-]=100-[HCN]$$

$$\frac{[H^+] * (100-[HCN])}{[HCN]} = 10^{-9,24}$$

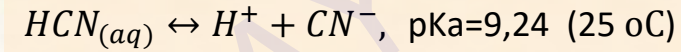
$$[H^+] * (100-[HCN]) = [HCN] * 10^{-9,24}$$

$$[H^+] * 100 - [H^+] * [HCN] = [HCN] * 10^{-9,24}$$

$$[HCN] * 10^{-9,24} + [H^+] * [HCN] = 100 * [H^+]$$

$$[HCN] * (10^{-9,24} + [H^+]) = 100 * [H^+]$$

$$[HCN] = \frac{100 * [H^+]}{10^{-9,24} + [H^+]}$$



$$\frac{[H^+] * [CN^-]}{[HCN]} = 10^{-9,24}$$

$$[HCN] + [CN^-]=100$$

$$[HCN]=100-[CN^-]$$

$$\frac{[H^+] * [CN^-]}{100-[CN^-]} = 10^{-9,24}$$

$$[H^+] * [CN^-] = 10^{-9,24} * (100-[CN^-])$$

$$[H^+] * [CN^-] = 100 * 10^{-9,24} - 10^{-9,24} * [CN^-]$$

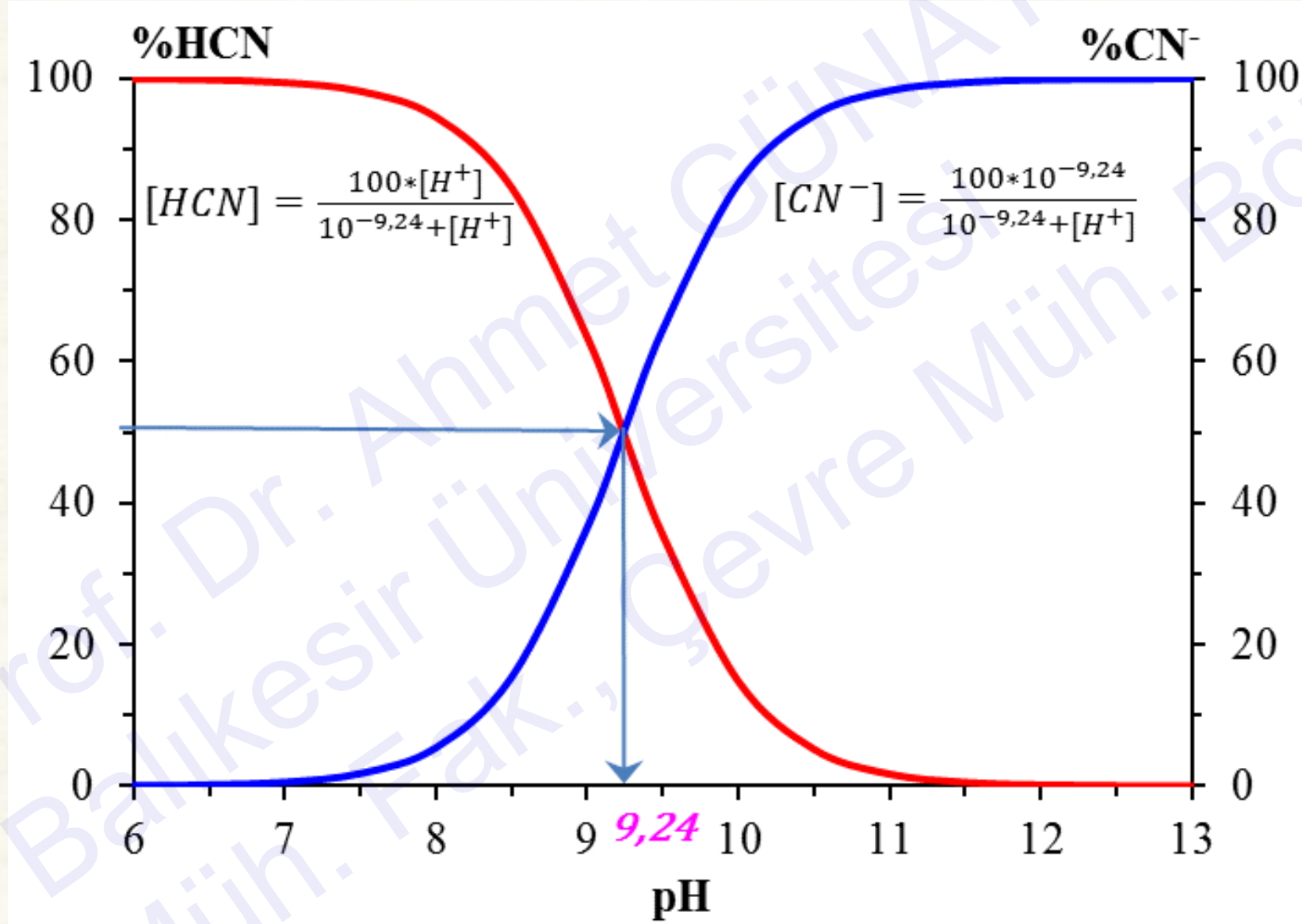
$$[H^+] * [CN^-] + 10^{-9,24} * [CN^-] = 100 * 10^{-9,24}$$

$$[CN^-] * ([H^+] + 10^{-9,24}) = 100 * 10^{-9,24}$$

$$[CN^-] = \frac{100 * 10^{-9,24}}{[H^+] + 10^{-9,24}}$$



Siyanür: pH-CN⁻



Tablo: Bazı asitlerin iyonlaşma sabitleri (25 °C)

Asit	Formülü	Ka	pKa
Amonyum iyonu	NH ₄ ⁺	5,6×10 ⁻¹⁰	9,25
Borik asit	H ₃ BO ₃	5,8×10 ⁻¹⁰	9,24
Hidrojen siyanür (hidrosiyanik asit)	HCN	6,3×10⁻¹⁰	9,20
Hidrobromik asit	HOB ^{r-}	2,4×10 ⁻⁹	8,62
Hipoklorik asit	HOCl	2,4×10 ⁻⁸	7,62
Propiyonik asit	C ₂ H ₅ COOH	1,3×10 ⁻⁵	4,89
Asetik asit	CH ₃ COOH	1,8×10 ⁻⁵	4,74
Formik asit (matanoik)	HCOOH	1,8×10 ⁻⁴	3,74
Laktik asit	HC ₃ H ₅ O ₃	1,4×10 ⁻⁴	3,85
Nitrik asit	HNO ₂	7,2×10 ⁻⁴	3,14
Hidroflorik asit	HF	7,6×10 ⁻⁴	3,12
Klorik asit	HClO ₂	1,1×10 ⁻²	1,96

Ka: denge durumundaki iyonizasyon sabitidir ve asitin zayıf ya da güçlü olduğunun göstergesidir.

Ka büyük ise asit tümüyle ($\approx\%100$) iyonlaşır ve güçlü asittir.

Ka düşük ise asitin az bir kısmı iyonlaşır ve zayıf asittir.

Zayıf asitler için;



$$K_a = \frac{[H^+] \times [A^-]}{[HA]}$$

Aynı asitin iki farklı konsantrasyonu için; Ka değeri aynıdır yüksek kons. için [H₃O⁺] kons. yüksek, pH değeri düşük ve iyonlaşma yüzdesi düşüktür.



Tablo: Siyanür reaksiyonları

Siyanür reaksiyonu	Reaksiyon
a. Hidroliz	$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$
b. HCN/CNO Oksidasyonu	$2HCN + O_2 \longrightarrow 2HCNO$ $2CN^- + O_2 + \text{katalizör} \longrightarrow 2CNO^-$
c. CNO Hidrolizi	$HCNO + H_2O \longrightarrow NH_3 + CO_2$
d. Hidroliz/sabunlaşma	$HC + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + CO_2$ $HCN + 2H_2O \longrightarrow NH_3 + HCOOH$
e. Aerobik ayrışma	$2HCN + O_2 + \text{enzim} \longrightarrow 2HCNO$
f. Tiyosiyanat oluşumu	$S_2 + S_2 + CN \longrightarrow S_{x-1} + CNS$ $S_2O_3 + CN \longrightarrow SO_3 + CNS$
g. Siyanür bileşiklerinin çözünmesi	$NaCN \longrightarrow Na^+ + CN^-$
h. Metal-siyanür kompleksleşmesi	$Zn(CN)_2 + 2CN \longrightarrow Zn(CN)_4$
i. Anaerobik ayrışma	$CN^- + H_2S \longrightarrow HCNS + H^+$

ÖRNEK: 5×10^{-4} M HCN çözeltisinin pH'ını hesaplayınız, $K_a = 6,2 \times 10^{-10}$

(Zumdahl, 2005, p273 pdf 293, Çözüm Chapter 7 p43).

Reaksiyon	HCN _(aq)	\leftrightarrow	H ⁺ _(aq)	+	CN ⁻ _(aq)
Başlangıç (rxn öncesi) []	5×10^{-4} M	-	0		0
Değişim, Δ []	$-\chi$	-	$+\chi$		$+\chi$
Denge []	$(5 \times 10^{-4} - \chi)$ M	-	χ M		χ M

$$K_a = \frac{\chi \times \chi}{5,0 \times 10^{-4} - \chi} = \frac{\chi^2}{5,0 \times 10^{-4} - \chi} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$\chi^2 = 3,1 \times 10^{-13} - 6,2 \times 10^{-10} \times \chi$$

$$\chi^2 + 6,2 \times 10^{-10} \times \chi - 3,1 \times 10^{-13} = 0$$

$$\chi_1 = 5,56 \times 10^{-7}$$

$$\chi_2 = -5,57 \times 10^{-7}$$

$$\chi = 5,56 \times 10^{-7} = [H^+]$$

$$pH = -\log(5,56 \times 10^{-7}) = 6,25$$

$$\chi_{1,2} = \frac{-b \mp \sqrt{\Delta}}{2 \times a}$$
$$\Delta = b^2 - 4 \times a \times c$$

$$\Delta = (6,2 \times 10^{-10})^2 - 4 \times 1 \times (-3,1 \times 10^{-13})$$
$$= 1,24 \times 10^{-12}$$

$$\sqrt{\Delta} = 1,1136 \times 10^{-6}$$

$$\chi_1 = \frac{-6,2 \times 10^{-10} + \sqrt{1,24 \times 10^{-12}}}{2 \times 1}$$

$$\chi_1 = 5,56 \times 10^{-7}$$

$$\chi_2 = \frac{-6,2 \times 10^{-10} - \sqrt{1,24 \times 10^{-12}}}{2 \times 1}$$

$$\chi_2 = -5,57 \times 10^{-7}$$



ÖRNEK: 5×10^{-4} M HCN çözeltisinin pH'ını hesaplayınız, $K_a = 6,2 \times 10^{-10}$

Basitleştirilmiş çözüm, (Zumdahl, 2005, p273 pdf 293, Çözüm Chapter 7 p43).

Reaksiyon	H ₂ CO _{3(aq)}	↔	H ⁺ _(aq)	+ CN ⁻ _(aq)
Başlangıç (rxn öncesi) []	5×10^{-4} M	-	0	0
Değişim, Δ []	-χ	-	+χ	+χ
Denge []	$(5 \times 10^{-4} - \chi)$ M	-	χ M	χ M

$$K_a = \frac{\chi \times \chi}{5,0 \times 10^{-4} - \chi} = \frac{\chi^2}{5,0 \times 10^{-4} - \chi} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$5,0 \times 10^{-4} - \chi \approx 5,0 \times 10^{-4} \text{ (kabul edelim)}$$

$$\chi^2 = 6,2 \times 10^{-10} \times 5,0 \times 10^{-4} = 3,1 \times 10^{-13}$$

$$\chi = 5,57 \times 10^{-7} = [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log(5,57 \times 10^{-7}) = 6,25$$

Kabulün doğrulanması;

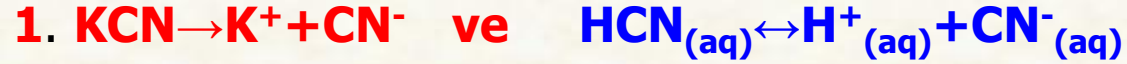
$$5,0 \times 10^{-4} - \chi = 5,0 \times 10^{-4} - 5,57 \times 10^{-7} \approx 5,0 \times 10^{-4}$$



ÖRNEK: 0,1 mol/l KCN çözeltisinin pH'nı ve iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız ($K_a=6,3 \times 10^{-10}$).

ÇÖZÜM:

KCN tuzdur ve suda tam olarak (%100) çözünür.



2. Zayıf asitlerin (HA) iyonlaşmasında genel denge ifadesi;

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \text{ şeklindedir.}$$

$$6,3 \times 10^{-10} = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]}$$

3. Başlangıç ve denge durumunda bileşenlerin konsantrasyonlarının hesabı;

Reaksiyon	$\text{HCN}_{(\text{aq})}$	+ H_2O	\leftrightarrow	$\text{CN}^-_{(\text{aq})}$	+ $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
Başlangıç (rxn öncesi) []	0,1 M	-		0	0
Değişim, Δ []	- χ	-		+ χ	+ χ
Denge []	(0,1- χ) M	-		χ M	χ M

4. **Kabul:** K_a çok düşük olduğundan, reaksiyonun yazıldığı (ürünler yönüne) yöne gerçekleşmeyeceği kabul edilirse; (0,1- χ) M=0,1 M olur.



(Devamı)

5. Denge ifadesi;

$$K_a = \frac{[H^+] \times [CN^-]}{[HCN]}$$

$$6,3 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,1}$$

$$6,3 \times 10^{-10} \times 0,1 = x^2$$

$$x = 7,94 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$$

$$[H^+] = 7,94 \times 10^{-6} \text{ mol/l} \rightarrow \text{pH} = -\log[H^+]$$

$$\text{pH} = -\log(7,94 \times 10^{-6}) = 5,1$$

6. İyonlaşma %'sinin hesabı;

Denge durumunda $[CN^-] = 7,94 \times 10^{-6} \text{ mol/l}$

Başlangıçtaki $HCN = 0,1 \text{ mol/l}$

$$\% \text{İyonlaşma} = \frac{7,94 \times 10^{-6}}{0,1} \times 100 = \%0,008$$

pH=4,6 için HCN'ün tamamı iyonlaşmamış (uçucu) form olan hidrosiyanik asit (HCN) formundadır.

(Aynı hesabı HNO_2 için yapınız; cevap: pH=2,1 ve iyonlaşma yüzdesi %7,1).

7. Kontrol: kabulün doğrulanması:

Eğer $\left\{ \frac{x}{[HCN]_0} \times 100 < \%5 \right\}$ ise yapılan kabul doğrudur.

$$\frac{7,94 \times 10^{-6}}{0,1} \times 100$$

$$= \%0,008 \ll \%5$$

Dolayısıyla; **0,1- $\chi \cong 0,1$ Kabulü doğrudur.**

$$K_a = \frac{[H^+] \times [CN^-]}{[HCN]}$$

$$6,3 \times 10^{-10} = \frac{x \times x}{0,1 - x}$$

$$x^2 = 6,3 \times 10^{-10} \times (0,1 - x)$$

$$x^2 = 6,3 \times 10^{-11} - 6,3 \times 10^{-10}x$$

$$x^2 + 6,3 \times 10^{-10}x - 6,3 \times 10^{-11} = 0$$

$$x = 7,94 \times 10^{-6} \blacktriangleright \text{pH}=5,1$$



ÖRNEK: 1 M HCN çözeltisinin pH'ını hesaplayınız, $K_a=6,2 \times 10^{-10}$

(Zumdahl, 2005, p264 pdf 284).

Reaksiyon	HCN _(aq)	↔	H ⁺ _(aq)	+	CN ⁻ _(aq)
Başlangıç (rxn öncesi) []	1 M	-	0		0
Değişim, Δ []	-χ	-	+χ		+χ
Denge []	(1-χ) M	-	χ M		χ M

$$K_a = \frac{\chi \times \chi}{1 - \chi} = \frac{\chi^2}{1 - \chi} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$1 - \chi \approx 1 \text{ (kabul edelim)}$$

$$\chi^2 = 6,2 \times 10^{-10} \times 1 = 2,49 \times 10^{-5}$$

$$\chi = 2,49 \times 10^{-5} = [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log(2,49 \times 10^{-5}) = \mathbf{4,60}$$

Kabulün doğrulanması;

$$1 - \chi = 1 - 2,49 \times 10^{-5} \approx 1$$

Sudaki [H⁺] konsantrasyonu 10^{-7} M ve çözeltideki [H⁺] iyonu konsantrasyonu $2,49 \times 10^{-5}$ M olduğundan, nötr suda bulunan 10^{-7} M mertebesindeki [H⁺] iyonu konsantrasyonu çözeltinin pH değerine önemli bir katkı sağlamaz.



ÖRNEK: 1×10^{-4} M HCN çözeltisinin pH'ını hesaplayınız, $K_a = 6,2 \times 10^{-10}$

(Zumdahl, 2005, p264 pdf 284).

Reaksiyon	HCN _(aq)	\leftrightarrow	H ⁺ _(aq)	+	CN ⁻ _(aq)
Başlangıç (rxn öncesi) []	1×10^{-4} M	-	0		0
Değişim, Δ []	$-\chi$	-	$+\chi$		$+\chi$
Denge []	$(1-\chi)$ M	-	χ M		χ M

$$K_a = \frac{\chi \times \chi}{1 \times 10^{-4} - \chi} = \frac{\chi^2}{1 \times 10^{-4} - \chi} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$1 \times 10^{-4} - \chi \approx 1 \times 10^{-4} \text{ (kabul edelim)}$$

Kabulün doğrulanması;

$$1 \times 10^{-4} - \chi = 1 - 2,49 \times 10^{-7} \approx 1 \times 10^{-4}$$

$$\chi^2 = 6,2 \times 10^{-10} \times 1 \times 10^{-4} = 6,2 \times 10^{-14}$$

$$\chi = 2,49 \times 10^{-7} = [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log (2,49 \times 10^{-7}) = 6,604$$



Bu seyreltik çözeltide $[HCN]$ ve $[H^+]$ 10^{-6} M'dan düşüktür. Problemin basitleştirilmeksizin çözümü;

Reaksiyon	$HCN_{(aq)}$	\leftrightarrow	$H^+_{(aq)}$	+	$CN^-_{(aq)}$
Başlangıç (rxn öncesi) []	1×10^{-4} M	-	0		0
Değişim, Δ []	$-\chi$	-	$+\chi$		$+\chi$
Denge []	$(1 \times 10^{-4} - \chi)$ M	-	χ M		χ M

$$K_a = \frac{\chi \times \chi}{1,0 \times 10^{-4} - \chi} = \frac{\chi^2}{1,0 \times 10^{-4} - \chi} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$\chi^2 = 6,2 \times 10^{-14} - 6,2 \times 10^{-10} \times \chi$$

$$\chi^2 + 6,2 \times 10^{-10} \times \chi - 6,2 \times 10^{-14} = 0$$

$$\chi_1 = 2,487 \times 10^{-7} \quad \chi = 2,487 \times 10^{-7} = [H^+]$$

$$\chi_2 = -2,493 \times 10^{-7}$$

$$pH = -\log(2,487 \times 10^{-7}) = 6,604$$

$$\chi_{1,2} = \frac{-b \mp \sqrt{\Delta}}{2 \times a}$$

$$\Delta = b^2 - 4 \times a \times c$$

$$\Delta = (6,2 \times 10^{-10})^2 - 4 \times 1 \times (-6,2 \times 10^{-14})$$

$$= 2,48 \times 10^{-13}$$

$$\sqrt{\Delta} = 4,98 \times 10^{-7}$$

$$\chi_1 = \frac{-6,2 \times 10^{-10} + \sqrt{2,48 \times 10^{-13}}}{2 \times 1}$$

$$\chi_1 = 2,49 \times 10^{-7}$$

$$\chi_2 = \frac{-6,2 \times 10^{-10} - \sqrt{2,48 \times 10^{-13}}}{2 \times 1}$$

$$\chi_2 = -2,493 \times 10^{-7}$$



ÖRNEK: 0,25 M HCN çözeltisinin pH'ını hesaplayınız, $K_a=6,2 \times 10^{-10}$

(Zumdahl, 2005, p?, Çözüm Chapter 7 p10).

Reaksiyon	HCN _(aq)	↔	H ⁺ _(aq)	+	CN ⁻ _(aq)
Başlangıç (rxn öncesi) []	0,25 M	-	0		0
Değişim, Δ []	-χ	-	+χ		+χ
Denge []	(0,25-χ) M	-	χ M		χ M

$$K_a = \frac{\chi \times \chi}{0,25 - \chi} = \frac{\chi^2}{0,25 - \chi} = 6,2 \times 10^{-10}$$

$$0,25 - \chi \approx 0,25 \text{ (kabul edelim)}$$

Kabulün doğrulanması;

$$0,25 - \chi = 0,25 - 1,245 \times 10^{-5} \approx 0,25$$

$$\chi^2 = 6,2 \times 10^{-10} \times 0,25 = 1,55 \times 10^{-10}$$

$$\chi = 1,245 \times 10^{-5} = [H^+]$$

$$\text{pH} = -\log (1,245 \times 10^{-5}) = \mathbf{4,905}$$

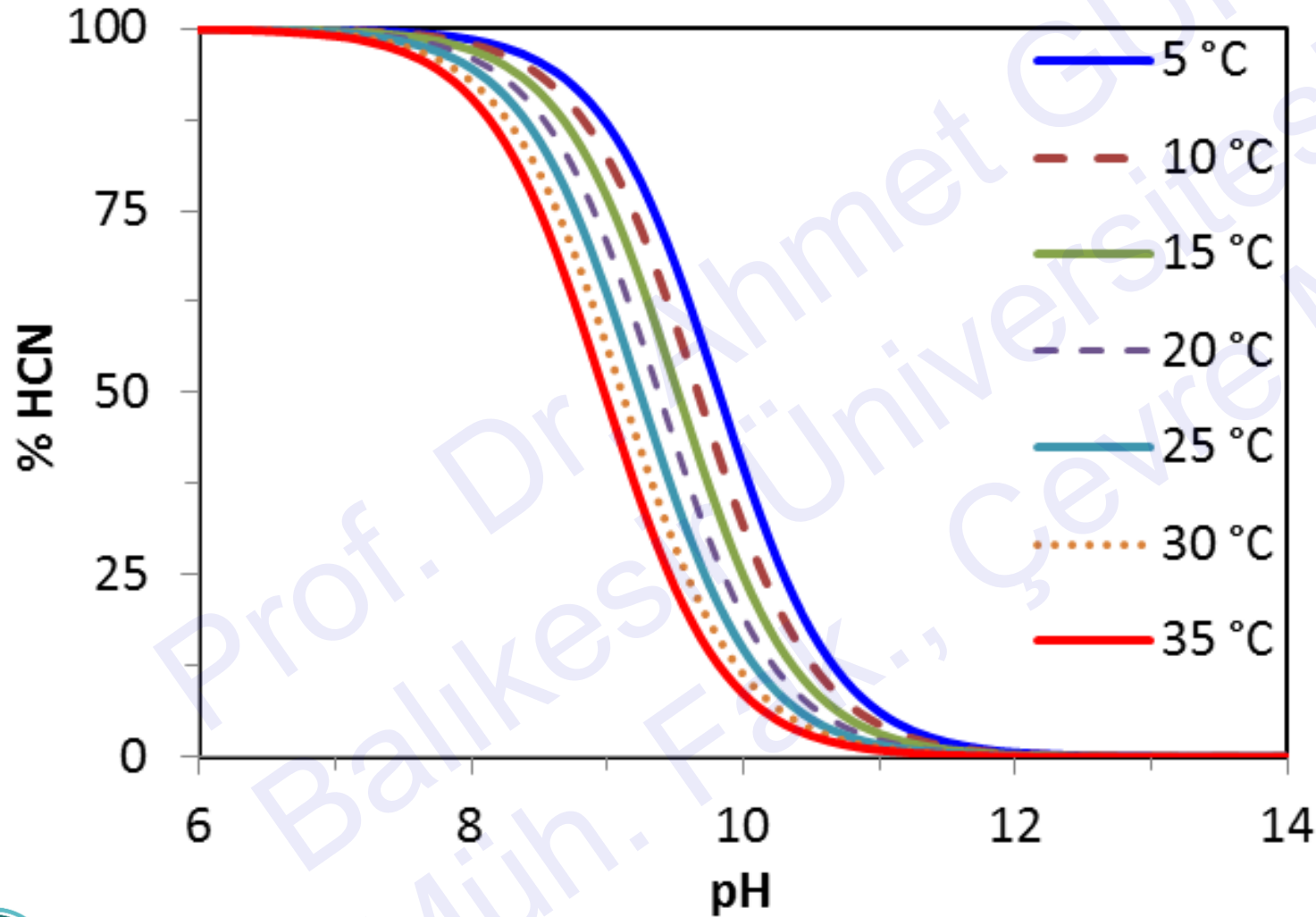


ÖZETLE:

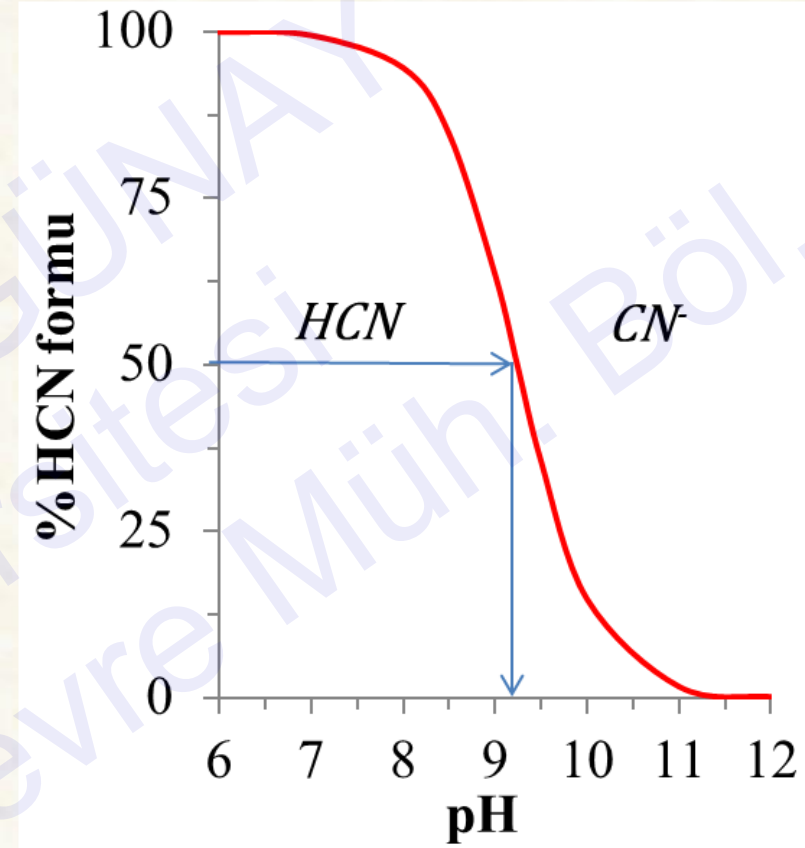
Çözeltideki HCN kons, M	pH
1×10^{-4}	6,604
5×10^{-4}	6,25
0,25	4,905
1,0	4,6



T, oC	10 °C	15 °C	20 °C	25 °C	30 °C	35 °C
K_T	2,153E-10	3,022E-10	4,193E-10	5,754E-10	7,815E-10	1,051E-09
$-\log K_T$	9,667	9,520	9,377	9,240	9,107	8,978



- ✓ pH < 8,3 ise siyanür uçucu özellikteki HCN formundadır. Bu yüzden, siyanürleştirme proseslerinde pH 10'un üzerinde çalışılır.
- ✓ HCN renksiz sıvı ya da gaz formundadır.
- ✓ Kaynama noktası 25,7 oC'dir.
- ✓ Reaksiyon pH'a, siyanür komplekslerinin çözünürlüğüne, buhar basıncına ve siyanür konsantrasyonuna bağlıdır.
- ✓ pH = pKa için [HCN] = [CN⁻]
- ✓ Siyanürün klor ile oksidasyonu için pH > 11 olmalıdır.



pH	HCN	CN ⁻
pH << pKa=9,24	1,00	0,00
pH = pKa=9,24	0,50	0,50
pH >> pKa=9,24	0,00	1,00



ÖRNEK: 0,05 M NaCN çözeltisinin pH'ını hesaplayınız, $K_a=6,2 \times 10^{-10}$

(Zumdahl, 2005, pPDF:292, Çözüm Chapter 7 p34).



CN⁻ zayıf bazdır. Na asidik ya bazik özellik göstermez.

Reaksiyon	CN ⁻ _(aq)	+ H ₂ O	↔	HCN ⁻ _(aq)	+ OH ⁻ _(aq)
Başlangıç (rxn öncesi) []	0,05 M	-		0	~ 0
Değişim, Δ []	-χ	-		+χ	+χ
Denge []	(0,05-χ) M	-		χ M	χ M

$$K_w = K_a \times K_b = 1 \times 10^{-14}$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1 \times 10^{-14}}{6,2 \times 10^{-10}} = 1,6 \times 10^{-5}$$

$$K_b = 1,6 \times 10^{-5} = \frac{[HCN] \times [OH^-]}{[CN^-]} = \frac{\chi^2}{0,05 - \chi} \approx \frac{\chi^2}{0,05}$$

$$\chi = [OH^-] = 8,9 \times 10^{-4} M; \quad pOH = 3,05; \quad pH = 10,95$$

Kabul doğrudur.



ÖRNEK: 1×10^{-2} M HO CN çözeltisinin pH'ı 2,77'dir. HO CN için K_a değerini hesaplayınız (Zumdahl, 2005, pPDF291, Çözüm Chapter 7 p17).

$$\text{pH}=2,77 \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-2,77} = 1,698 \times 10^{-3}$$



Reaksiyon	$\text{HO CN}_{(\text{aq})}$	\Leftrightarrow	$\text{H}^+_{(\text{aq})}$	+ $\text{OCN}^-_{(\text{aq})}$
Başlangıç (rxn öncesi) []	0,01 M	-	~ 0	0
Değişim, Δ []	- χ	-	+ χ	+ χ
Denge []	(0,01- χ) M	-	χ M	χ M

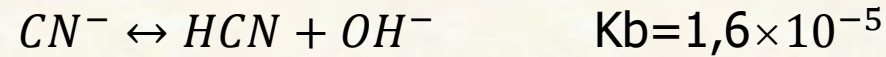
$$\chi = [\text{H}^+] = [\text{OCN}^-] = 1,698 \times 10^{-3} \text{ M}; [\text{HO CN}] = 0,01 - \chi = 0,01 - 0,001698 = 0,008302 \text{ M}$$

$$K_a = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{OCN}^-]}{[\text{HO CN}]} = \frac{1,698 \times 10^{-3} \times 1,698 \times 10^{-3}}{8,302 \times 10^{-3}} = 3,473 \times 10^{-4}$$

$$\text{p}K_a = 3,459$$

ÖRNEK: NH_4CN çözeltisinin pH'nı yorumlayınız, tahmin ediniz (Zumdahl, 2005, p260, pdf 279).

ÇÖZÜM: NH_4CN suda tam olarak çözünür ve çözelti NH_4^+ ve CN^- içerir.



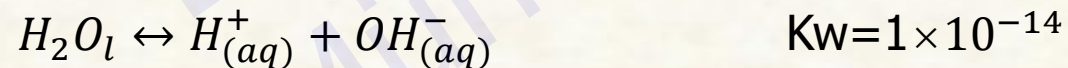
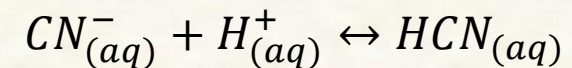
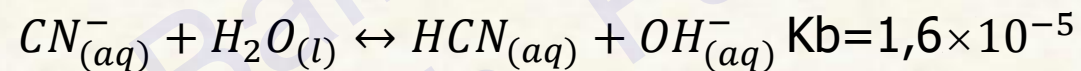
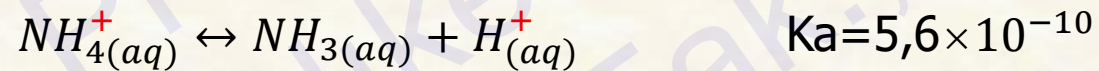
Siyanürün K_b değeri amonyumun K_a değerinden çok aşırı büyük olduğundan, bu çözelti bazik olacaktır.

ÖRNEK: 0,1 M NH_4CN çözeltisinin pH'nı hesaplayınız (Zumdahl, 2005, p280).

ÇÖZÜM:

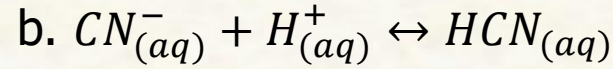
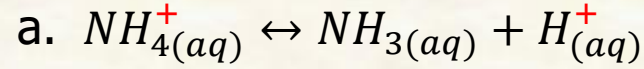
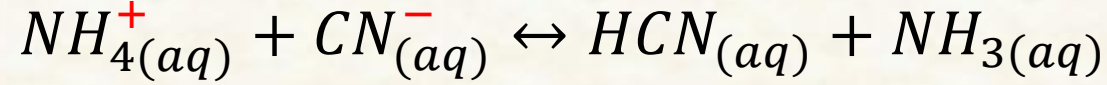
1. Çözeltideki bileşenler; NH_4^+ , CN^- ve H_2O olacaktır.

2. Reaksiyonlar;



ÖRNEK: 0,1 M NH_4CN çözeltisinin pH'nı hesaplayınız (Zumdahl, 2005, p280) (Devamı-2).

3. NH_4^+ asit ve CN^- baz olduğundan aşağıdaki reaksiyonu da dikkate almak gerekir.



4. Yukarıdaki reaksiyonun denge sabiti; $K = \frac{[NH_3][HCN]}{[NH_4^+][CN^-]} = \frac{[H^+][NH_3]}{[NH_4^+]} \times \frac{[HCN]}{[H^+][CN^-]}$

$$K = K_{a,NH_4^+} \times \frac{1}{K_{a,HCN}} = \frac{5,6 \times 10^{-10}}{6,2 \times 10^{-10}} = 0,90$$

5. Başlangıç ve denge durumundaki konsantrasyonlar;

Başlangıç konsantrasyonu, M	Denge konsantrasyonu, M
$[NH_4^+]_0 = 0,100$	$[NH_4^+] = 0,100 - \chi$
$[CN^-]_0 = 0,100$	$[CN^-] = 0,100 - \chi$
$[NH_3]_0 = 0$	$[NH_3] = \chi$
$[HCN]_0 = 0$	$[HCN] = \chi$



6. Denge eşitliği;

$$K = 0,90 = \frac{\chi^2}{(0,1 - \chi)^2}$$

Her iki tarafın karekökü;

$$0,95 = \frac{\chi}{0,1 - \chi}$$

$$\chi = 4,9 \times 10^{-2} M = [NH_3] = [HCN]$$

7. pH hesabı;

$$K_a = 6,2 \times 10^{-10} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$[CN^-] = 0,100 - \chi = 0,100 - 0,049 = 0,051 \text{ M}$$

$$[HCN] = \chi = 4,9 \times 10^{-2} M$$

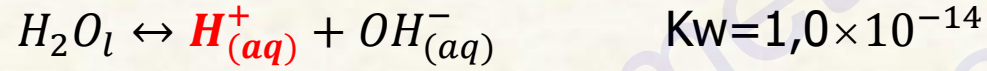
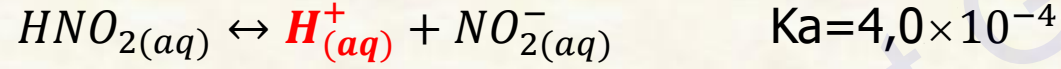
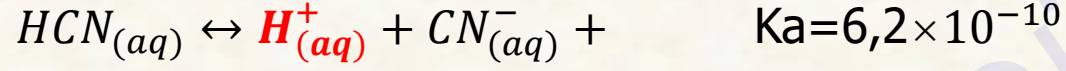
$$[H^+] = 5,96 \times 10^{-10}$$

$$\text{pH} = 9,22$$

Çözelti baziktir. Ancak bu pH değerinde bile toplam siyanürün neredeyse yarısına yakını (%40 mertebesinde) uçucu özellikteki hidrosiyanik asit (HCN) formundadır. Siyanürün solunum yoluyla alındığında öldürücü etkisi göz önüne alındığında, siyanürün uçmaması için pH'ın 10,5'dan fazla olması gerekir.



ÖRNEK: 1 M HCN ve 5 M HNO₂ içeren çözeltinin pH değerini ve çözeltideki CN⁻ iyonu konsantrasyonunu hesaplayınız (Zumdahl, 2005, p257).



ÇÖZÜM:

- 1. Çözeltideki bileşenler;** HCN ve HNO₂, H₂O olacaktır. HCN ve HNO₂ zayıf asitlerdir. Bu yüzden tam iyonlaşmazlar.
- 2. Bu üç bileşen de H⁺ iyonu üretecektir.** Bu üç karışım [H⁺] açısından oldukça komplike olabilir. Ancak, problem basitleştirilebilir. HNO₂ zayıf asit olmasına rağmen H⁺ iyonu üretimi açısından iyonlaşma sabitleri göz önüne alındığından diğer iki bileşene göre çok kuvvetlidir. Bu yüzden, çözeltideki [H⁺] konsantrasyonunu belirlemede HNO₂'in tek başına belirleyici olduğu kabul edilebilir.

3. Başlangıç ve denge durumunda bileşenlerin konsantrasyonlarının hesabı;

Reaksiyon	$HNO_{2(aq)}$	\leftrightarrow	H^+	+	$NO_2^-(aq)$
Başlangıç (rxn öncesi) []	5 M		0		0
Değişim, Δ []	- χ		+ χ		+ χ
Denge []	(5- χ) M		χ M		χ M

$$K_a = 4,0 \times 10^{-4} = \frac{x \times x}{5,00 - x} = \frac{x^2}{5,00 - x}$$

Kabul: $\chi \ll 5$ M olduğundan; $5 - \chi \approx 5$

$$x = 4,5 \times 10^{-2}$$

4. Kontrol;

Yapılan kabulün doğru olup olmadığını kontrol etmek için nitrik asitin iyonlaşma yüzdesinin %5'in altında olup olmadığı kontrol edilir (kabulden kaynaklanan hata % 5'ten küçük olmalıdır).

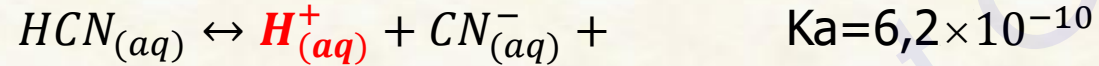
$$\frac{x}{[HNO_2]} \times \%100 = \frac{4,5 \times 10^{-2}}{5,00} \times \%100 = \%0,90 < \%5$$



5. pH

$[H^+] = \chi = 4,5 \times 10^{-2}$ ve **pH=1,35**.

6. Bu pH değerindeki $[CN^-]$ konsantrasyonu;



pH=1,35 için bu reaksiyon denge durumunda sola doğru gerçekleşmiştir ve $[H^+]$ konsantrasyonu pH değişimine önemli bir katkı sağlamaz. Siyanürün tek kaynağı HCN'dir.

$$6,2 \times 10^{-10} = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} = \frac{4,5 \times 10^{-2} \times [CN^-]}{1,0} \rightarrow [CN^-] = \frac{6,2 \times 10^{-10} \times 1,00}{4,5 \times 10^{-2}}$$

$$[CN^-] = 1,4 \times 10^{-8} \text{ M}$$

Hidrosiyanik asitin pH=1,35'te iyonlaşma oranı $1,4 \times 10^{-8} / 1,00 = 1,4 \times 10^{-8}$ oldukça düşük seviyededir. Çözeltide tek tür siyanür mevcuttur ve HCN formundadır.

Çözeltideki $[H^+]$ kaynağı HNO_2 'tir.



ÖRNEK: 50 ml 0,1 M HCN çözeltisinin 0,1 M NaOH ile titrasyonu (Zumdahl, 2005, p323).

ÇÖZÜM:

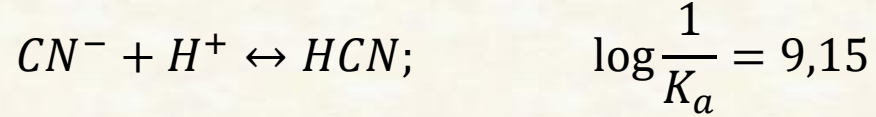
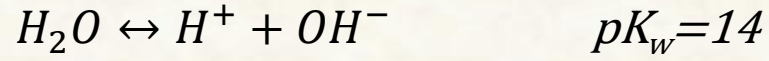
- 1. Çözeltideki bileşenler;** HCN ve HNO_2 , H_2O olacaktır. HCN ve HNO_2 zayıf asitlerdir. Bu yüzden tam iyonlaşmazlar.
- 2. Bu üç bileşen de H^+ iyonu üretecektir.** Bu üç karışım $[H^+]$ açısından oldukça komplike olabilir. Ancak, problem basitleştirilebilir. HNO_2 zayıf asit olmasına rağmen H^+ iyonu üretimi açısından iyonlaşma sabitleri göz önüne alındığından diğer iki bileşene göre çok kuvvetlidir. Bu yüzden, çözeltideki $[H^+]$ konsantrasyonunu belirlemede HNO_2 'in tek başına belirleyici olduğu kabul edilebilir.



Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



ÖRNEK: $AgCN_{(s)}$ 'ün distile sudaki çözünürlüğünü atmosfere kapalı (uçucu HCN'in kapalı ortamda uçamadığı) bir sistem için hesaplayınız, iyonik güç etkilerini ve Ag^+ komplekslerini ihmal ediniz (Water Chemistry p273).



ÇÖZÜM: Bilinmeyen parametreler;

- 1) Katı formdaki $AgCN_{(s)}$ 'ün çözünürlüğü= S ,
- 2) $[Ag^+]$,
- 3) $[HCN]$,
- 4) $[CN^-]$,
- 5) $[H^+]$,
- 6) $[OH^-]$

Toplamda altı adet bilinmeyen parametre mevcut. Bu bilinmeyen parametreleri hesaplamak için altı adet bağımsız eşitlik (denklem) gerekir.



DEVAMI

Denklemeler;

1. Ag için kütle dengesi;

$$S = [Ag^+] = C_{T,Ag}$$

2. CN⁻ için kütle dengesi;

$$[HCN] = [CN^-] = C_{T,CN}$$

3. Su için denge sabiti;

$$K_w = 10^{-14} = [H^+] [OH^-]$$

4. Elektronötralite eşitliği;

$$[H^+] + [Ag^+] = [CN^-] + [OH^-]$$

Bu eşitlikleri çözmek için en ideal yöntem, elektronötralite eşitliğindeki bileşenleri yerlerine koyarak denklemi tek bilinmeyene indirgemektir. Bu bilinmeyeni [H⁺] kabul edip, deneme yanılma yöntemiyle [H⁺] konsantrasyonu hesaplanabilir.

$$5. \alpha_1 = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$$

ve

$$6. [CN^-] = \alpha_1 S$$



DEVAMI:

$$\text{Ayrıca; } [\text{OH}^-] = \frac{K_W}{[\text{H}^+]}$$

$$K_{so} = [\text{Ag}^+] [\text{CN}^-]$$

$$K_{so} = (S) (\alpha_1 S) = \alpha_1 S^2$$

$$S = \left(\frac{K_{so}}{\alpha_1} \right)^{1/2}$$

$[\text{H}^+] + [\text{Ag}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$ eşitliğinde yerlerine koyarak;

$$\mathbf{[\text{H}^+] + S = \alpha_1 S + \frac{K_W}{[\text{H}^+]}}$$
 eşitliği elde edilir.

Yeniden düzenlenirse;

$$\mathbf{[\text{H}^+] + \left(\frac{K_{so}}{\alpha_1} \right)^{1/2} - \alpha_1 \left(\frac{K_{so}}{\alpha_1} \right)^{1/2} - \frac{K_W}{[\text{H}^+]} = 0}$$

denklemi elde edilir.

Bu denklem farklı pH değerleri için deneme-yanılma yöntemiyle çözülebilir.

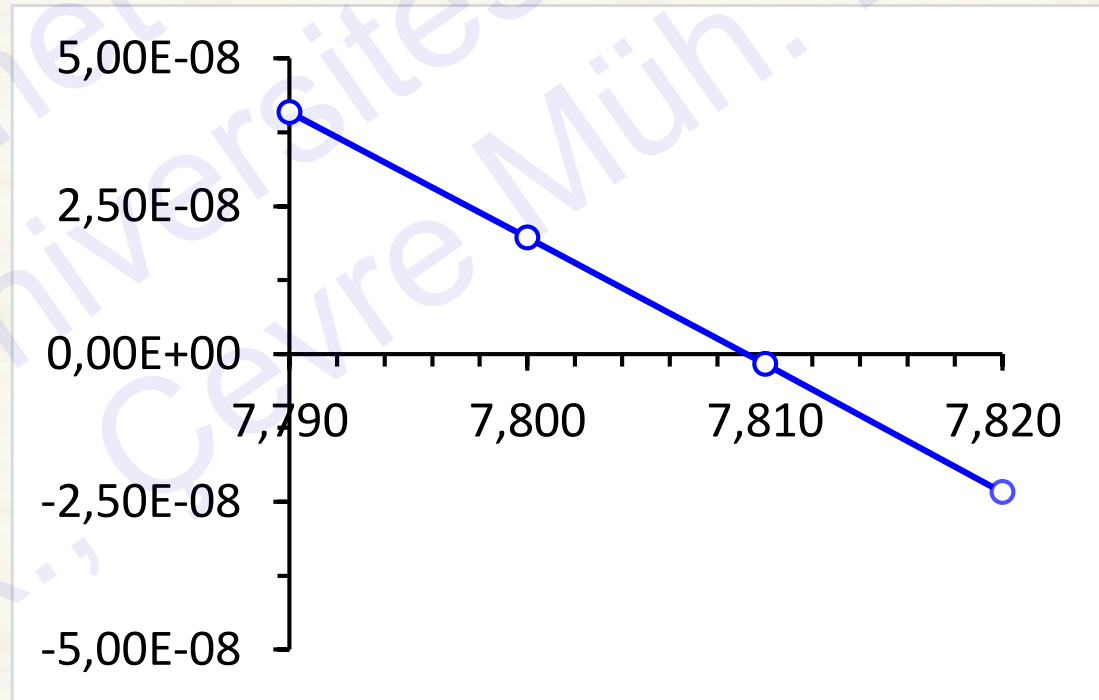


DEVAMI:

pH 7,79 ve pH 8,82 aralığı için denklem sonucu negatif ve pozitif değerler alır. Bu durumda çözüm pH=7,81'dir.

$$[H^+] + \left(\frac{K_{so}}{\alpha_1} \right)^{1/2} + \alpha_1 \left(\frac{K_{so}}{\alpha_1} \right)^{1/2} - \frac{K_w}{[H^+]} = 0$$

pH	α_1	Denklem
7,75	0,0382865	1,23469E-07
7,76	0,0391434	1,03158E-07
7,77	0,04001868	8,26389E-08
7,78	0,0409127	6,19024E-08
7,79	0,04182582	4,09403E-08
7,8	0,04275841	1,97442E-08
7,81	0,04371085	-1,69457E-09
7,82	0,04468351	-2,33849E-08
7,83	0,04567678	-4,53358E-08
7,84	0,04669105	-6,75566E-08
7,85	0,04772672	-9,00564E-08



MS EXCEL çözücü ile bu denklem deneme-yanılma yöntemiyle de çözülebilir.

pH=7,8092

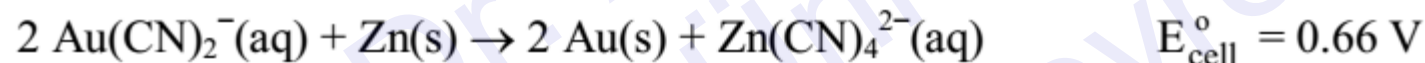
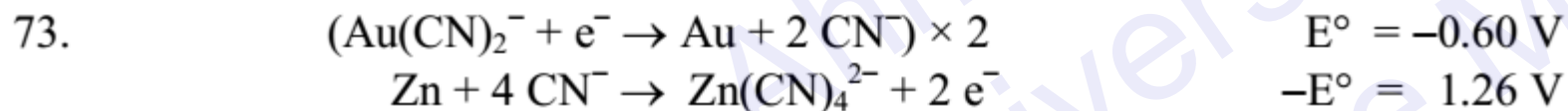
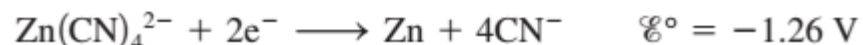
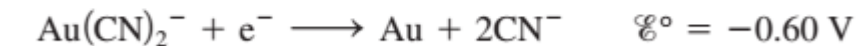


12B_Zumdahl Chemistry 9th Ed, p 1019, Solutions Manual, Zumdahl 799

73. Use standard reduction potentials to calculate \mathcal{E}° , ΔG° , and K (at 298 K) for the reaction that is used in production of gold:



The relevant half-reactions are



$$\Delta G^\circ = -nFE_{\text{cell}}^\circ = -(2 \text{ mol e}^-)(96,485 \text{ C/mol e}^-)(0.66 \text{ J/C}) = -1.3 \times 10^5 \text{ J} = -130 \text{ kJ}$$

$$E^\circ = \frac{0.0591}{n} \log K, \quad \log K = \frac{nE^\circ}{0.0591} = \frac{2(0.66)}{0.0591} = 22.34, \quad K = 10^{22.34} = 2.2 \times 10^{22}$$

Note: We carried extra significant figures to determine K .

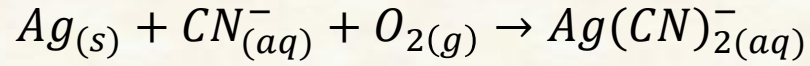
52. Why are CN^- and CO toxic to humans?

20. CN^- and CO form much stronger complexes with Fe^{2+} than O_2 . Thus O_2 cannot be transported by hemoglobin in the presence of CN^- or CO because the binding sites prefer the toxic CN^- and CO ligands.

Our understanding of the biological role of iron also enables us to explain the toxicities of substances such as carbon monoxide and the cyanide ion. Both CO and CN^- are very good ligands toward iron and so can interfere with the normal workings of the iron complexes in the body. For example, carbon monoxide has about 200 times the affinity for the Fe^{2+} in hemoglobin as oxygen does. The resulting stable complex, **carboxyhemoglobin**, prevents the normal uptake of O_2 , thus depriving the body of needed oxygen. Asphyxiation can result if enough carbon monoxide is present in the air. The mechanism for the toxicity of the cyanide ion is somewhat different. Cyanide coordinates strongly to cytochrome oxidase, an iron-containing cytochrome enzyme that catalyzes the oxidation–reduction reactions of certain cytochromes. The coordinated cyanide thus prevents the electron transfer process, causing rapid death. Because of its behavior, cyanide is called a *respiratory inhibitor*.



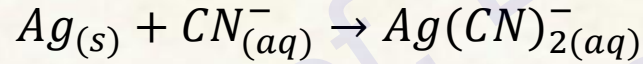
ÖRNEK: Gümüş doğada bazen büyük külçeler halinde de bulunabilir; daha sıklıkla diğer metallerle ve cevherleriyle karışık halde de bulunabilir. Gümüş ekstraksiyonu için çoğunlukla siyanür kullanılır. Raksiyon; (Zumdahl, 2005, p147).



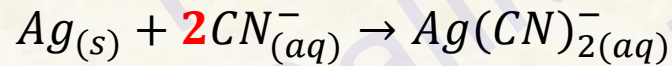
Şeklindedir. Reaksiyonu denkleştiriniz.

ÇÖZÜM:

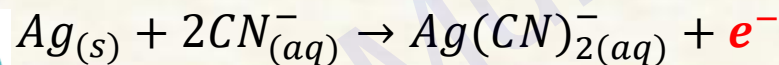
- 1. H^+ iyonu mevcutmuş gibi kimyasal reaksiyon denkleştirilir.**
- 2. Oksidasyon yarı reaksiyonu denkleştirilir.**



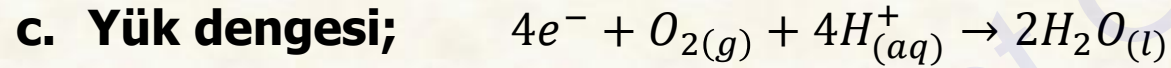
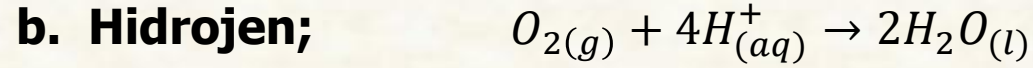
- 3. Karbon ve azot denkleştirilir.**



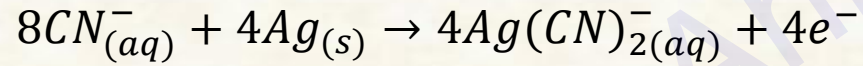
- 4. Yük dengesi gerçekleştirilir.**



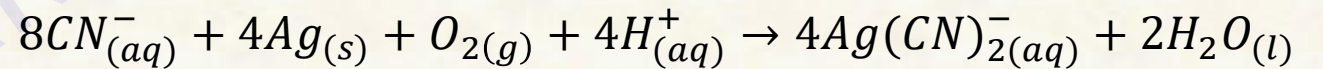
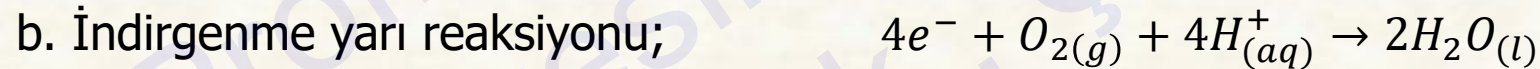
5. İndirgenme yarı reaksiyonlarının dengelenmesi;



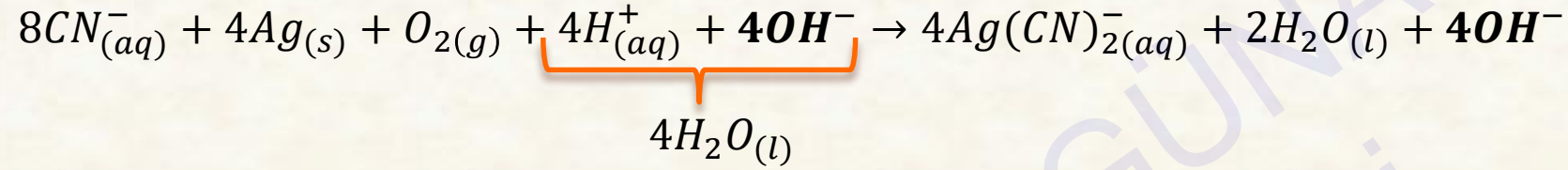
6. Dengelenmiş yarı oksidasyon reaksiyonu 4 ile çarpılır;



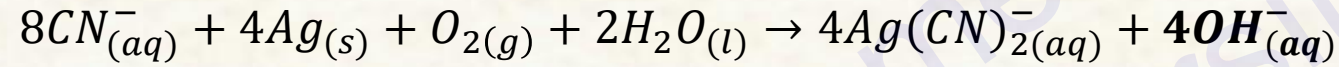
7. Yarı reaksiyonlar toplanır;



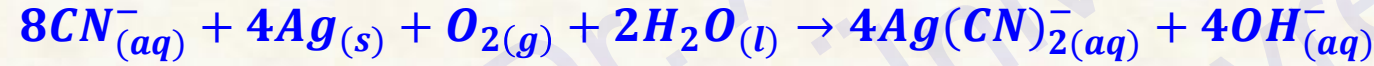
8. Dengelenmiş reaksiyonun her iki tarafına da OH^- ilave edilir (4OH^- ilave edilir);



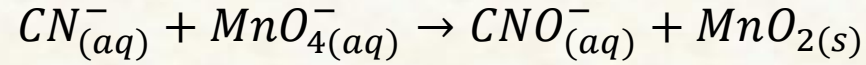
9. Su molekülleri olabildiğince elimine edilir;



10. Element ve yük dengesi kontrol edilir;

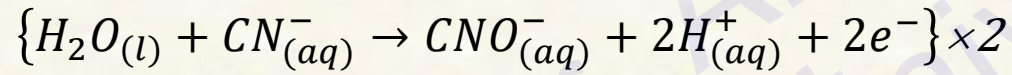
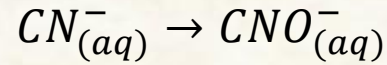


ÖRNEK: Aşağıdaki siyanür oksidasyonuna ilişkin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonunu denkleştiriniz (Zumdahl, 2005, p154, 25).

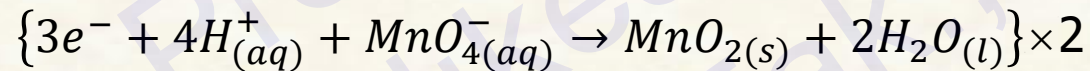
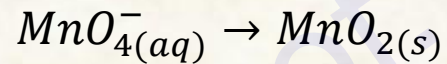


ÇÖZÜM:

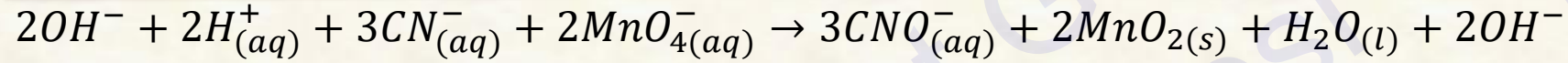
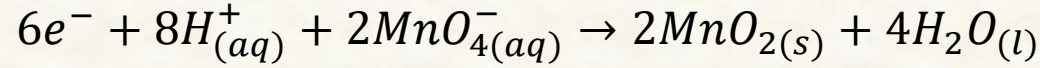
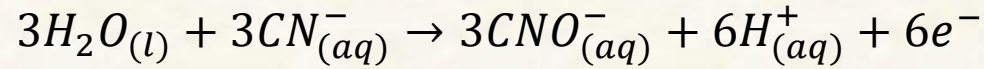
1. CN dengesi;



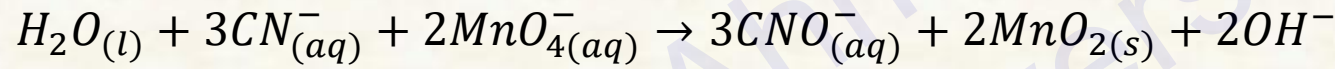
2. Mn dengesi;



3. Elektron dengesi;



4. Elektron dengesi;



Farklı bir yöntem;

-2 e- vermiştir.

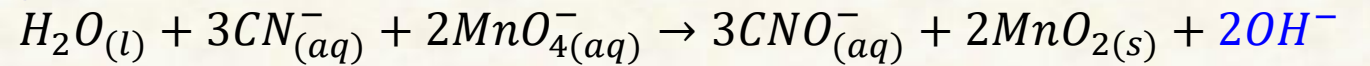
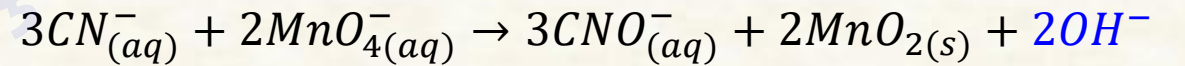
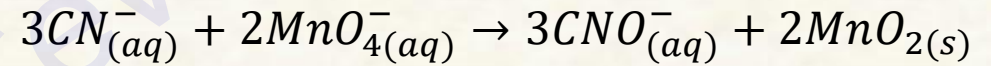
C: +2 → +4 yükseltgenmiştir



+7 → +4;

+3 e- almıştır

(indirgenmiştir)



ÖRNEK:

Aşağıdaki reaksiyonu denkleştiriniz.



ÇÖZÜM:

Tiyosiyanattaki bileşenlerin değerlikleri, sırasıyla -2, +4 ve -2'dir. Sülfattaki kükürt +6 değerliklidir.

Kükürt 8 e⁻ alarak oksitlenmiştir.

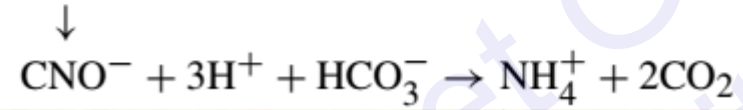
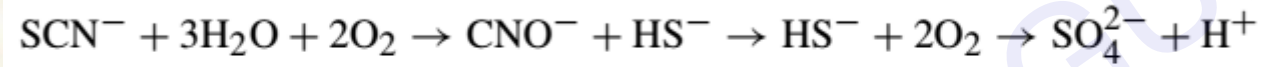
Oksijen toplam 8 e vererek indirgenmelidir ve 4 adet oksijen atomu (ya da 2 adet oksijen molekülü) 0'dan -2 değerliğe indirgenir.



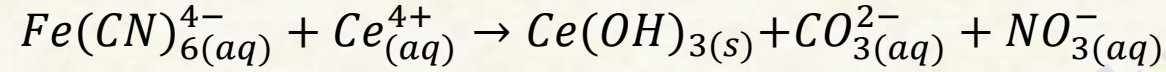
Hidrojen dengesi;



Cyanate pathway (cyanase)

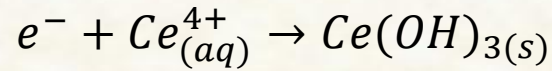
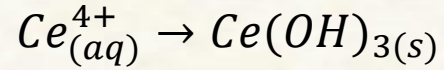


ÖRNEK: Aşağıdaki reaksiyonu yarı reaksiyon metoduna göre denkleştiriniz (Zumdahl, 2005, p154, 23).

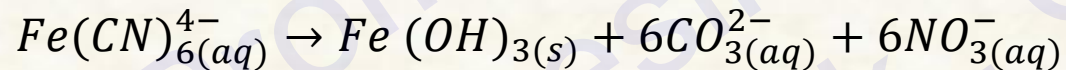
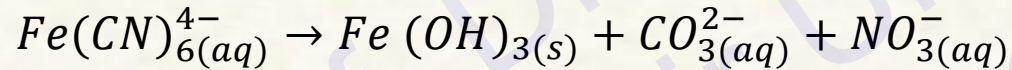


ÇÖZÜM:

1. Ce dengesi;



2. Fe dengesi;



Seryum, periyodik cetvelde nadir toprak elementleri (lantanidler) grubunda bulunan ve Ce sembolüyle gösterilen metalik bir elementtir.

Seryum -4 bileşiklerinin çoğu sarı ilâ kırmızı renktedir. Seryumu diğer nâdir toprak metallere ayırmak için seryum (4+) değerlikli hâle yükseltgenir. Çünkü seryum (3+) değerlikli haldeyken, diğer aynı grubun metallere zor ayrılır. Seryum +4 tuzları pH= 2,7 de çökerken, diğer 3+ değerlikli metallere tuzları pH= 6,3-8,2 arasında çöker

Simge: Ce

CAS numarası: 7440-45-1

Elektron konfigürasyonu: Xe 4f1 5d1 6s2

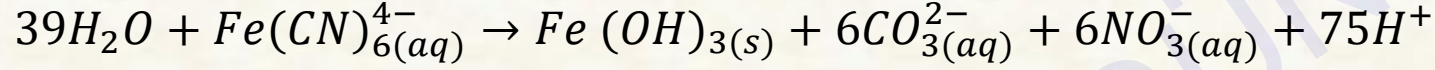
Erime noktası: 795 °C

Atom numarası: 58

Atom kütlesi: 140,116 ± 0,001 u



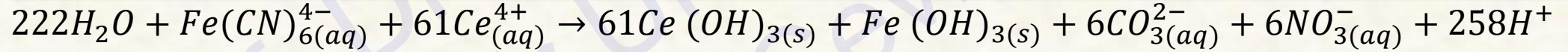
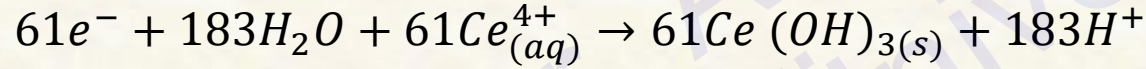
3. Oksijen ve hidrojen dengesi (denklemin sol tarafında 39 O atomu mevcut ve H⁺ dengesi için sol tarafa 75 H⁺ ilave edilir); .



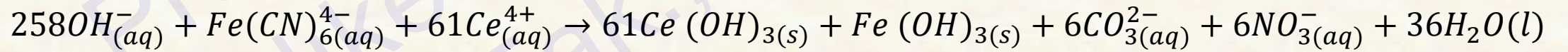
Net yük=4-

Net yük=57+

4. Ürün tarafına 61e⁻ ilave edilir;



5. Her iki tarafa 258 OH⁻ ilave ederek;

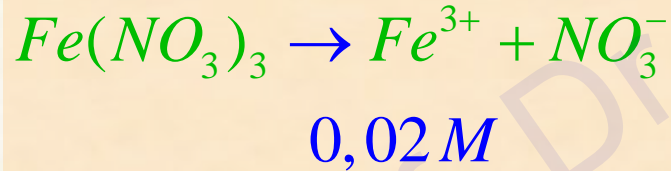


ÖRNEK:

$Fe^{3+} + SCN^-_{(aq)} \leftrightarrow FeSCN^{2+}_{(aq)}$ reaksiyonunun belirli bir sıcaklıktaki denge sabiti, $K=1,1 \times 10^3$ 'tür. **0,1 M, 1,0 L KSCN** çözeltisine **0,02 mol $Fe(NO_3)_3$** ilave edilirse denge durumundaki **Fe^{3+} , SCN^- ve $FeSCN^{2+}$** konsantrasyonlarını hesaplayınız (hacim artışı ihmal edilecektir) (Zumdahl, 2005, p241, ch6-11).

ÇÖZÜM: **KSCN** ve **$Fe(NO_3)_3$** tuzları suda tam olarak çözünür.

Çözünme reaksiyonları;



Denge reaksiyonu;



Reaksiyon	Fe³⁺_(aq)	+	SCN⁻_(aq)	↔	FeSCN²⁺	AÇIKLAMA
Başlangıç (r×n öncesi) []	0,02 M		0,10 M		0	<ul style="list-style-type: none"> ■ K değeri büyüktür ve ürünler domine eder. ■ Fe³⁺'ün tamamı reaksiyona girmez. ■ Henüz reaksiyon gerçekleşmemiştir.
Reaksiyondan sonra değişim []	-0,02		-0,02		+0,02	
Reaksiyondan sonra []	0		0,08		0,02	
Değişim, Δ []	-χ M		-χ M		+χ M	Denge oluşması için χ mol FeSCN²⁺ oluşur.
Denge []	χ M		(0,08+χ) M		(0,02-χ) M	

$$K = 1,1 \times 10^3 = \frac{[FeSCN^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^{-}]} = \frac{(0,02 - \chi)}{\chi(0,08)} = 1,1 \times 10^3 \Rightarrow \chi = 2,27 \times 10^{-4} M$$

(χ değeri 0,02'nin %1'i kadardır ve %5 kuralına göre kabul doğrudur)

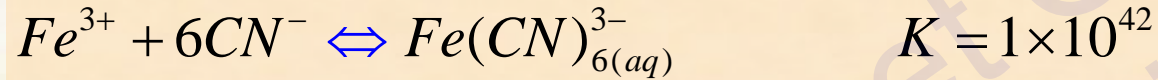
$$\chi = [Fe^{3+}] = 2,27 \times 10^{-4} M; \quad [SCN^{-}] = 0,08 + 2,27 \times 10^{-4} \cong 0,08 M$$

$$[FeSCN^{2+}] = 0,02 - 2,27 \times 10^{-4} = 0,02 M$$

ÖRNEK:

0,6 L 2,0 M NaCN çözeltisine 0,09 mol $K_3[Fe(CN)_6]$ ilave edilmektedir. Çözelti hacminin değişmediğini kabul ederek $Fe(CN)_6^{3-}$ ve Fe^{3+} konsantrasyonunu hesaplayınız. $Fe(CN)_6^{3-}$ için denge sabiti $K=1 \times 10^{42}$ (Zumdahl, 2005, p342pdf 362, Çözüm Chapter 8 p62).

ÇÖZÜM; Çözünme reaksiyonları



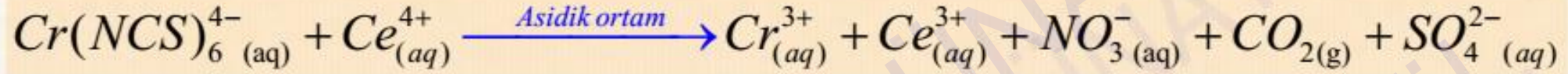
Reaksiyon	$Fe^{3+}_{(aq)}$	+	$6CN^{-}_{(aq)}$	\leftrightarrow	$Fe(CN)_6^{3+}$
Başlangıç (rxn öncesi) []	0		2,0 M		0,09/0,6 l=0,15 M
Değişim, Δ []	χ M		6 χ M		- χ M
Denge []	χ M		(2+χ) M		(0,15-χ) M

$$K = 1 \times 10^{42} = \frac{[Fe(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{3+}][CN^{-}]^6} = \frac{0,15 - \chi}{\chi(2 + 6\chi)} \cong \frac{0,15}{\chi(2,0)^6}$$

$$\chi = [Fe^{3+}] = 2 \times 10^{-45}; \quad [Fe(CN)_6^{3-}] = 0,15 - \chi = 0,15 M$$

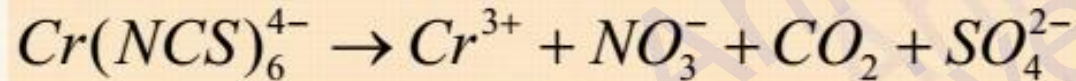
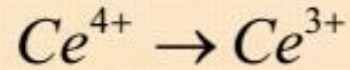


ÖRNEK: Aşağıdaki oksidasyon-redüksiyon reaksiyonunu denkleştiriniz (Zumdahl, 2005, p154, Çözüm ch4p24).



ÇÖZÜM: NCS: (izosiyanat)

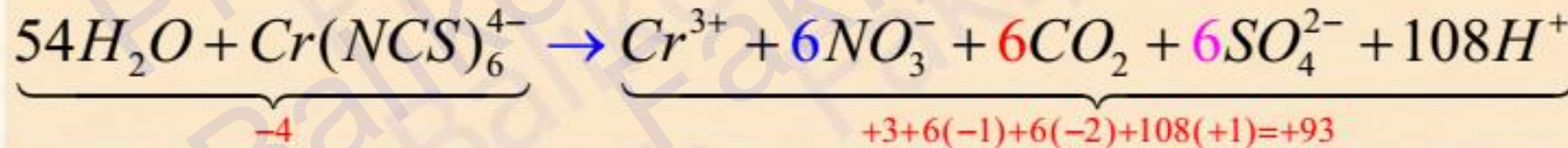
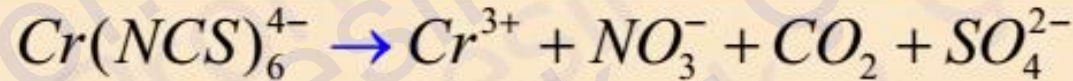
1. Yarı reaksiyonlar:



Yarı reaksiyonlarda bileşenlerin fiziksel durumlarını belirtmeye niçin gerek duyulmaz? Gaz (*g*), liquid (*l*), buhar (*v*), çözelti (su ortamında, *aq*)

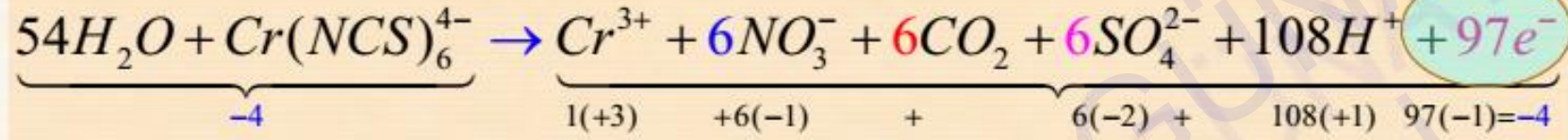
2. Yarı reaksiyonların denkleştirilmesi:

a) $Cr(NCS)_6^{4-} \rightarrow Cr^{3+} + NO_3^- + CO_2 + SO_4^{2-}$ Yarı reaksiyonu;



ÇÖZÜM (devamı):

Yük nötralizasyonu için reaksiyonun ürün tarafına 97 adet e^- ilave edilmelidir.

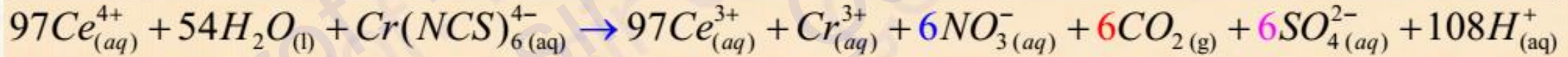
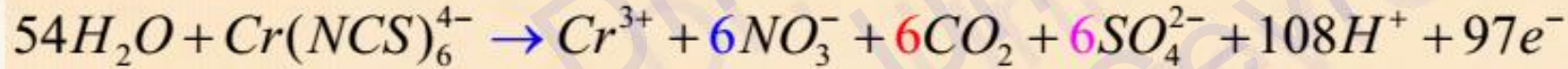
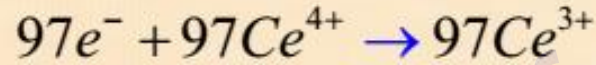


Bu yarı reaksiyonun yük nötralizasyonu ve bileşen dengesi sağlanmıştır.

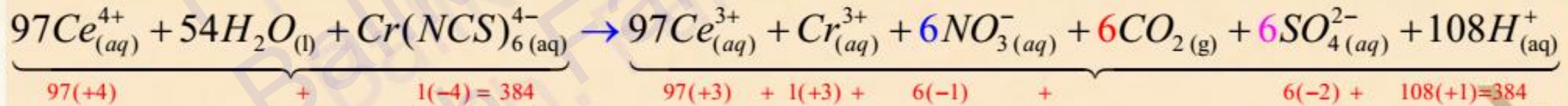
b) $e^- + Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ Yarı reaksiyonu;



3. Yarı reaksiyonların toplamı:



4. Kontrol:

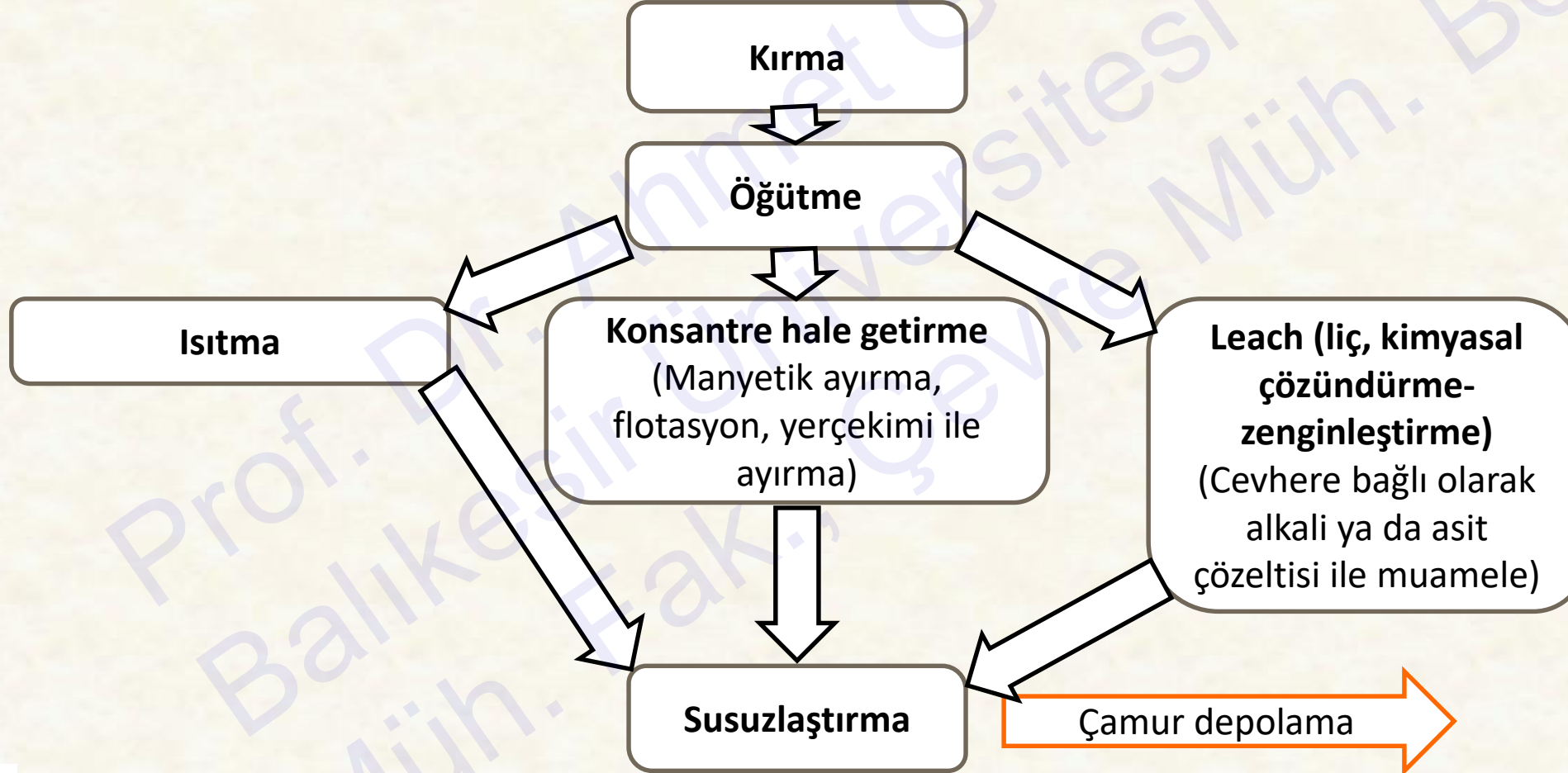


SİYANÜR GİDERME

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.

Madencilik atıkları, işlenen cevherin bileşimine ve işleme prosesine göre değişir.

Madencilik atıkları ele alınırken; arıtılması gereken bileşenler, arıtma standardı ve deşarj limitleri, çamur havuzlarının inşaatı ve işletilmeleri, çevreye etkileri, **maliyet-stabilite-çevresel performans optimizasyonu**, materyaller küçüldükçe artan hacimleri, işletme ekonomisi gibi hususlar göz önünde bulundurulur.







Fotograf: Altın madenciliği amuru



Siyanür Giderme Prosesleri

Siyanür giderme, ya siyanürü geri kazanma ya da siyanürü giderme (oksitleme) mekanizmalarına dayanır.

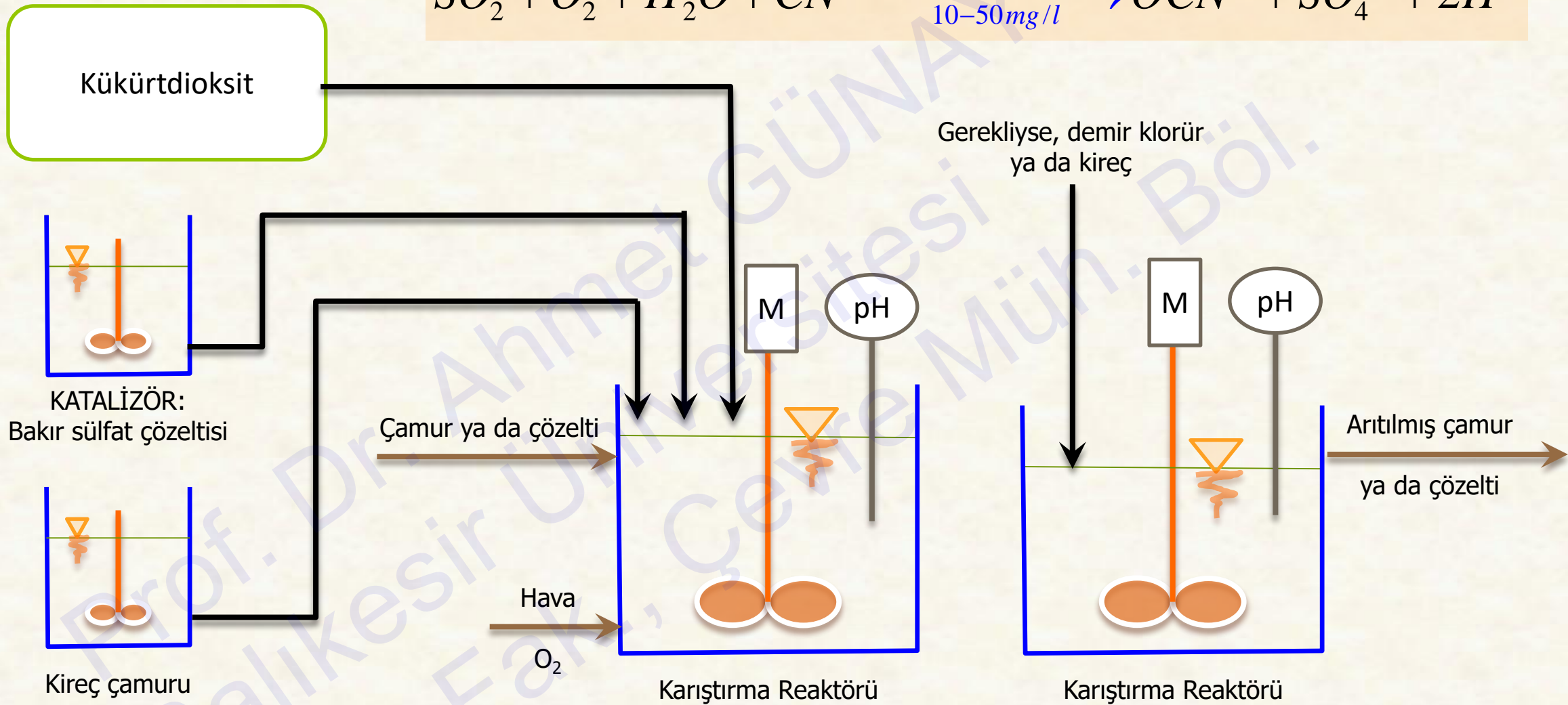
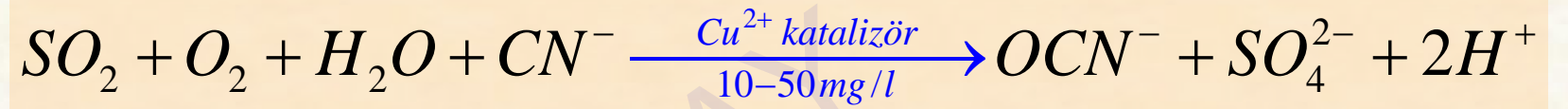
Siyanür giderme, kimyasal ya da biyolojik yollarla siyanürün daha az toksik olan siyanata oksitlenmesiyle gerçekleştirilebilir.

Geri kazanma proseslerinde çamurdaki ya da çözeltideki siyanür geri kazanılıp yeniden kullanılır.

Siyanür giderme prosesleri;

- INCO SO₂ ve hava prosesi
- Bakırın katalizör olarak kullanıldığı H₂O₂ prosesi
- Caro asit prosesi
- Alkali klorlama prosesi
- Demir-siyanür çökeltmesi
- Aktif karbon ile giderme





Şekil INCO SO₂ ve hava prosesi

Tablo: INCO SO₂ ve hava prosesi siyanür giderme performansı

Parametre	ÇÖZELTİ		ÇAMUR	
	Ham, mg/l	Aritılmış, mg/l	Ham, mg/l	Aritılmış, mg/l
Toplam Siyanür	450	0,1-0,2	115	0,1-1,0
Bakır	35	1-10	17	0,2-2,0
Demir	1,5	<0,5	0,7	0,02-0,3
Çinko	66	0,5-2,0	18	<0,01

<https://www.slideshare.net/utkarshsethia/report-on-cyanide-removal-from-industrial-waste-water-70190986>



Tablo: INCO SO₂ ve hava prosesi siyanür giderme performansı

Reagent	Aritma sonunda kalan toplam siyanür, mg/l	Aritma verimi, %
<ul style="list-style-type: none">Demir siyanür, 100 mg/l+300 mg (NH₄)₂S₂O₃+80 mg CuSO₄•5H₂O	6,63	93,67
<ul style="list-style-type: none">✓ Demir siyanür, 100 mg/l✓ +300 mg (NH₄)₂S₂O₃✓ +160 mg FeSO₄•7H₂O✓ +80 mg CuSO₄•5H₂O	2,62	97,38
<ul style="list-style-type: none">Demir siyanür, 100 mg/l+300 mg Na₂S₂O₃+80 mg CuSO₄•5H₂O	6,41	93,51
<ul style="list-style-type: none">✓ Demir siyanür, 100 mg/l✓ +300 mg Na₂S₂O₃✓ +160 mg FeSO₄•7H₂O✓ +80 mg CuSO₄•5H₂O	1,45	98,55

Aritma performansı niçin kalan konsantrasyon kavramı ile ifade edilir?

Tablo: INCO SO₂ ve hava prosesi siyanür giderme performansı

Reagent	Aritma sonunda kalan toplam siyanür, mg/l	Aritma verimi, %
▪ +300 mg (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃	170	6,54
▪ 300 mg (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ +150 mg CuSO ₄ •5H ₂ O	1,70	99,06
▪ 300 mg (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ +100 mg CuSO ₄ •5H ₂ O	12,6	93,07
▪ 300 mg Na ₂ S ₂ O ₃	175	3,8
▪ 300 mg Na ₂ S ₂ O ₃ +150 mg CuSO ₄ •5H ₂ O	3,14	98,27
▪ 300 mg Na ₂ S ₂ O ₃ +100 mg CuSO ₄ •5H ₂ O	4,64	97,45
▪ 300 mg (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ +100 mg CuSO ₄ •5H ₂ O +600 mg FeSO ₄ •7H ₂ O	0,43	99,7

Aritma performansı niçin kalan konsantrasyon kavramı ile ifade edilir?

Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.





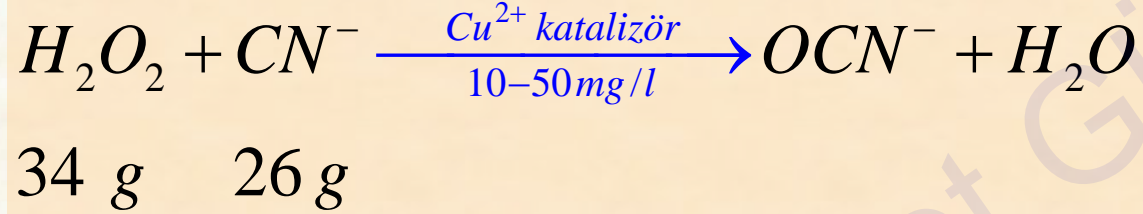
Fotograf: Altın madenciliği amuru





Bakır katalizörlü H₂O₂ prosesi

Hidrojen peroksit siyanür ile reaksiyona girerek siyanat ve su moleküllerini oluşturur.



1. Prosesin gerçekleşmesi için gerekli H₂O₂ miktarı 1,31 gH₂O₂/g CN⁻'dir, ancak, pratikte H₂O₂ uygulama dozu 2,0-8,0 g H₂O₂/g CN⁻ mertebesinde değişir.
2. Proseste kullanılan ticari H₂O₂ %50-70'lik sıvı konsantre mertebesindedir.
3. **Cu²⁺** çözülmüş formda katalizör olarak gereklidir. Reaksiyonun hızlı gerçekleşmesi için çözülmüş bakır 10-50 mg/l olacak şekilde CuSO₄•5H₂O katalizör olarak ilave edilir.
4. Kalan metal konsantrasyonları pH 9,0-9,5 aralığında olduğunda minimum olur ve optimum pH bu aralıktır.
5. Demir-siyanür konsantrasyonunun düşük seviyelere indirilmesi hedeflenirse, akabinde pH düşürülmelidir ve bakır-demir-siyanür olarak çöktürülmelidir. Ancak, bu durumda bakır, çinko ve nikel giderme verimi düşer.
6. Siyanür ile kompleks oluşturan metaller çöktürülür.
7. H₂O₂ uygulaması çamurdan ziyade çözüntülerde daha uygundur. Çamurdaki H₂O₂ tüketimi daha yüksektir.



Tablo: Bakır katalizörlü H₂O₂ proses performansı

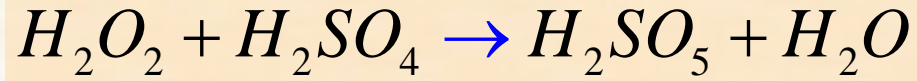
Parametre	Ham, mg/l	Arıtılmış, mg/l
Toplam siyanür	19	0,77
Zayıf asidik şartlarda çözünür siyanür	19	0,7
Bakır	20	0,4
Demir	<0,1	<0,1

<https://www.slideshare.net/utkarshsethia/report-on-cyanide-removal-from-industrial-waste-water-70190986>



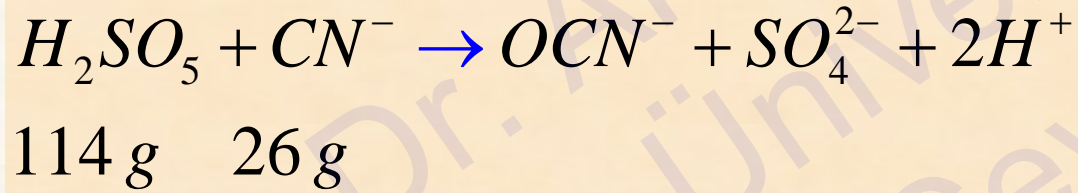
Caro asit prosesi

Peroksimonosülfürük asit Caro asiti (H_2SO_5) olarak bilinir. Bu asit, konsantre hidrojen peroksit ve sülfürik asit karışımının ekzotermik reaksiyonu ile üretilir.



Bu asit stabil olmadığından yerinde üretilmelidir ve üretildikten hemen sonra kullanılmalıdır.

Caro asitinin siyanürü oksitleme reaksiyonu;



Prosesin gerçekleşmesi için gerekli teorik H_2SO_5 miktarı 4,39 g H_2SO_5/g CN^- 'dir, ancak, pratikte H_2SO_5 uygulama dozu 5,0-15,0 g H_2SO_5/g CN^- mertebesinde değişir.

Reaksiyon sonucu üretilen asit kireç ile nötralize edilir.

Reaksiyon pH 7-10 aralığında gerçekleşir.

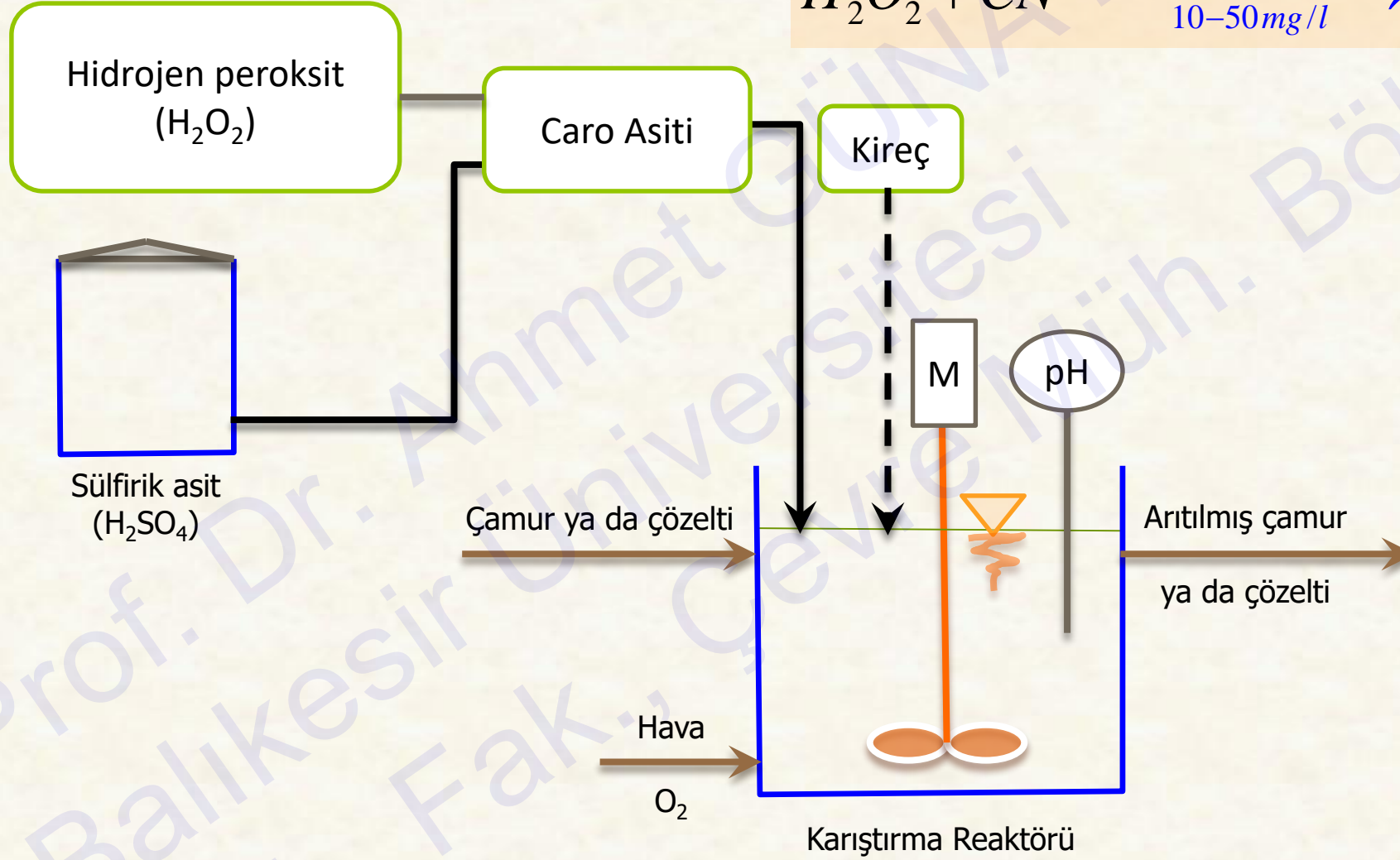
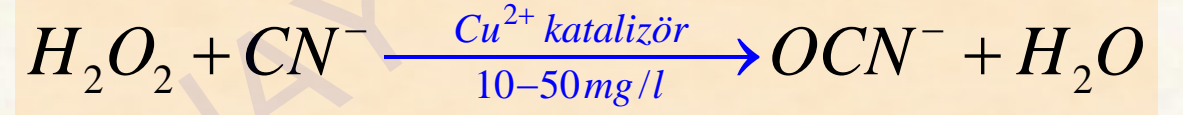


Tablo: Caro asit prosesi performansı

Test No	Ham, mg/l	Arıtılmış, mg/l
1	44,5	8,5
2	37,5	4,2
3	46,0	14,0
4	39,8	4,0
5	115,0	27,1
6	113,1	16,3
7	101,5	18,7

<https://www.slideshare.net/utkarshsethia/report-on-cyanide-removal-from-industrial-waste-water-70190986> 75



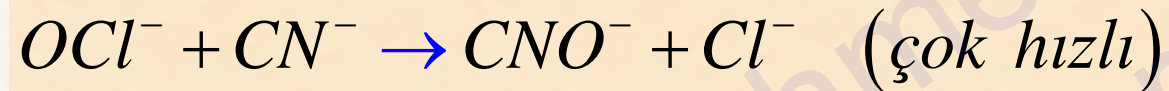
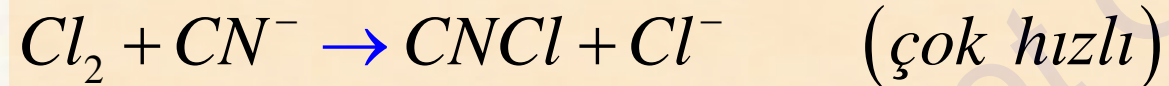


Şekil Caro asit prosesi

Alkali klorlama prosesi- Proses kimyası;

Alkali klorlama prosesi iki safhada gerçekleşir.

1. Adım-a: Klor ya da hipoklorit kullanarak serbest ve zayıf asitlerde çözünebilir siyanür siyanojen klorüre (CNCl) dönüşür.



1. Adım-b: Klorun aşırısı mevcut olduğunda CNO⁻ hidroliz olur.



2. Adım: Klorun az miktar fazlası mevcut olduğunda, siyanat katalitik reaksiyonla hidroliz olur ve NH₃ ve HCO₃⁻ açığa çıkar.

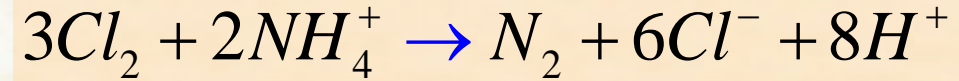


Eğer klorun yeterli düzeyde fazlası mevcut ise reaksiyon kırılma noktası klorlamasına doğru devam eder.



Alkali klorlama prosesi

Eğer klorun yeterli düzeyde fazlası mevcut ise reaksiyon kırılma noktası klorlamasına doğru devam eder.



Klorun, amonyum ve siyanür ile olan reaksiyonlarına ilave olarak tiyosiyanat (SCN^-) ile reaksiyonu klor tüketimini artırır.



Siyanürün siyanata oksidasyonu için gerekli Cl_2 miktarı $2,73 \text{ g } Cl_2/\text{g } CN^-$ 'dir, ancak, pratikte Cl_2 uygulama dozu $3,0-8,0 \text{ g } Cl_2/\text{g } CN^-$ mertebesinde değişir.

Prosesin gerçekleşmesinde irrite edici siyanojen klorürün hızla siyanata hidroliz olması için pH'ın 10,5'ten büyük olması sağlanır.



Reaksiyonlarda üretilen H^+ iyonları kireç ya da kostik (NaOH) ile nötralize edilir.

Bu proste, SO_2/O_2 ya da H_2O_2 proseslerinde katalizör olarak gereken bakıra ihtiyaç duyulmaz.

Siyanür oksidasyonu tamamlandıktan sonra metaller, M-OH olarak çökeltilir.

Bu proses öncelikli olarak çamurlarda değil, çözeltilerdeki siyanürü oksitlemek için uygulanır. Çamurlardaki siyanürü gidermek için klor ihtiyacı daha yüksek olur.

Reaksiyonun gerçekleşmesi için 30 dk-2 saat süre gereklidir.



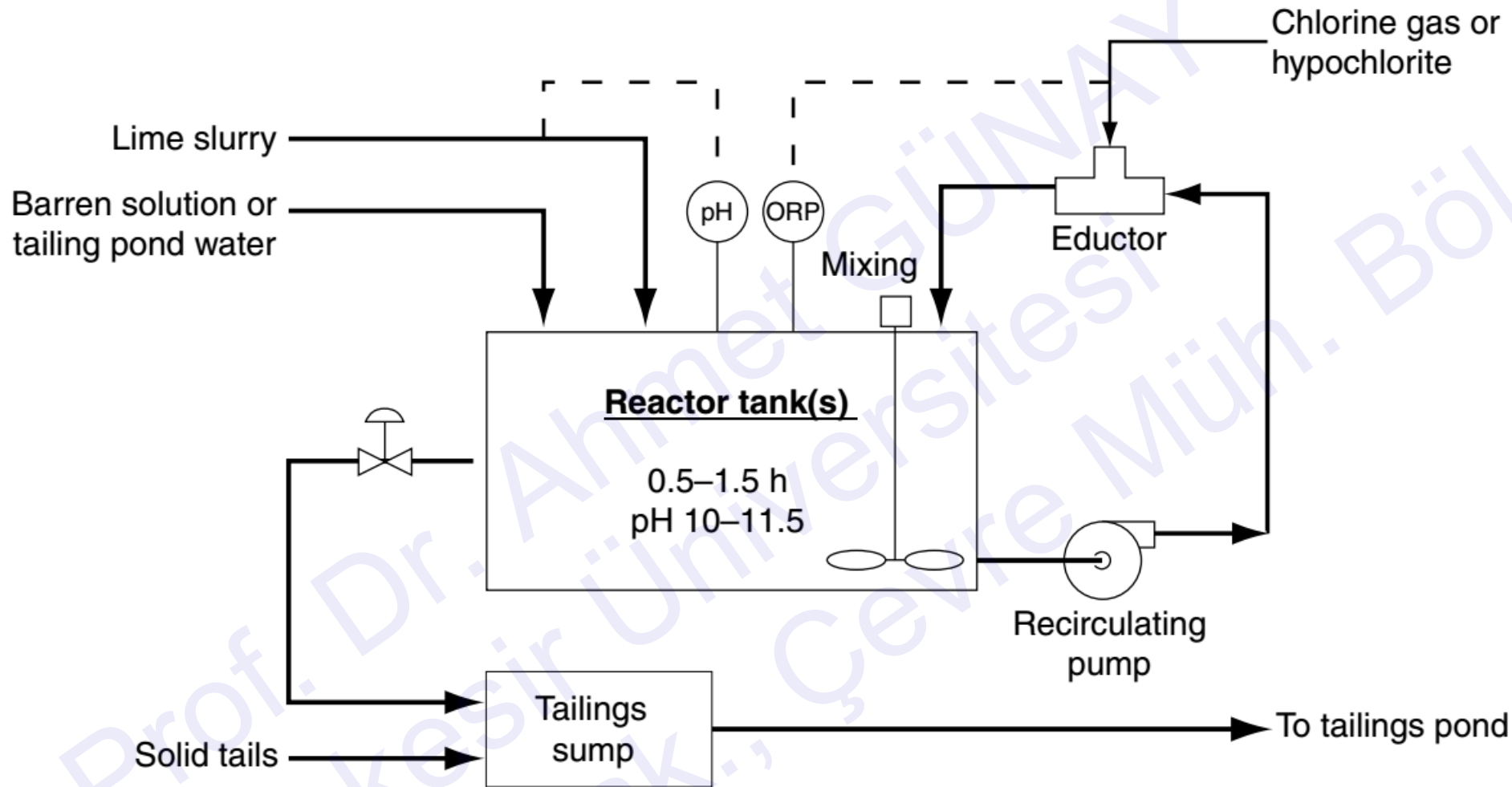


FIGURE 20.1 Schematic flow diagram of a typical alkaline chlorination system. (Source: Smith, A. and Mudder, T., *The Chemistry and Treatment of Cyanidation Wastes*, Mining Journal Books, Ltd., London, 1991. With permission.)

Tablo: Alkali klorlama prosesi performansı

Parametre	Ham, mg/l	Aritılmış, mg/l
Toplam siyanür	2000	8,3
Zayıf asidik şartlarda çözünür siyanür	1900	0,7
Bakır	290	5,0
Demir	2,4	2,8
Çinko	740	3,9

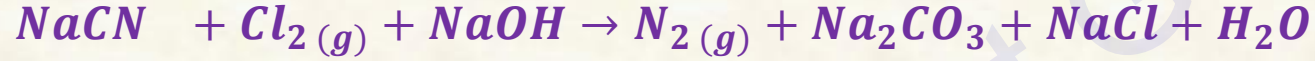
<https://www.slideshare.net/utkarshsethia/report-on-cyanide-removal-from-industrial-waste-water-70190986>



ÖRNEK:

Siyanür içeren atıksuların arıtımı, kuvvetli oksitleyici olan klor ($\text{Cl}_{2(g)}$) gazı ile alkali ortamda ($\text{pH} > 11$) oksitlemek suretiyle gerçekleştirilebilir.

Reaksiyonda girenler ve çıkanlar;



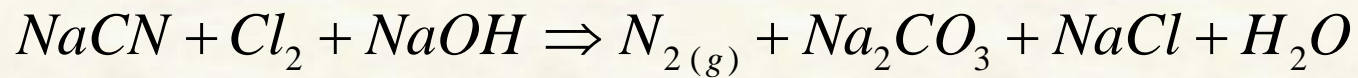
Şeklindedir ve reaksiyon denk değildir.

Bu oksidasyon redüksiyon reaksiyonunu denkleştiriniz.

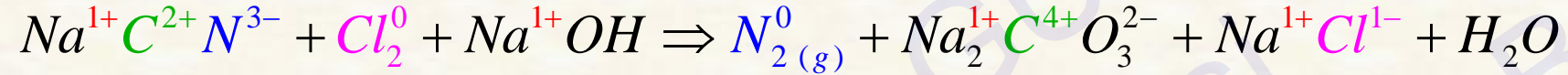
ÇÖZÜM:

Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının denkleştirilmesinde temel kurallar ve bilinmesi gerekenler;

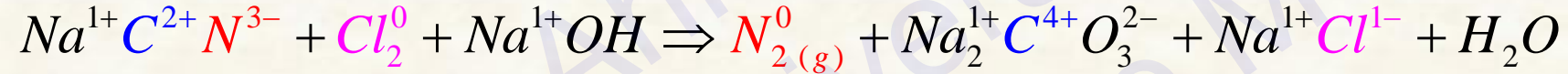
- Siyanürdeki C atomu +2 değerlikli, N atomu ise -3 değerliklidir.
- Elektronötrallite prensibi sağlanmalı,
- C atomu +2 değerlikten +4 değerlikli inorganik karbona oksitlenir ($2 e^-$ verir).
- N atomu -3 değerlikten 0 değerliğe yükseltgenir ($3 e^-$ alır)
- Klor gazı (Cl_2 molekülü) 0 değerlikten -1 değerliğe indirgenir.
- Girenler ve çıkanlar denk olmalıdır.



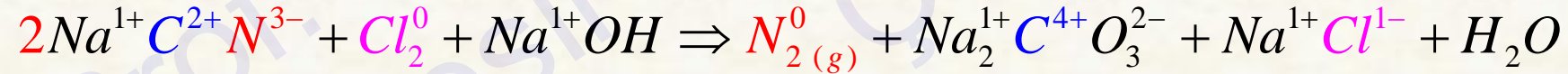
1. Bileşenlerin değerlikleri;



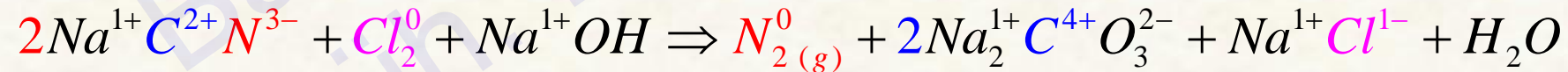
2. Oksitlenen ve indirgenen bileşenler;



3. N atomunun denkliği;



4. C atomunun denkliği;



5. Elektronötrallite;

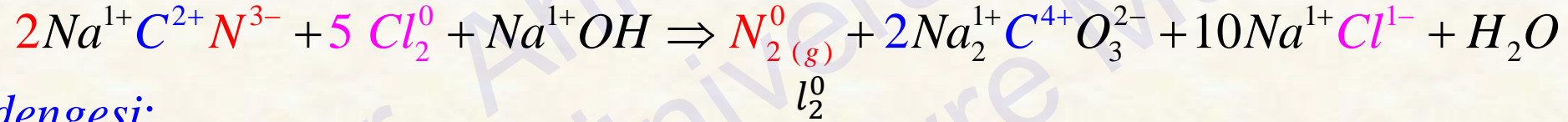
C atomu +2'den +4'e, ve N atomu ise -3'ten 0'a yükseltgenmiştir.

CN^- molekülü oksitlenirken toplam $5e^-$ almıştır.

$2Na^{1+}C^{2+}N^{3-}$ molekülü toplam $10e^-$ olarak oksitlenmiştir.

Cl_2^0 gazı 0'dan -1 değerliğe indirgenmiştir.

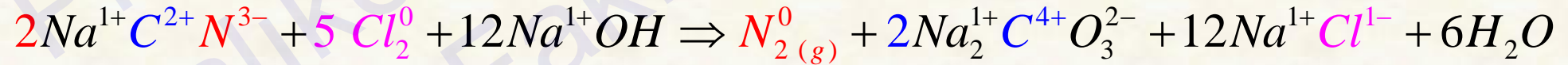
Klorür denkliği;



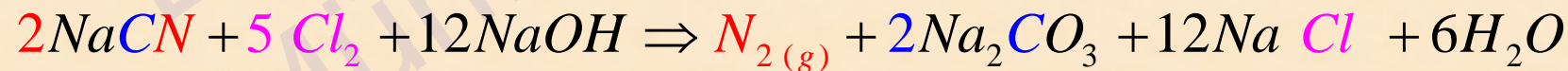
6. Na dengesi;



7. O-H dengesi;



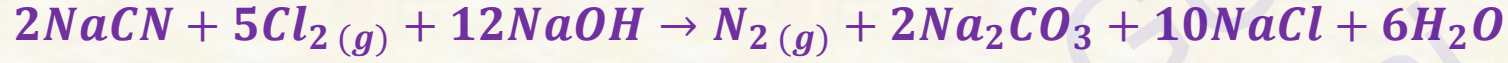
8. Denkleştirilmiş oksidasyon – redüksiyon reaksiyonu;



ÖRNEK: Kaynak: Comprehensive Water Quality and Purification (PDF) p691

Siyanür içeren atıksuların arıtımı, kuvvetli oksitleyici olan klor ($Cl_{2(g)}$) gazı ile alkali ortamda ($pH > 11$) oksitlemek suretiyle gerçekleştirilebilir.

Reaksiyon;



Şeklindedir.

Saatte 5 kg siyanür gidermek için ne kadar klor gazı (Cl_2) tüketilir?

ÇÖZÜM:

- Siyanürün molekül ağırlığı 26 g/mol'dür.
- 2 mol siyanür gidermek için 5 mol klor ($Cl_{2(g)}$) gazı gerekir.
- Klor gazının molekül ağırlığı 70,9 g/mol'dür.

Buradan;

52 (2×26) g siyanür giderildiğinde 354,5 ($70,9 \times 5$) g klor ($Cl_{2(g)}$) gazı tüketilir.

5 kg/saat siyanür giderimi için ihtiyaç duyulan klor;

$$Cl_{2(g)} = \frac{354,5}{52} \times 5 = 34 \text{ kg/saat}$$



ÖRNEK:

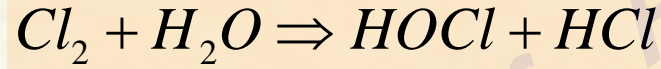
Debisi 10 m³/gün ve siyanür konsantrasyonu 130 mg/l olan atıksudan siyanürü gidermek için alkali klorlama proesesini uygulanacaktır.

- Siyanürün siyanata okside olması,
- Siyanürün tam (N₂ ve HCO₃⁻) oksidasyonu

halinde gerekli klor miktarını hesaplayınız

ÇÖZÜM:

Suya klor ilave edildiğinde HOCl ve HCl açığa çıkar;



Bu reaksiyona göre klorun sadece yarısı etkilidir.

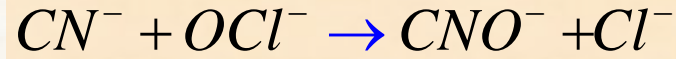
130 mg/l CN⁻'ün molar cinsinden hesabı;

Siyanürün molekül ağırlığı 26 g/mol'dür.

$$CN^- = \frac{130 \text{ mg / l siyanür}}{26 \text{ g / mol} \times 1000 \text{ mg / g}} = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$$

ÇÖZÜM:

a. Siyanürün siyanata oksidasyonu;



Bu reaksiyona göre 1 mol CN^- için 1 mol OCl^- gereklidir.

$$5 \times 10^{-3} M CN^- = \frac{1 mol OCl^-}{1 mol CN^-} = 5 \times 10^{-3} M OCl^- \text{ gerekir}$$

10 m³/gün debi için;

$$5 \times 10^{-3} mol Cl_2 \times 10\ 000 l / gün = 50 mol Cl_2 \text{ gerekir}$$

Cl_2 : 71 g/mol

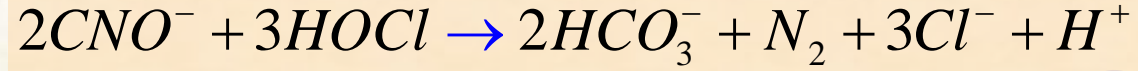
$$\frac{50 mol Cl_2 / gün \times 71 g / mol}{1000 g / kg} = 3,55 kg Cl_2 / gün$$

Bu değer stokiometrik miktar olup, pratikte uygulama dozu bunun 1-2 katı olacaktır. Gerçek klor ihtiyacı **3,55-7,10 kg Cl_2 /gün** mertebesinde olacaktır.



ÇÖZÜM:

b. Siyanürün bikarbonata ve azot gazına tam oksidasyonu;



Siyanürün tamamı (%100) oksitlenmesi halinde 2 mol siyanat (CNO^-) başına 3 mol HOCl gereklidir.

$$5 \times 10^{-3} M CNO^- = \frac{3 \text{ mol HOCl}}{2 \text{ mol } CNO^-} \times 10\,000 \text{ l / gün} \times \frac{71 \text{ g / mol}}{1000 \text{ g / kg}} = 5,33 \text{ kg } Cl_2 / \text{gün gerekir}$$

Birinci safhanın ve ikinci safhanın toplam klor ihtiyacı;

$$Cl_2 = (3,55 - 7,10 \text{ kg/gün}) + 5,33 \text{ kg/gün} = \mathbf{8,88 - 12,43 \text{ kg } Cl_2 / \text{gün}}$$

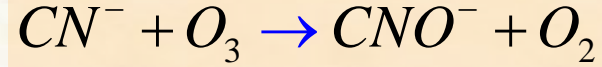


ÖRNEK:

Ozon ile siyanür oksidasyonunun kimyasal reaksiyonu.

ÇÖZÜM:

Siyanürün ozon ile oksidasyonunda %51-97 mertebesinde verime ulaşılabilir (US EPA).

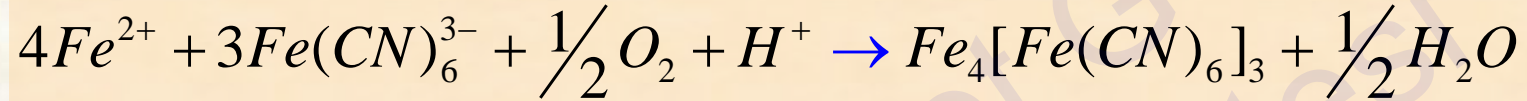
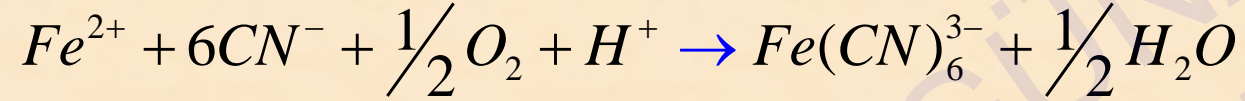


Bu reaksiyon siyanürün siyanata oksidasyonunu gösterir. Sisteme ilave ozon verilmesi siyanatın carbondioksite oksitlenmesini sağlayabilir; ancak, ilave ozonla siyanatın oksitlenmesi ekonomik açıdan pratik bir uygulama olmaz. Bu yüzden, oksidasyonun ikinci aşamasında, siyanatın giderilmesi biyo-oksidasyon ve hidroliz gibi prosesler daha fizibildir.

Thiocyanate/ SCN^{-} is readily oxidized by ozone [16]. Layne et al. [16] determined that for $pH > 11$, SCN^{-} reacts with ozone to form CN^{-} and SO_4^{2-} , and the free CN^{-} is subsequently oxidized to CNO^{-} as shown in reaction (20.4).

Demir-siyanür çökeltmesi

Bütün siyanürlü bileşenler Fe(II) ile reaksiyon verir:



Bu reaksiyonlar serbest ve zayıf metal-siyanür (M-CN) komplekslerini stabil Fe-CN bileşiklerine dönüştürür, Fe-CN konsantrasyonu çökeltme sonucu düşer.

1. Bu reaksiyonun gerçekleşmesi için pH'ın 5,0-6,0 arasında olması gerekir.
2. Demir, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ [Fe(II) sülfat] olarak ilave edilir.
3. Fe(II) sülfat tüketimi 0,5-5,0 mol Fe/mol CN^{-} mertebesinde değişir.
4. Fe(II)-CN çökeltmesi sonucu kalan CN^{-} konsantrasyonu 1 mg/l'nin altına düşebilir.
5. Stabil Fe(II)-CN bileşikleri uzun yıllar stabil kalabilir ve ilave bertaraf proseslerini tatbik etmeyi gerektirir.



Aktif Karbon ile İleri Arıtma

Aktif karbonun, bakır, demir, nikel ve çinko gibi çözünür metal-siyanür bileşiklerine afinitesi yüksektir.

1. Aktif karbon, 2,0 mg/l gibi düşük konsantrasyonlardaki siyanürü bile 0,2 mg/l'ye kadar düşürebilir.
2. Prosesin uygulanması basittir ve etkilidir.
3. Aktif karbon doyduktan sonra üzerindeki değerli metaller geri kazanılıp, rejenerasyondan sonra yeniden kullanılabilir.
4. Aktif karbon adsorpsiyonu ile ileri arıtma sonuçları aşağıdaki tablodaki gibi ortaya çıkabilir.

Parametre	Ham, mg/l	Arıtılmış
Toplam siyanür	0,98	0,20
Bakır	0,02	<0,02
Demir	0,22	0,02
Nikel	0,15	0,15
Çinko	0,02	<0,02

Reagent	Total Cyanide Conc. After Treatment, ppm	Removal Efficiency, %
Ferricyanide 100ppm +20 mg Na ₂ S ₂ O ₃ + 50 mg Activated Carbon	0.85	99.15
Ferricyanide 100ppm +40 mg Na ₂ S ₂ O ₃ + 50 mg Activated Carbon	0.02	99.98
Ferricyanide 100ppm +80 mg Na ₂ S ₂ O ₃ + 50 mg Activated Carbon	0.02	99.98
Ferricyanide 100ppm +120 mg Na ₂ S ₂ O ₃ + 50 mg Activated Carbon	0.28	99.72
Ferricyanide 100ppm +240 mg Na ₂ S ₂ O ₃ + 50 mg Activated Carbon	1.71	98.29
Ferricyanide 100ppm + 100 mg Na ₂ S ₂ O ₃	99.7	0.3
Ferricyanide 100ppm + 50 mg Activated Carbon	92.9	7.1

<http://www.google.ca/patents/WO2001030473A1?cl=en>

Biyolojik Arıtma

Siyanürün biyolojik arıtılması bir ya da daha fazla biyokimsyal reaksiyon yoluyla gerçekleşir.

1. Biyokimsyal reaksiyonlar su içerisindeki mikrobiyal aktiviteler sonucu gerçekleşir.
2. Biyokimyasal reaksiyonlar kontrollü çevresel şartlarda (pH, sabit ve uygun sıcaklık, makro ve mikro nütrientler, toksik etkilerin kontrolü, çözünmüş oksijen seviyesi) gerçekleşebilir.
 - Aerobik biyokimyasal reaksiyonlar mutlak oksijenli şartlarda gerçekleşir ($\text{CN}^- \rightarrow \text{OCN}^-$).
 - Anaerobik biyokimyasal reaksiyonlar mutlak oksijensiz şartlarda gerçekleşir ve kimyasal bileşenler indirgenir. (Sülfatın sülfüre indirgenmesi; $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$)
 - Anoksik biyokimyasal reaksiyonlar aerobik reaksiyon yolu izlemesine rağmen, çözünmüş oksijen kullanmaz. Çözünmüş oksijen ya çok düşük konsantrasyonlardadır ya da yoktur ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$).
3. Mikroorganizmaların çoğalması için askıda gelişen aktif çamur sistemleri (mikroorganizmaların çamur formunda süspansiyon çözeltisi) ya da taş veya plastik gibi bir dolgu maddesi ile yüzey alanı genişletilmiş bir reaktörde içerisinde yüzeylere tutunarak gelişen biyo-film sistemleri uygulanabilir.
4. Aerobik ve anaerobik prosesler için optimum sıcaklık sırasıyla 10-30 °C ve 25-45 °C'dir.
5. Aerobik ve anaerobik prosesler için optimum pH sırasıyla 6,0-9,0 ve 6,5-7,5'tir
6. Aerobik proseslerde çözünmüş oksijen 1-2 mg/l iken anaerobik prosesler oksijensizdir.

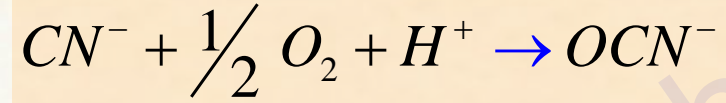


Biyolojik Arıtma

7. Makronütrientlerden azot, ammonyum ya da nitrat olarak, fosfor ise fosforikasit olarak ilave edilebilir.
8. Mikroorganizmaların aklimasyonu ve biyokimyasal reaksiyonların başlaması ve için inhibisyon ya da toksisite mevcut ise, başlangıçta atıksuyu seyrelterek biyolojik arıtma devreye alınabilir.

Biyolojik Arıtma kimyası

1. Aerobik biyokimyasal siyanür oksidasyonu;



2. Zayıf asidik şartlarda çözünen siyanür bileşikleri, metal komplekslerinin biyokütle üzerine absorplanmasına müteakip siyanata oksitlenebilir.
3. Güçlü metal siyanür kompleksleri (Fe-CN) biyolojik arıtma ile arıtılamazlar, bu bileşenler kimyasal çökeltilme ya da adsorpsiyon ile sınırlı şekilde giderilebilirler.
4. Siyanatın amonyuma ve bikarbonata biyokimyasal dönüşümü (hidrolizi);



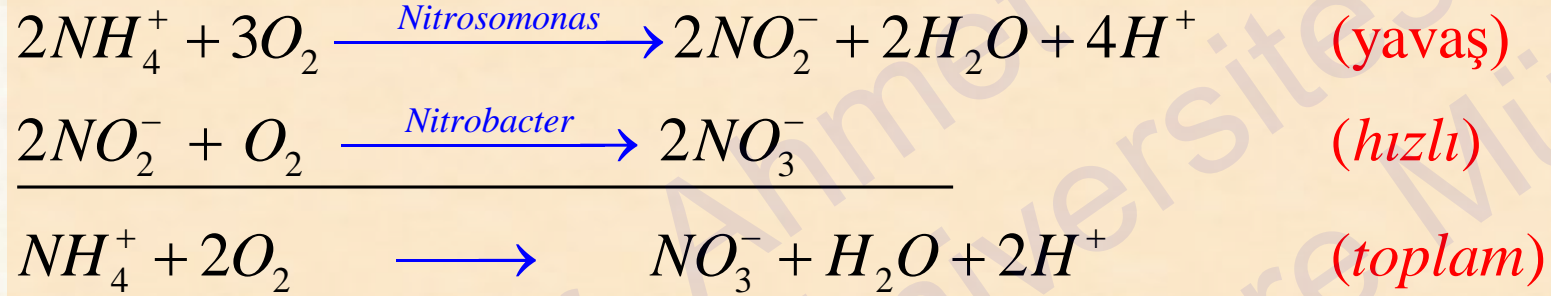
5. Tiyosiyanatın amonyuma, sülfata ve bikarbonata biyokimyasal dönüşümü;



Biyolojik Arıtma

6. **Nitrifikasyon;** Nitrifikasyon: -3 değerlikli azotlu bileşenlerin (**organik-N+NH₃-N**) nitrata biyokimyasal oksidasyonudur.

Amonyum nitrifikasyon mikroorganizmaları tarafından önce nitrit sonra da nitrat olmak üzere iki safhada oksitlenir.



Nitrifikasyon reaksiyonu alkalinite tüketir ve asidite açığa çıkar. Proseinin optimizasyonu için pH kontrolü önemlidir. Proseste giderilen amonyum başına tüketilen alkalinite; 7,2 kg CaCO₃ Alkalinitesi/kg NH₃-N_{oksidlenen}'dir.

Tam nitrifikasyon için işletme sıcaklığının 15 °C'nin üzerinde olması gerekir.

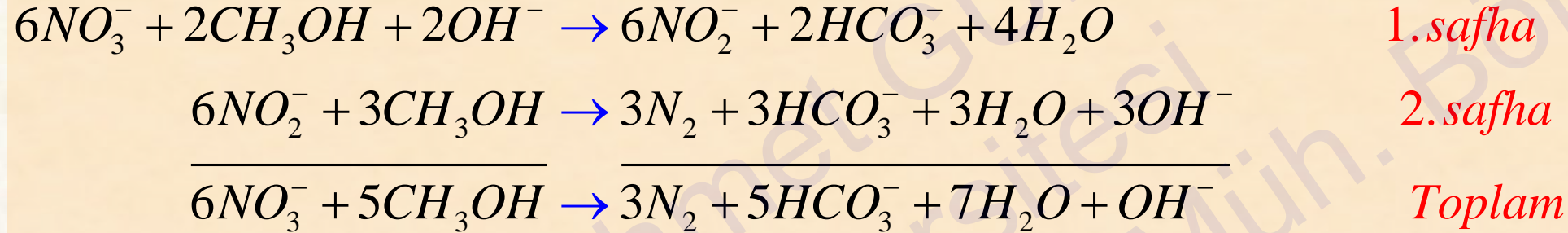
Nitrifikasyon bakterileri düşük çözünmüş oksijen konsantrasyonuna karşı hassastırlar ve çözünmüş oksijenin 2,0 mg/l'nin üzerinde olması gerekir.

pH 7,8-8,5 aralığında olmalıdır. pH 7,0'ın altında az miktarda da olsa nitrifikasyon verimi düşer.



Biyolojik Arıtma

7. **Denitrifikasyon**; Azotlu bileşenlerin, özellikle $\text{NO}_3\text{-N}$ 'nin anoksik (oksijensiz) şartlarda atmosferik azota (N_2) biyokimsal dönüşümüdür. Proses iki safhada gerçekleşir.



Denitrifikasyon prosesi alkalinite ürettiğinden pH'ı optimum aralık olan 6,5-7,5 aralığında kontrol etmek için H_2SO_4 ilave etmek gerekir.

Denitrifikasyon hızı sıcaklıktan çok etkilenir. Her 4 °C'lik sıcaklık artışında reaksiyon hızı iki katına çıkar. Proses 5 °C gibi düşük sıcaklıklarda da işletilse de, genellikle 10 °C'den fazla olmalıdır.

8. Biyolojik arıtma ile siyanür konsantrasyonu işlet şartlarına bağlı olarak 0,1-0,5 (ort 0,3) mg/l'ye kadar düşürülebilir.

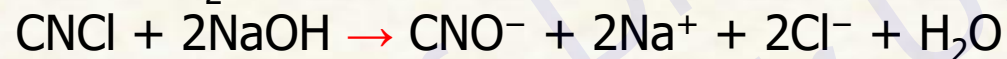
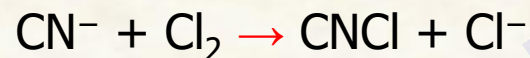


It is a strong ligand, capable of complexing at low concentrations with virtually any heavy metal.

U.S. EPA standards for drinking and aquatic-biota waters regarding total cyanide are 200 and 50 ppb, respectively, where total cyanide refers to free and metal-complexed cyanides.

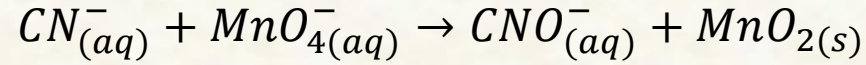
Free cyanide refers to the most toxic forms of cyanide: cyanide anion and hydrogen cyanide.

Free cyanide can be oxidized readily by strong oxidants such as chlorine, hypochlorite, ozone, and hydrogen peroxide. Under neutral to alkaline conditions, the end product is cyanate (CNO^-), which is relatively nontoxic. The oxidative conversion of CN^- to CNO^- in alkaline chlorination is often exploited for rapid treatment of free cyanide in water. The general reaction chemistry for alkaline chlorination is as follows:



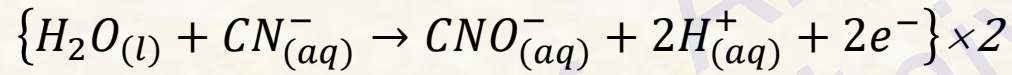
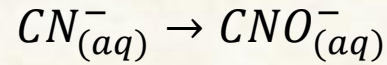
All of these oxidation reactions follow first-order kinetics

ÖRNEK: Aşağıdaki siyanür oksidasyonuna ilişkin oksidasyon-redüksiyon reaksiyonunu denkleştiriniz (Zumdahl, 2005, p154, 25).

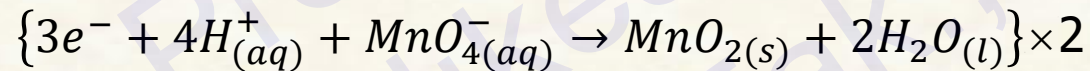
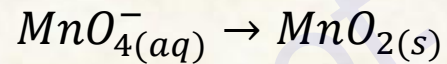


ÇÖZÜM:

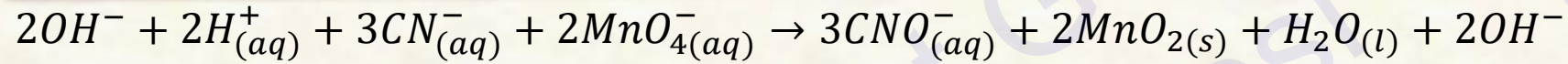
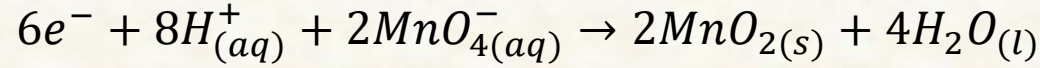
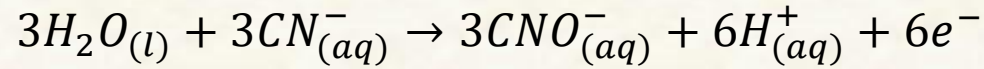
1. CN dengesi;



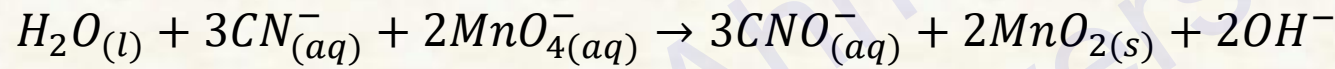
2. Mn dengesi;



3. Elektron dengesi;



4. Elektron dengesi;



Farklı bir yöntem;

-2 e- vermiştir.

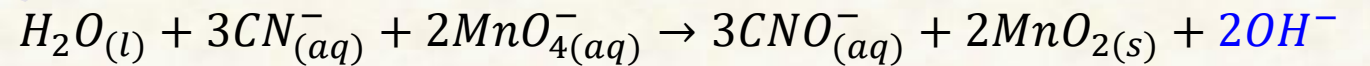
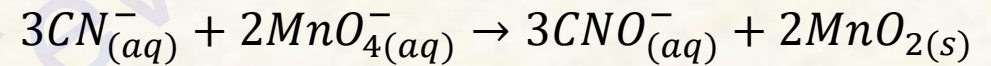
C: +2 → +4 yükseltgenmiştir



+7 → +4;

+3 e- almıştır

(indirgenmiştir)

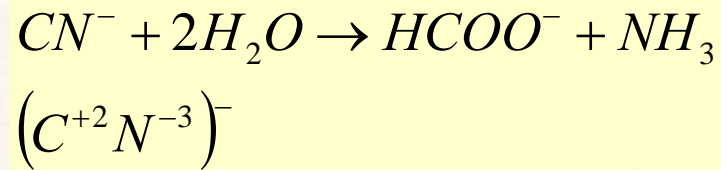


Prof. Dr. Ahmet GÜNAY
Balıkesir Üniversitesi
Müh. Fak., Çevre Müh. Böl.



THERMAL OXIDATION

Thermal oxidation is another alternative technology for free cyanide and metal-complexed cyanide destruction involving either high temperature hydrolysis or combustion. It is very similar to HTAH technology, with the exception of the operating pH. While HTAH is performed strictly under alkaline conditions (pH > 12 units), thermal oxidation is usually operated at a neutral pH range. At temperatures between 140 and 200°C, pressures up to 100 bar, and a pH of 8, hydrolysis of cyanide occurs rapidly yielding formate and ammonia [13] according to the following reaction:



In the presence of nitrates, formate and ammonia can be destroyed in a tubular reactor at 150°C in the following reactions:



The process can efficiently treat cyanide-containing waste streams over a wide concentration range and is applicable to both rinsewater and concentrated solutions.

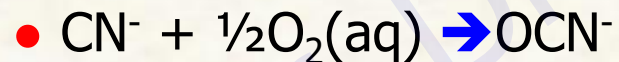


Oxidation methods

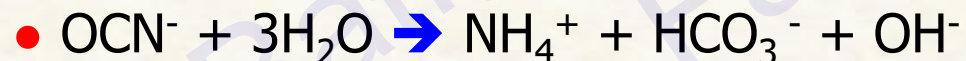
Except for the dilution process, the physical, complexation and adsorption methods yield a high concentration product that still must be treated prior to discharge. The toxic cyanide species remain. Consequently, these methods are used predominantly for separation, recovery and recycling. In order to destroy the cyanide, subsequent oxidation methods are needed. Cyanide oxidation can be conducted using **biological, catalytic, electrolytic, chemical and photolytic** methods.

Bio-oxidation

Various species of bacteria, fungi, algae, yeasts and plants, along with their associated enzymes and amino acids, are known to oxidize cyanide naturally. The predominant mechanism of bio-oxidation is the metabolic conversion of cyanide to cyanate, OCN^- , a species less toxic than cyanide:



Several intermediate species are formed during this reaction depending on which biomass is used, what cyanide species are present, and what the solution conditions are regarding cyanide concentration, pH, and temperature. Once the cyanate is produced and released, it will hydrolyze to ammonium and bicarbonate ions:

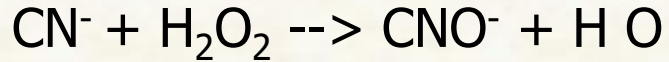


This Reaction is favorable under conditions less than approximately pH 7 at room temperatures.

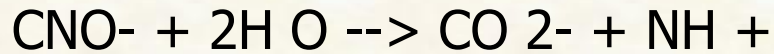


Hydrogen Peroxide Process

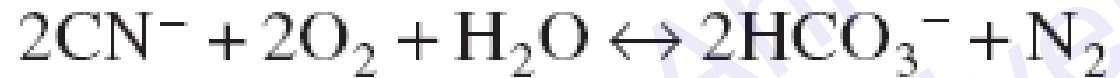
In the hydrogen peroxide process, cyanide in solution is oxidized to cyanate using hydrogen peroxide in the presence of copper ion:



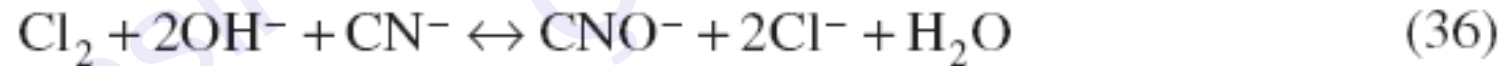
Cyanate ion hydrolyses to form ammonia and carbonate:



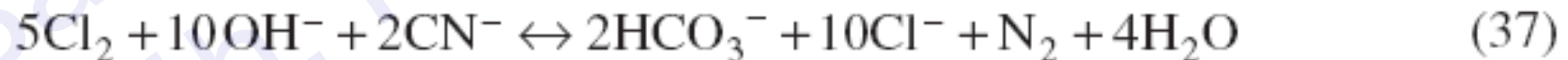
This process can be applied to wastewaters. Reagent requirements increase when this method is applied to slurries.



The H^+ released consumes approximately 2.1 mg/L of alkalinity to each mg/L of chlorine consumed. At pH levels above approx 8.5, chlorine converts cyanide to cyanate,



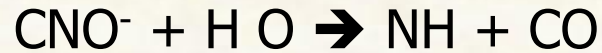
Complete destruction of cyanide by chlorine is usually carried out at pH values of 8.5 to 9.5 to form nitrogen gas:



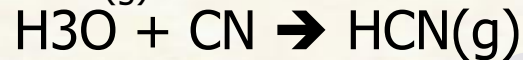
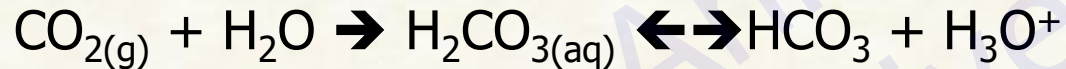
Natural Degradation

Natural degradation is a general term for all of the processes that may reduce the total cyanide concentration of a waste in the absence of any human intervention. These processes include:

- **Microbial generation of cyanate/ammonia in soil:**



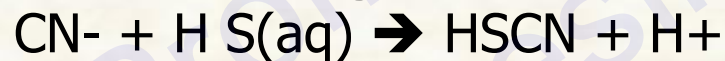
- **Volatilization of cyanide from solution after absorption of CO₂ or SO₂ from the atmosphere and consequent formation of acid:**



- **Hydrolysis in soils:**



- **Anaerobic biodegradation:**



- **Complexation:**

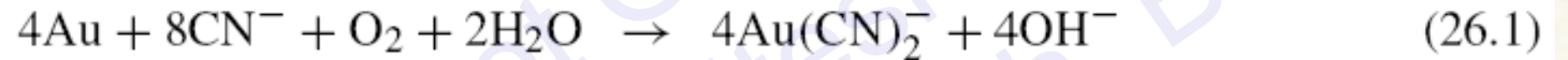


Kaynak: CyanideTreatmentMethods



26.2.1.3.2 Alternative lixiviants

The cyanide ion (CN^-) binds strongly to gold, making it an effective extraction agent, or lixiviant. In the cyanidation process, CN^- binds with elemental gold in the ore according to the following reaction:



or,



Cyanide Detection Limits

Analytical Method	Method Detection Limit (mg/L)	Practical Quantifiable Limit (mg/L)
Total by Distillation	0.02	0.10
WAD by Distillation	0.02	0.05
WAD by Picric Acid	0.10	0.50
WAD by CAC Distillations	0.10	0.50
Free CN ⁻ by AgNO ₃ Titration	>1	>1
Free CN ⁻ by Ion-Selective Probe	0.10	0.50
Total by auto analyser	-	0.01
WAD by auto analyser	-	0.01

Auto analysis (tot) – segmented flow with in-line UV digestion and McLeod micro-still reflux

Auto analysis (WAD) - segmented flow using auto ASTM method and McLeod micro-still reflux

Example 16.7

Thiocyanate ions can be removed from sodium carbonate/bicarbonate solution that is used for oxidative scrubbing of H_2S using a moderately basic anion exchange resin (see US 4,999,113). The flow rate of the scrubbing solution is $40 \text{ m}^3/\text{h}$ and the initial concentration of thiocyanate is 10 g/l . A polystyrene-based anion exchange resin suitable for this duty has capacity of 1.8 eq/L . The resin can be regenerated by flushing 1.5 equivalents of 4.0 wt\% NaOH , preceded by the same volume of water. Two beds are used, with one in operation and one in regeneration. If the bed is designed to be 80% loaded at the end of a 2 hour operation cycle, estimate the bed volume. Also determine the flow rate of sodium hydroxide required during the regeneration.

Solution

After 2 hours, the amount of thiocyanate exchanged = $40 \times 10 \times 2 = 800 \text{ kg}$.

Thiocyanate is SCN^- , and so has molecular weight = $32 + 12 + 14 = 58 \text{ g/mol}$.

Molar loading = $800/58 = 13.79 \text{ kmol}$

Bed volume required for complete loading = $13.79/1.8 = 7.66 \text{ m}^3$

So bed volume for 80% loading at end of 2 hours = $7.66/0.8 = \underline{\underline{9.58 \text{ m}^3}}$.

If this was designed as a 4:1 cylindrical vessel then volume = πD_v^3 , so vessel diameter would be = 1.45 m and height = 5.8 m , allowing the vessels to be designed, sized, and costed using the methods given in Chapter 14.

100 kg of 4.0 wt\% NaOH has 4 kg of NaOH , hence $4 \times (17/40) = 1.7 \text{ kg}$ of HO^- anions.

1.7 kg of HO^- = $1700/17 = 100 \text{ mol}$, so 4 wt\% NaOH is 1 mol/kg .

9.58 m^3 of resin has capacity $9.58 \times 1.8 = 17.24 \text{ kmol}$.

So, flush requires 1.5 equivalents = $1.5 \times 17.24 = 25.87 \text{ kmol}$, which must be completed in 1 hour (to allow for the preceding 1 hour flush with the same volumetric flow rate of water). Hence the flow rate of 4.0 wt\% sodium hydroxide solution must be $\underline{\underline{25.87 \times 10^3 \text{ kg/hr}}}$.

Note that the resin is not used for the regeneration. The resin is used for the scrubbing of H_2S and the 4.0 wt\% NaOH solution is used for the regeneration.



ÖRNEK SORULAR

1. 0,49 g NaCN'ün saf suda çözünmesiyle elde edilen çözeltinin pH'nı ve CN⁻'ün iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız ve sonucu yorumlayınız ($pK_a=6,3\times 10^{-10}$). Eğer HCN'in denge sabiti $K_a=4,9\times 10^{-10}$ alınsaydı, sonuç ne olurdu.
2. pH 8, 9,2 ve 10 için hidrosiyanik asitin (HCN) iyonlaşma yüzdesini hesaplayınız ve sonuçları yorumlayınız.
 $K_a=6,3\times 10^{-10}$
3. CN oksidasyonu için gerekli olan klor miktarını (g Cl₂/g CN⁻) cinsinden hesaplayınız.
4. 0,250 M HF asitin pH değeri 2,036'dır. HF için K_a ve pK_a değerini hesaplayınız.
5. 1,0 M HCN ve $1,0\times 10^{-4}$ M HCN çözeltilerinin pH değerlerini hesaplayınız ($K_a=6,2\times 10^{-10}$) (Zumdahl, 2005, p284).



TERMİNOLOJİ

Siyanür: +2 oksidasyon basamağındaki karbon atomu ile -3 oksidasyon basamağındaki azot atomunun oluşturduğu -1 değerlikli ve üç bağı olan bir moleküldür.

Cyanide: *A triple-bonded molecule with a negative one charge consisting of one atom of carbon in the +2 oxidation state and one atom of nitrogen in the -3 oxidation **state**.*

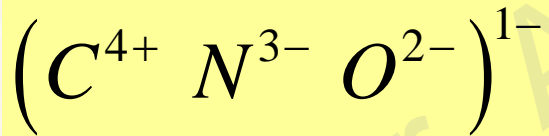
Hidroliz: Su ile reaksiyondur. Oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarındaki gibi elektron alışverişi olmaz. Hidroliz reaksiyonunda bileşenlerin değerlikleri (elektron sayıları) değişmez.

Hidroliz: Su ile reaksiyondur.



Cyanide: A triple-bonded molecule with a negative one charge consisting of one atom of *carbon in the +2 oxidation state* and one atom of *nitrogen in the -3 oxidation state*.

(d) *Cyanide:* Toxic cyanide ions are readily oxidized by ozone to the much less toxic cyanate ion. At low pH, cyanate ion hydrolyzes to produce carbon dioxide and nitrogen.



KAYNAKLAR

Zumdahl, S.T., Chemical Principles, Houghton Mifflin Company, Boston, 2005

Houghton Mifflin Company.

