

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HURDA ALTININ ÇEYREKLEME YÖNTEMİYLE SAFLAŞTIRILMASININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Asel KALENDER

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

HAZİRAN 2016

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HURDA ALTININ ÇEYREKLEME YÖNTEMİYLE SAFLAŞTIRILMASININ
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Asel KALENDER
(506121226)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

HAZİRAN 2016

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121226 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Asel KALENDER, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “HURDA ALTININ ÇEYREKLEME YÖNTEMİYLE SAFLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. M. Ercan AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ**
Yıldız Teknik Üniversitesi
Y. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **02 Mayıs 2016**
Savunma Tarihi : **09 Haziran 2016**

Aileme,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tez çalışmalarımda yapıcı ve öğretici desteğini benden hiç bir zaman esirgemeyen ve mühendisliği anlamama yardımcı olan saygı değer hocam Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Deney çalışmalarımda her zaman tecrübe ve bilgisinden yararlandığım Kimya Müh. Karabay TAŞPOLAT'a, deneyleri yapmam için bana kapısını açan İstanbul Gümüş Rafinerisi A.Ş.'ye ve sayın Yönetim Kurulu Başkanı Cenk KOCATÜFEK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Tez yazım aşamasında benden desteğini ve yardımını esirgemeyen, her umutsuzluğa düştüğümde bana cesaret veren ve her zaman yanımda olan Kimya Müh. Kürşat ALTUNAY'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarımda da sabır, anlayış ve desteklerini hiç eksik etmeyen, bugüne gelmemde büyük emeği olan başta dedem Mehmet ŞAHAN'a, anneannem Şerife ŞAHAN, babam Ümit KALENDER ve annem Mucide KALENDER'e sevgilerimi, saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Haziran 2016

Met. Müh. Asel KALENDER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. TEORİK BİLGİLER	5
2. 1 Altının Tarihçesi	5
2. 2 Altının Genel Özellikleri.....	6
2. 3 Altının Fiziksel Özellikleri.....	6
2. 4 Altının Kimyasal Özellikleri	7
2. 5 Dünyada ve Türkiye’de Altın Sektörü	10
2. 6 Altının Kullanım Alanları	11
2. 7 Altın İçeren Birincil ve İkincil Kaynaklar	12
2.7.1 Birincil kaynaklar	12
2.7.2 Birincil kaynaklardan altın üretim yöntemleri	13
2.7.3 İkincil kaynaklar	16
2.7.4 İkincil Kaynaklardan altın ifrazı ve rafinasyonunda kullanılan yöntemler ...	17
2.7.4.1 Küpelasyon	18
2.7.4.2 Çeyrekleme	20
2.7.4.3 Miller prosesi.....	20
2.7.4.4 Wohlwill elektrolizi.....	22
2.7.4.5 Fizzer hücre işlemi	24
2.7.4.6 Solvent ekstraksiyon.....	25
2.7.4.7 Selektif oksidasyonla rafinasyon yöntemi	25
2.7.4.8 Kral suyu prosesi	26
2. 8 Türkiye’de Altın Geri Kazanım Uygulamaları.....	27
2. 9 Gümüşün Genel Özellikleri.....	30
2. 10 Bakırın Genel Özellikleri.....	32
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	35
3.1 Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Aletler	35
3.2 Deneylerin Yapılışı	39
3.3.1 Üçlü çeyrekleme alaşımında metal türünün etkisi.....	42
3.3.1.1 Alaşım elementi Cu	42
3.3.1.2 Alaşım elementi Ag.....	43
3.3.1.3 Alaşımda Cu/Ag oranının etkisi	44
3.3.2 İkili alaşımlarda metal türünün ve miktarının etkisi	45
3.3.2.1 Cu- Au alaşımı.....	46
3.3.2.2 Ag-Au alaşımı	47

3.3.3	Tam çözünme süresine nitrik miktarının etkisi	48
3.3.4	Alaşımın yüzey alanının tam çözünme süresine etkisi.....	51
4.	DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME	53
5.	GENEL SONUÇLAR.....	59
KAYNAKLAR.....		61
ÖZGEÇMİŞ		65

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Altının fiziksel özellikleri.....	7
Çizelge 2.2 : Çeşitli atıklar içinde altın oranının değişimi	17
Çizelge 2.3 : Korürlerin kaynama sıcaklıkları.....	21
Çizelge 2.4 : Gümüşün özellikleri	31
Çizelge 2.5 : Bakırın fiziksel özellikleri.....	32
Çizelge 2.6 : Bakırın kimyasal özellikleri	32
Çizelge 3.1 : Altın kimyasal analiz sonuçlar	36
Çizelge 3.2 : Gümüşün kimyasal analiz sonuçlar.....	36
Çizelge 3.3 : Bakırın kimyasal analiz sonuçları	37
Çizelge 3.4 : Alaşım numunelerinin kimyasal bileşimleri.....	40
Çizelge 3.5 : Üçlü alaşımların içerikleri ve elde edilen sonuçlar	42
Çizelge 3.6 : İkili alaşımların içerikleri ve elde edilen sonuçlar.	46
Çizelge 3.6 : İkili alaşımların içerikleri ve elde edilen sonuçlar.	46
Çizelge 3.7 : % 25,2 Au, %74,8 Ag alaşımın tam çözünme süresinin ilave edilen asit miktarıyla değişimi	49
Çizelge 3.8 : % 25,3 Au, %74,7 Cu alaşımın tam çözünme süresinin ilave edilen asit miktarıyla değişimi	51
Çizelge 3.9 : İkili kuartasyon alaşımlarında alaşım yüzey alanının tam çözünme süresine etkisi	52
Çizelge 5.1 : İkili çeyrekleme alaşımlardan elde edilen altın pudralarının kimyasal analizleri	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Altın.....	6
Şekil 2.2 : İnce altın levhanın çeşitli oksidan çözeltiler içinde ki çözünme hızı: a) kral suyu, 6 mol/L; b) HCl, 6 mol/L + Br ₂ , 0,2 mol/L; c) NaCN, 0,45 mol/L + 4- nitrobenzoik asit, 0,1 mol/L + NaOH, 0,2 mol/L; d) HCl, 6 mol/L + Cl ₂ (doymuş); e) HCl, 6 mol/L + H ₂ O ₂ , 0,22 mol/L; f) NaCN, 1 mol/L + hava; g) NaCN, 0,45 mol/L + NaOH, 0,2 mol/L + hava; h) NaCN, 0,006 mol/L + Ca(OH) ₂ , 0,04 mol/L + hava.....	8
Şekil 2.3 : Altın üreticisi ülkelerin yıllık altın üretim miktarları	10
Şekil 2.4 : Ergitilmiş altının külçeler halinde dökülmesi	13
Şekil 2.5 : Küpelasyon.....	19
Şekil 2.6 : Küpelasyon işlemi	19
Şekil 2.7 : Miller prosesinde klorlama süresinin bir fonksiyonu olarak empüritelerin giderilmesi.....	21
Şekil 2.8 : Wohlwill hücresinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.9 : Fizzer Hücresinin Şematik gösterimi	24
Şekil 2.10 : Direkt oksitleyici rafinasyon işleminin şematik olarak gösterimi.....	25
Şekil 2.11 : Oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri	25
Şekil 2.12 : İşletmelerde uygulanan ve altın rafinasyon ve atölye atıklarından altın geri kazanımının genelleştirilmiş akış şeması	28
Şekil 2.13 : Gümüş	30
Şekil 2.14 : Bakır	33
Şekil 3.1 : %99,9 saflıktaki granül altın	35
Şekil 3.2 : %99,9 saflıktaki granül gümüş	36
Şekil 3.3 : Bakır tel	36
Şekil 3.4 : Alaşım metallerinin potada ergitilmesi	37
Şekil 3.5 : Şaloma	38
Şekil 3.6 : Küçük ergitme potası.....	38
Şekil 3.7 : Hassas terazi	38
Şekil 3.8 : Perkin Elmer atomik absorpsiyon spektrometresi.....	38
Şekil 3.9 : Deney akış şeması	39
Şekil 3.10 : Alaşım Numuneleri	41
Şekil 3.11 : Deney düzeneği.	41
Şekil 3.12 : Katı-sıvı ayırımı	41

Şekil 3.13 : Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişim eğrisi	43
Şekil 3.14 : Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişimi.....	43
Şekil 3.15 : Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişim eğrisi	44
Şekil 3.16 : Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişimi.....	44
Şekil 3.17 : Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin Cu/Ag oranı ile değişim eğrisi.....	45
Şekil 3.18 : Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin Cu/Ag oranı ile değişimi	45
Şekil 3.19 : Au-Cu ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişim eğrisi.....	46
Şekil 3.20 : Au-Cu ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişimi	47
Şekil 3.21 : Au-Ag ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişim eğrisi.....	47
Şekil 3.22 : Au-Ag ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişimi	48
Şekil 3.23 : %75 Ag-%25 Au içeren alaşımın tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişim eğrisi (T= Oda sıcaklığı).	49
Şekil 3.24 : %75 Ag-%25 Au içeren alaşımın tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).	49
Şekil 3.25 : %75 Cu-%25 Au içeren alaşımın tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).	50
Şekil 3.26 : %75 Cu-%25 Au içeren alaşımın tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).	50
Şekil 3.27 : % Au kazanım veriminde numune yüzey alanının tam çözünme zamanına etkisi	52
Şekil 4.1 : Elektromotor kuvvet (EMF) serisi.....	54
Şekil 4.2 : Au-Ag ikili denge diyagramı	56
Şekil 4.3 : Cu-Ag ikili denge diyagramı	57
Şekil 4.4 : Cu-Au ikili faz diyagramı.....	58

HURDA ALTININ ÇEYREKLEME YÖNTEMİYLE SAFLAŞTIRILMASININ İNCELENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında hurda altının saflaştırılmasında kullanılan en klasik yöntemlerden biri olan kuartasyon-çeyrekleme işlemi deneysel olarak incelenmiştir. Bu amaçla piyasadan elde edilen saf altın, gümüş ve bakır İstanbul Kuyumcukent'te bulunan bir altın tesisinde alaşım haline getirilmiş ve bu alaşımlar nitrik asitte ortam sıcaklığında çözülerek değişik sonuçlar elde edilmiştir.

Deneyler öncesi çeşitli oranlarda altın, bakır ve gümüş içeren kuartasyon alaşımları şalomalı pota sisteminde ergitilerek üretilmiş, 2 gram mertebesindeki alaşım numuneleri kalıplara dökülerek hazırlanmıştır. Deneylerde ikili ve üçlü alaşım tipleri kullanılmıştır. Bu alaşımlarda bakır ve gümüş oranları % 15 ile % 85 arasında değiştirilmiştir. Deneylerde kullanılan üçlü alaşımlarda alaşım metal miktarının ve türünün etkisi, kullanılan asit miktarının etkisi ve alaşımın yüzey alanının çözünme hızlarına etkisi ölçülmüş, optimal sonuçlar elde edilmeye çalışılmıştır.

Ortam sıcaklığı ve HNO_3 miktarı sabit tutularak yapılan üçlü alaşımlı deneylerde, alaşımdaki gümüş miktarının artmasıyla rafinasyon amaçlı çözme işleminin güçleştiği tespit edilmiştir. Au-Ag-Cu alaşımlarında gümüş miktarı % 15'ten fazla olduğunda çözünme hızlarında önemli düşüşler kaydedilmiştir. Bunun nedeni, Cu-Ag ikili faz diagramında alaşımdaki gümüş miktarının artmasıyla beta türündeki katı eriyik miktarının artışı nedeni olduğu saptanmıştır. Bakırda ise tam tersi bir etki gözlenmiştir. Üçlü alaşımların %15'ten daha fazla ilavesiyle alaşımın çözünme hızı orantılı olarak artmaktadır.

Üçlü kuartasyon alaşımlarında, seyreltici alaşım miktarı bakır lehine arttırılsa bile alaşımın tam olarak çözülmesinin uzun zaman aldığı tespit edilmiştir. Bu nedenle, diğer bir deney grubunda ikili kuartasyon alaşımlarının davranışları incelenmiştir. Yapılan deneylerde, pratik uygulamadan da bilindiği gibi çözünme sırasında altının alaşımdan tam olarak serbestleşebilmesi için alaşımdaki altın miktarının % 25 veya daha az olması gerektiği deneysel sonuçlarla da doğrulanmıştır. İkili alaşımlarla yapılan deneylerde gümüşün daha iyi bir çözünme randımanı sağladığı tespit edilmiştir. Örneğin, ortalama % 25 Au-% 75 Ag içeren alaşım gram başına 12,5 g nitrik asit kullanımıyla 10 dakikada tamamen çözeltiye alınırken aynı bileşime sahip bakırlı alaşımda, gram alaşım başına asit tüketimi 15 g nitrik asittir. Bu sonuç irdelendiğinde bakırın gümüşe nazaran biraz daha aktif metal olmasından dolayı daha hızlı çözünmesi gerektiği öngürülebilir ancak nitrik asitli ortamda gümüşün çözeltiye +1 değerlikli bakırın ise +2 değerlikli olarak geçmesi, gümüşün neden daha iyi bir çözünme performansı gösterdiğini açıklamaktadır.

Bir başka deneysel çalışma serisinde ise ikili alaşımlar kullanılarak alaşımların yüzey alanının çözünmeye etkisi incelenmiştir. Optimal şartlarda yapılan bu deneylerde bakırlı alaşımların çözünme hızı $0,095 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{dk}$, gümüşlü alaşımların ise $0,108 \text{ g/cm}^2 \cdot \text{dk}$ olarak bulunmuştur. Deneylerin yapıldığı şartlarda gümüşlü ikili alaşım, bakırlı ikili alaşıma göre %14 oranında daha hızlı çözünmektedir.

Altını kuartasyon yöntemiyle saflaştırılmasında pratik uygulamada 99,9'un üzerinde safiyette elde etmek için alaşımlandırma ve çözme tekrarlı olarak yapılmaktadır.

Bu tez çalışmasında yapılan deneylerde, elde edilen optimal şartlarda bir seferde saf altını elde etmek mümkün olmuştur. Örneğin % 15 Au-% 85 Ag içeren alaşımların gram başına 12,5 gram HNO_3 ilave edilerek 10 dakikalık çözme süresi sonunda elde edilen altın pudrasının safiyeti %99,97'dir.

INVESTIGATION OF REFINING GOLD SCRAP WITH QUARTATION PROCESS

SUMMARY

Gold was the first metal used by humanity on earth, because of the original color, being native in nature and good resistance to atmospheric corrosion. Besides having excellent chemical properties of pure gold, the lattice structure also makes this metal superplastic. For example, 1 km wire can be wiredrawn by using 1 g gold through the properties of elasticity.

Gold is a precious metal used for jewelry, coinage and other arts throughout recorded history. A gold standard was often impressed by a monetary policy within and between nations, but gold coins ceased to be minted as a circulating currency in the 1930s. Except for use as bullion and gold ornaments, it began to be used especially in circuit boards of electronic devices, as conductors for joining small electronic components after 1970. Copper is used for this purpose, but it corrodes faster than gold. Therefore, the use of copper as a metal conductor in the short-lived electronic card has been completely replaced by gold. Gold is also used in infraredshielding, colored-glass production, gold leafing, and tooth restoration. Certain gold salts are still used as anti-inflammatories in medicine.

Until the early 20th century, gold production was 50,000 tons. The remaining 250,000 tons were carried through the main bulk production quantities of cyanide-added methods. Gold is a metal that mankind has produced more than 10000 years. Initial production method is sorting-melting, but in the form of visible native gold was exhausted in nature, especially human beings has continued producing gold ore by a simple method of preparation of the river bed. finer dimensional gold is produced by amalgamation method when these resources are exhausted in the field. . It is available in gold stocks enough for centuries to humanity to be used for technical purposes or jewelry in the world. However, due to respond in a 100% recycling metal recycling has application.

The main area of the gold are in the jewelry industry, gold alloys with copper or silver to add the welding ability on the mechanical properties. After this process, jewelry items are made by using different techniques. Jewelry is damaged while using and become a scrap. Other important sources of scrap are corrupted circuit boards in electronic devices. The jewelry and circuit cards in electronic devices should be recycled, before using in industry, purity of gold must be minimum 99,9% and maximum 99,99% in commercial terms.

There are many methods for refining of gold scrap. The cheapest and convenient method is quartation method, also aqua regia extraction, electrolytic refining (Wohlwill, etc.), Miller process can be used instead of quartation. Gold alloys, which

contain more than 25% of gold, process for obtaining pure gold by dissolving in nitric acid.

In this study, one of the most classical methods for refining of scrap gold, which is quartation process is experimentally analyzed. For this purpose, pure gold, silver, and copper were obtained from a market, was alloyed in a gold refinery, İstanbul Kuyumcukent. Different results are obtained from the dissolution of alloys with nitric acid at room temperature.

Before experiments, 2 g samples of quartation alloys which have different size of surface area as 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm² and 5 cm² with different amounts of gold, silver and copper is melted with a torch in a pot and molded. In the experiments, binary and ternary alloys are used. In these alloys, the percentage of copper and silver is changed between ranges from 15% to 85%. The effects of amounts and type of metals in the alloy, surface area and the amount of acid are discussed by using ternary alloys to optimize the result.

In the experiments, increasing the amount of silver becomes difficult to dissolve on the purpose of refining at the room temperature and fixed amount of nitric acid with ternary alloys. In Au-Ag-Cu alloys, dissolution rate decreases significantly when the quantity of silver is more than 15 %. The reason of decrease is detected as an increasing beta phase in the Cu-Ag binary phase diagram. Instead of silver, dissolution rate is increasing with the usage of copper more than 15 %.

It is observed that the resolution of alloy takes more time when the amount of copper is increased in the ternary alloy. Therefore, binary quartation alloys were examined as a second case. In this case of searches and practically experiences show that for a full resolution of gold, the alloy must contain 25% or less. Research of binary alloy results that silver has a better solution performance than copper. For instance, sample alloy, which contains 25 % Au- 75 % Ag, fully dissolves in 10 minutes by 12.5 g nitric acid per gram alloy. However, if the alloy involves 25% Au- 75 % Cu, it consumes 15 g nitric acid per gram alloy for full dissolution in 10 minutes. As expected, copper should resolve faster than silver because of copper is more active metal than silver. On the other hand, silver has more efficient dissolution performance than copper because silver and copper behave in nitric acid as Ag¹⁺ and Cu²⁺, respectively.

In the other case of experiments, the effect of sample surface area to dissolution rate is analyzed with binary alloys. These experiments which completed in optimum circumstances, by using 25, 2% Au- 74,8% Ag and 25,3% Au- 74,7% Cu binary alloys which are aproximetaly 2-2,1 g with 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm² ve 5 cm² sufrage areas, shows that dissolution rate of the copper-gold alloy is 0.095 g/cm².min, the silver-gold alloy is 0.108 g/cm².min. Results show that silver-gold binary alloy dissolves 14% faster than copper-gold binary alloy.

Practically, to obtain more than 99.9 percent purified gold with quartation method alloying and dissolving steps are repeatedly applied.

As a result of this study, pure gold is obtained successfully in one time at optimum situations. For instance, sample alloy, which contains 15%Au- 85% Ag, fully dissolves in 10 minutes by 12.5 g nitric acid per gram alloy and resulted with 99.97% pure gold powder.

1. GİRİŞ

Altın elementi; orjinal rengi, doğada nabit olarak bulunması ve atmosferik korozyona mükemmel dayanımı nedeniyle insanoğlunun yeryüzünde karşılaştığı ve kullandığı ilk metal olmuştur. Altının mükemmel kimyasal özellikleri yanında saf bir latis yapısına sahip olması, aynı zamanda bu metali süperplastik hale getirmektedir. Öyleki 1 g altından 1000 m'ye yakın tel çekmek veya 30 m² nin üzerinde astar yapabilmek mümkündür.

Altın metali bu özelliklerinden dolayı insanoğlu tarafından maddi değeri yüksek bir ticari meta olarak algılanmıştır. Bu nedenle, kişiler, toplum kurumları, basit veya modern kurumlar hatta devletler bile zenginliklerini ellerindeki altın miktarıyla belirlemişlerdir. Altın aynı zamanda estetik rengi dolayısıyla da ziynet ve süs eşyası olarak çok kullanılmıştır. Dolayısıyla, günümüze kadar 300.000 ton civarında üretilen altının % 95'inden fazlası insanoğlu tarafından nakit para karşılığı yada süs eşyası olarak kullanılmıştır.

Maddi değer depolama ve süs eşyası olarak kullanımı dışında altın, özellikle 1970'li yıllardan sonra elektronik cihazların devre kartlarında, küçük elektronik parçaların akım akışı açısından birleştirilmesinde iletken olarak kullanılmaya başlanmıştır. Bu amaçla kullanılan bakırın elektronik kart devrelerinde çabuk koroze olması, elektronik kartların kısa ömürlü kullanımına neden olmuş bu sebeple altın elektronik kartlarda iletken metal olarak bakırın yerini tamamen almıştır.

Altın, insanoğlunun 10000 seneden fazladır ürettiği bir metaldir. İlk üretim şekilleri tavuklama (klibaj-ergitme) şeklinde olmuş ancak gözle görülebilir nabit altın doğada tükenince, insanoğlu özellikle akarsu yataklarından basit cevher hazırlama yöntemleriyle aldığı altını üreterek devam etmiştir. Bu kaynak da tükenince daha

ince boyutlu altın, arazide yapılan çalışmalarla amalgamasyon metoduyla üretilmiştir.

Yukarıda anlatılan üç tip üretim yöntemiyle 20. YY.'ın başına kadar üretilen altın 50.000 tondur. Geri kalan 250.000 tonluk asıl bulk üretim miktarı ise siyanürleme- ilave yöntemler sayesinde gerçekleştirilmiştir. Dünyada halen gerek teknik amaçla gerekse kuyumculuk amacıyla kullanılabilecek, yüzyıllarca insanoğluna yetecek kadar altın stoklarda mevcuttur. Buna rağmen, insanoğlunun içgüdüsel olarak altını çok sevmesi ve söz konusu metalin geri dönüşüme % 100 oranlarda cevap vermesi nedeniyle recycling uygulaması vardır.

Altının ana kullanım alanı olan kuyumculuk sektöründe, altın elementi mekanik özelliklerine biraz mukavemet biraz da kaynak alma kabiliyeti katmak için bakır veya gümüşle alaşımlandırılarak kullanılmaktadır. Altının ayarlanması denilen bu işlemden sonra, değişik kuyumculuk teknikleriyle değişik kuyumculuk eşyaları üretilmekte ve kullanıma sunulmaktadır. Bunların kullanım sırasında tahribata uğraması ya da altının tozlaşması nedeniyle kuyumculuk objesinin beğenilmez hale gelmesi altın hurdalarının temel kaynağıdır. Diğer önemli hurda kaynağı ise kullanılmış ve yahut bozulmuş elektronik cihazlardaki devre kartlarıdır. Gerek hurda kuyumculuk malzemesi gerek ise elektronik kartlardan üretilen diğer bir değişle recycle edilmiş altın saf değildir. Ticari anlamda altın kullanılmadan önce minimum % 99,9; maksimum % 99,99 safiyetinde alınıp satılmaktadır. Dolayısıyla, çeşitli kaynaklardan gelen veya elde edilen altının söz konusu safiyet değerlerinde olması gerekmektedir.

Hurda altının saflaştırılmasında klasik ve modern anlamda birçok yöntem kullanılmaktadır. Bunlardan en ucuz ve en uygun olanı kuartasyon (çeyrekleme) metodudur. Bu metoda ilaveten kral suyundan altın ifrazı, elektrolitik saflaştırma (Wohlwill vb.), Miller prosesi gibi yöntemler de kullanılmaktadır. Kuartasyon yöntemi en fazla % 25 altın içeren alaşımların nitrik asitte (kezzap) çözündürülerek saf altın elde etme işlemidir. Geleneksel tarzda, altını seyreltici metal olarak gümüş

ve bakır kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında, klasik olarak hala piyasada kullanılan kuartasyon (çeyrekleme) metodunun şartları deneysel olarak etüd edilmiştir. Gerçekleştirilen deneysel süreçte, kuartasyon yöntemine alaşım türü ve miktarının etkisi, ilave edilen nitrik asit miktarının ölçülmesi ve de alaşımın çözünme hızlarının kuartasyona etkileri gibi parametreler incelenmiş ve bu klasik rafinasyon yönteminin optimizasyonu amaçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Altının Tarihçesi

Doğada metal olarak bulunduğundan, karmaşık teknikler gerektirmeden geri kazanılabilesinden dolayı altın insanlığın ilk kullandığı metallere dendir. Au, Latince *Aurum* kelimesinden gelmektedir. Aurum, üstün nitelikli, değerli anlamına gelmektedir [1].

Günümüzden 6000 yıl kadar önce altın yataklarında ilk yapılan madencilik, basit yıkama işlemleri ya da alüvyon kum ve çakıl kaydırma teknikleri kullanılarak yapılmaktaydı. MÖ. 3200 yıllarında, Mısır hükümdarları zamanında altın, darphanelerde eşit boyda çubuklar halinde çekilerek para yapımında kullanılmıştır. Peru'da MÖ. 2000 yılına ait altın mücevher kalıntılarına rastlanmıştır. Altına önem veren eski medeniyetler arasında Amerika kıtasındaki Aztekler ve İnkalalar, Yunanlar, İranlılar, Makedonyalılar, Asurlular, Sümerler ve Lidyalılar sayılabilir. MÖ. 550 yıllarında Lidyalılar altını sikke olarak basmıştır. Altının para olarak kullanılmasıyla birlikte ticaret artmıştır [1].

Türkiye’de altın çıkarılan yerler; Mersin, Antakya, Niğde, Balıkesir, Kütahya, Bursa, İzmir ve çevresidir [2].

Altının kullanım alanları ise kuyumculukta süs ve ziynet eşyası olarak, altın kaplama ve süslemelerde, elektrik/elektronikte jak girişleri vb. araçlarda iletken olarak, diş hekimliğinde kaplama vs. olarak, dekoratif kullanım, madalya yapımı, resmi para, külçe stoklarıdır. Ayrıca, gümüş, platin ve palladyum gibi metallerle alaşım halinde uzay endüstrisinde, tekstil sanayinde altın tel ve iplik yapımında ve kimya endüstrisinde paslanmaya dayanıklı alet yapımında kullanılmaktadır [2]. Altının fiziksel görünüşü Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Altın [2].

2.2 Altının Genel Özellikleri

Altın, yumuşaklığı, kolay şekil alabilmesi, parlak sarı rengi nedeniyle insanların ilgisini her dönem çekmeyi başarmış soy bir metaldir. Soy metallerin göstermesi gereken özellikleri gösterir. Metalik altın, sarı parlak renkte ağır bir metaldir. 1B grubu soy metallerinden olan bu ağır metalin özellikleri arasında, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşı direnç, korozyon direnci, iyonlaşma serbestisi, diğer metallerle kolay alaşım yapabilme, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği sayılabilir. Altın, aynı zamanda doğada elementer halde tek başına bulunma özelliğinden dolayı da diğer metallerden ayrılmaktadır [3].

2.3 Altının Fiziksel Özellikleri

Altın, metaller arasında en yüksek süneklik ve dövülebilirliğe sahip yumuşak, sarı bir metaldir. Altın kübik sistemde kristalleşir, altın kristalleri genellikle düzensiz plakalar veya tanecikler şeklinde bulunur. Altın, yüksek termal ve elektriksel iletkenliğe sahiptir. Saf altın ve birçok altın alaşımı manyetik özellik göstermez. Altın ve manganez alaşımı manyetik, altın ve demir, nikel, kobalt alaşımları ferromanyetiktir [4].

Özellikle kuyumculukta altın, bakır ile (kırmızı altın), gümüş ile (yeşil altın) ve birçok elementle alaşım halinde kullanılır [3].

Erimiş kurşun, altın için iyi bir çözücüdür ve yangın testinde ve bazı ikincil eritme işlemlerinde kullanılmaktadır.

Altının genel fizisel özellikleri Çizelge 2.1’de gösterilmiştir.

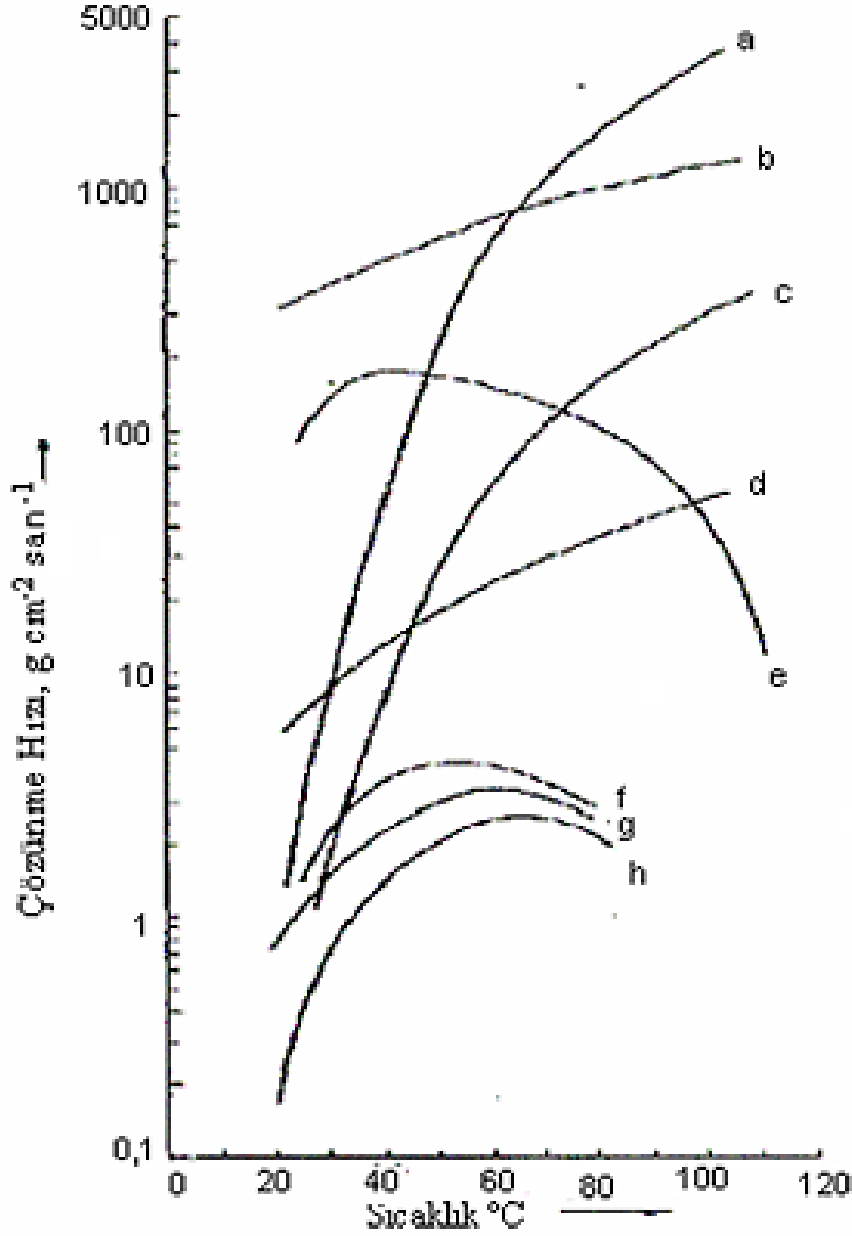
Çizelge 2. 1: Altının fiziksel özellikleri [5].

Özellik	Birim	Değer
Atom Numarası		79
Atomik Ağırlık	[g]	196,9665
Ergime Sıcaklığı	[°C]	1064,43
Kaynama Sıcaklığı	[°C]	2808
Atomik Yarıçap	[nm]	0,1422
Kristal Yapısı		YMK
Latis Sabiti	[nm]	0,407
Atomlar Arası Mesafe	[nm]	0,2878
Yoğunluk, 273 °K	[g/cm ³]	19,32
Sertlik, Brinell (10/500/90)	[kgf/mm ²]	25
Elastisite Modülü, 293 °K		7,747 x 10 ⁴
Poisson Oranı		0,42
Uzama	[%]	39-45
Sıkıştırılabilirlik, 300	[Pa ⁻¹]	6,01 x 10 ⁻¹²
Füzyon Isısı	[J/mol]	1,268 x 10 ⁴
Buharlaşma Isısı, 289 °K	[J/mol]	3,653 x 10 ⁵
	1000 °K	5,5 x 10 ⁻⁸
	1500 °K	8,5 x 10 ⁻²
Buhar Basıncı	2500 °K	4,9 x 10 ³
	3000 °K	7,1 x 10 ⁵
298 °K’de Spesifik Isı	[J/(g. K)]	0,1288
Termal İletkenlik, 273 °K	[W/(m. K)]	311,4
273-373 oK’de Termal Genleşme	[K ⁻¹]	1,416 x 10 ⁻⁷
Elektriksel Direnç, 273 °K	[Ω.cm]	2,05 x 10 ⁻⁶
Termal Direnç Sabiti 273-373 °K	[K]	4,06 x 10 ⁻³
298 °K’de Entropi	[J/K]	47,33

2. 4 Altının Kimyasal Özellikleri

Altın normal koşullar altında; suyla, kuru ve nemli havayla, ozonla, azotla, hidrojenle, florla, iyotla, kükürtle, hidrojen sülfürle ve yüksek sıcaklıklarda dahi oksijen ile reaksiyon vermez. Sülfürik asit, hidroflorik asit, fosforik asit, çok yüksek konsantrasyonlar hariç halojensiz nitrik asit ve pratikte tüm organik asitlerin seyreltik ya da derişik çözeltileri kaynama sıcaklığında olsalar da altına etki etmezler. Hidrohalojenik asit, nitrik asit, hidrojen peroksit ve kromik asit, serbest

halojen gibi bir oksidan ile birleştirildiği takdirde elde edilen çözeltide altın çözünür [4]. Ayrıca altın, su ve halojen karışımlarında ve selenik asitte de çözünebilmektedir. Şekil 2.2’de çeşitli endüstriyel çözeltiler içindeki altının çözünürlük hızlarının sıcaklıkla değişimi belirtilmiştir.



Şekil 2.2: İnce altın levhanın çeşitli oksidan çözeltiler içindeki çözünme hızı: a) kral suyu, 6 mol/L; b) HCl, 6 mol/L + Br₂, 0,2 mol/L; c) NaCN, 0,45 mol/L + 4-nitrobenzoik asit, 0,1 mol/L + NaOH, 0,2 mol/L; d) HCl, 6 mol/L + Cl₂ (doymuş); e) HCl, 6 mol/L + H₂O₂, 0,22 mol/L; f) NaCN, 1 mol/L + hava; g) NaCN, 0,45 mol/L + NaOH, 0,2 mol/L + hava; h) NaCN, 0,006 mol/L + Ca(OH)₂, 0,04 mol/L + hava [6].

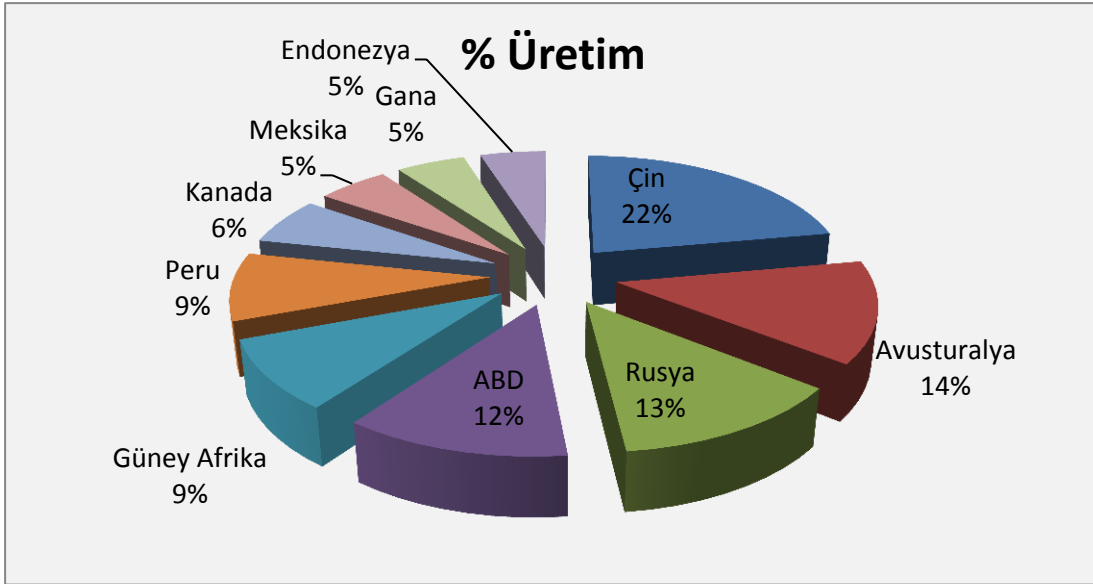
Metal hidroksitlerin, alkali metal tuzlarının, mineral asitlerinin ve alkali metal sülfürlerin sulu çözeltileri altını etkilemez. Bununla beraber, oksijen ya da siyanojen bromür; nitrobezoik asit, 3-nitrobenzenosülfonik asit, 4-nitrobenzoik asit gibi oksidanların varlığında; ayrıca sodyum tiyosülfat çözeltisi de oksijen varlığında altını çözer. Altın kuru halde klor ile bütün sıcaklıklarda; spesifik olarak ise 250 °C’de en fazla, 475 °C’de en az olacak şekilde reaksiyona girer. 475 °C’den itibaren, ergime sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda da geçerli olmak üzere reaksiyon tekrar hızlanır. Altın, çözeltilerinden elektrolitik olarak ya da kimyasal redüksiyonla geri kazanılabilir. Tetrakloroaurat(III) kompleksi varlığında, demir(II) tuzları, kalay(II) tuzları, kükürt dioksit, hidrazin, hidrazonium tuzları, oksalik asit ya da askorbik asit redüktan olarak kullanılabilir. Çok stabil olan disiyanoaurat kompleksi için çinko gibi kuvvetli redüktanlara ihtiyaç duyulur. Altın çözeltilerinden altın geri kazanımında kullanılan iyon değiştiriciler de bu kompleksten metalik altın redüklenmesinde kullanılabilir. Buna benzer bir sonuç, aktif karbon kullanımında da görülmektedir [4]. Altının farklı yükseltgenme kademeleri için potansiyel değerleri; 2.1, 2.2 ve 2.3’te verilmiştir [6].



Altın, birçok metal ile alaşım oluşturabilir. Altın ile gümüş, klasik metalurjik proseslerde aynı yolu izlerken alaşımların oluşmasında çinko, kurşun ve bakır, altın için toplayıcı ajan gibi davranır. Çünkü altın sırası ile çinko, kurşun ve bakıra karşı çok büyük afinite gösterir. Bu yüzden çinko, Parkes prosesinde ergimiş kurşunun içinden altının geri kazanılmasında kullanılır. Altının kurşun, tellür, selenyum, antimon ve bizmuta olan afiniteleri de yüksektir, ancak bu elementler mekanik proseslerde sorun yaratmaktadır [7].

2.5 Dünyada ve Türkiye’de Altın Sektörü

ABD, Kanada, Avustralya ve Güney Afrika, 42 bin 500 ton olan dünya toplam işletilebilir altın rezervinin % 65’lik hacmi ile ilk sıraları paylaşan ülkelerdir. Yine bu ülkeler, dünya altın üretiminin % 53’lük kısmını oluşturmaktadır. 2000 yılında, ABD, Kanada ve Avustralya, altın aramaları için dünyada yapılan 1.09 milyar dolarlık harcamanın % 49’luk iş hacmini oluşturmaktadır. Avrupa’nın ise bu pastadaki payı (Rusya hariç) % 1 civarındadır [8]. Altın üreticisi ülkelerin yıllık altın üretim miktarları Şekil 2.3’de verilmiştir.



Şekil 2.3: Altın üreticisi ülkelerin yıllık altın üretim miktarları [9].

Türkiye, dünya altın üretimi sıralamasında yer almadığı halde dünya altın talebinde Hindistan, ABD, Suudi Arabistan ve Çin ile birlikte beşinci sıradadır [8]. Altın potansiyeli açısından ise Türkiye’de tahmin edilen rezerv miktarı 267 yatak ile 6500 tondur [10]. Bu yatakların 13 tanesinin 150 tonun üzerinde, 40 tanesinin 30 ile 150 ton arasında ve 214 tanesinin de 30 tondan az altın içerebileceği varsayılmaktadır. Ancak, bu 267 yataktan sadece 9 tanesi işletilebilir halde olup toplam altın miktarı 338 tondur. Bergama, Ovacık yatağı işletmeye alınmış olup üretime başlanmıştır. Ayrıca, Uşak, Kışla’daki 144,5 ton rezervli saha Eldorado’nun iştirakçisi olan Tüprag tarafından işletmeye alınmıştır [11].

Türkiye’deki altın potansiyelinin yerinde değeri 70 milyar dolar, bu potansiyeli üretebilmek için arama ve yatırım harcamaları 20 milyar dolar olarak hesaplanmaktadır. Bu altın potansiyelinin ülkemize sağlayacağı 300 milyar dolarlık toplam katma değer ile 6500 kişiye doğrudan, 100.000 kişiye de dolaylı istihdam sağlaması beklenmektedir [12].

2.6 Altının Kullanım Alanları

Keşfedildiği tarihten itibaren altın, gerek kolay şekil verilmesi gerekse de kolay kolay kaybolmayan parlak sarı renginin etkisiyle insanların ilgisini çekmiş güç ve zerafetin simgesi olarak kullanılmıştır [9]. Altının para olarak kullanımı ise Lidyalılardan 19. YY.’a kadar devam etmiş, Birinci Dünya Savaşı’ndan sonra ise kağıt para kullanımının ve basımının yaygınlaşması sonucunda basılan kağıt para karşılığında kullanılan tahvil olarak değer görmüştür. Tedavülden kaldırılan altın paralar koleksiyoncular tarafından ilgi görmüştür. Günümüzde ise altının yüzde 4’lük kısmı para, madalya ve külçe olarak yatırım ve koleksiyon amacıyla kullanılmaya devam edilmektedir [13, 14].

Dünyada üretilen altının % 86’sı süs ve ziynet eşyası olarak kuyumculuk sektöründe % 2 oranında dışçilikte kullanılmaktadır. Dışçilikte, altının kullanımı yaklaşık 3000 yıla dayansa da 1900’lü yıllarda platin, altından daha ucuz olması nedeniyle dışçilikte kullanılmaya başlanmış, sonradan fiyatının tekrar yükselmesine rağmen, ağır içindeki kimyasal stabilitesi iyi olması nedeniyle kullanılmaya devam edilmiştir [15].

Altının mükemmel bir termal enerji veya ısı iletkenliği özelliğine sahip olması, geleneksel endüstride bulduğu geniş kullanım alanlarının yanında uzay teknolojisinde de kullanılmasına olanak sağlamıştır. Uzay araçlarındaki pek çok elektrik devresi çok yüksek derecede ısı ürettiğinden, altın, bu ısıyı aletlerden dışarıya taşımak için gereklidir. Sıcaklığın 3300°C’ye ulaşabildiği uzay mekiğinin ana motorunun egzozunda % 35 oranında altın içeren bir alaşım kullanılmıştır [8].

Altının kullanıldığı bir diğer sektör olan otomotiv sektöründe, standart donanım haline gelmiş güvenlik amaçlı hava yastıklarının darbe anında şişmesi için altın kaplı malzeme kullanılır. Bir otomobilin ömrü yaklaşık 10-15 yıl; malzemenin kullanıldığı ortamın sıcak, kirli ve yağlı olmasından dolayı altının seçilmesinin nedeni korozyona karşı direncidir. Altın, endüstri sanayisinde % 2'lik kullanım oranına sahiptir [16].

Altın, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özellikleri, gelişen elektronik endüstrisinde vazgeçilmez olmasını sağlamıştır ve % 6'lık pay ile bu sektörde işlem görmektedir. Yüksek dövülebilme özelliği ile 25 µm çapında çok ince tellerin üretilmesini ve bu tellerin birbirleriyle ve diğer metallerle kolaylıkla kaynaklanabilmesini mümkün kılan altın, böylece mikro elektronik devrelerin yüksek hızda çalışmasını sağlamaktadır. Bu sektörlerin dışında mimaride ve uydu araçlarında yalıtım amacıyla altın folyo kullanımı görülmektedir [13, 17].

2.7 Altın İçeren Birincil ve İkincil Kaynaklar

Altın kaynakları birincil ve ikincil kaynaklar olarak sınıflandırılmaktadır.

2.7.1 Birincil kaynaklar

Birincil kaynaklar altın cevherleridir. Altın cevherleri; Serbest altın ihtiva eden cevherler, Plaser tipi cevherler ve Refrakter tipi cevherler (sülfür ya da karbon içerikli) olarak üçe ayrılmaktadır [18].

İkincil kaynaklar ise kurşun rafinasyonundan oluşan zengin köpük, bakır ve gümüş rafinasyonlarından oluşan zengin anot çamurlarıdır. Bunların dışında platin gurubu elementleri de içeren cevherler birincil kaynak olarak sayılabilir ancak bu cevherlerin içindeki altın, platin gurubu metallerin kazanılmasından sonra elde edilebilir [6].

Şekil 2.4'de ergitilmiş metalin kalıplara dökülmesi gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Ergitilmiş altının külçeler halinde dökülmesi [19].

Serbest altın içeren ve plaser tipi cevherler, geri kazandırılırken Siyanürleştirme– çinko ile sementasyon veya Aktif karbon üzerine adsorbsiyon– dore metal ergitmesi işlemlerinden biri seçilir. Ardından rafinasyon kademeleri uygulanır. Refrakter tipi cevherlerde ise bazı ön işlemler uygulanmalıdır. Çünkü, sülfür ve karbon mineralleri doğrudan siyanürleştirme işlemlerini engellemektedir. Altının oksidasyonu ile karbon ve sülfür minerallerinden ayrışması böylece siyanürleştirmeye uygun hale getirilmesi gerekir. Böylece altın geri kazanım yüzdesi artar [18].

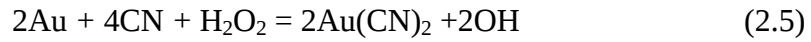
2.7.2 Birincil kaynaklardan altın üretim yöntemleri

2.7.2.1 Siyanürasyon ile altın üretimi

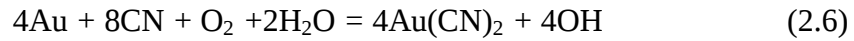
Siyanürleştirme, en uygun kullanılan yöntemdir. Siyanür çözeltisinden metal kazanım veriminin yüksek olması ve altın kazanımının kolaylığı en çok kullanılan teknoloji olmasını sağlar.

Siyanürleştirme işleminde, küçük boyuta getirilen cevher, pH=10 ile 12’de ve oksijenli ortamda siyanür çözeltisine (NaCN veya KCN) maruz bırakılarak altının çözünmesi sağlanır. Bu işlem, karıştırmalı liç veya yığın liçi yöntemiyle yapılır.

Çözelti filtrelendikten sonra altın ya çinko tozu ile çöktürülerek (Merrill-Crowe Yöntemi) ya da aktif karbona yükleme-sıyırma-elektroliz yoluyla kazanılır. Bu yöntemlerle elde edilen altın içeren ürün, saf olmadığından rafinasyonu şarttır. Altının siyanürlü ortamda çözünmesi 2.4 ve 2.5'deki reaksiyonlar uyarınca meydana gelir.



Altının alkali siyanür içinde çözünmesi reaksiyonu, anodik bir reaksiyondur ve $\text{Au}(\text{CN})_2$ kompleksi oluşur. Oksijenin katodik reaksiyonu da sistem içerisinde yer alır.



Denklemleri 2.6, toplam reaksiyon denklemdir.

Altının siyanürle çözünmesinde, sıcaklık, pH, altının yüzey alanı, tanecik büyüklüğü, karıştırma hızı, çözelti konsantrasyonları ve diğer iyonların varlığı çözünürlüğü etkileyen faktörlerdir. Siyanür iyonu sulu çözeltide H^+ iyonlarıyla hidroliz olur ve HCN gazı meydana gelir. pH=9,3'te siyanürlerin yarısı, pH=8,4'te ise % 90'ı HCN'e dönüşür. HCN son derece zehirli bir kimyasal birleşiktir. Liç prosesi sırasında H^+ iyonlarının diğer bir değişle pH'nın kontrolü çok önemlidir. Bu nedenle, altına yönelik siyanür liç işlemlerinin minimum pH=10'da yapılması HCN kaybını azaltmak için zorunludur [1,7].

2.7.2.2 Oksijen basıncı altında alkali ortamda siyanürleştirme

Sülfürlü refrakter cevherlerinden çok ince dağılmış altının eldesi için ideal bir yöntemdir. Ayrıca, altının çok ince dağılmış olduğu oksitli altın cevherlerine de uygulanabilir. Bu tür liç işleminin atmosfer basıncı altındaki alkali ortamdaki siyanürleştirme işlemlerinden daha etkili olduğu son zamanlardaki çalışmalarla kanıtlanmıştır. Basınç altında siyanürleştirme işlemi en yüksek 60 °C civarında

yapılmalıdır. Bunun nedeni 62 °C'nin üzerinde siyanürün HCN'e parçalanmasıdır. Stibnit içeren konsantrelerde siyanürle altın kazanımı söz konusu olduğunda basınçlı liçin pH=10'dan daha asidik ortamlarda yapılması optimum sonuçlar için gereklidir.

2.7.2.3 Karbon ile birlikte çözündürme (CIP)

Aktif karbon içeren siyanürlü çözeltilerle altın cevherleri liç edildiğinde oluşan altın siyanür (AuCN_2) aktif karbon tarafından adsorbe edilmektedir. Çözeltiye aktif karbon ilave edilerek altın kompleksinin çözeltiye geçmesi değil aktif karbona tutunması sağlanır.

Aktif karbon; altın klorür ve siyanürün kuvvetli bir şekilde tutunmasını sağlar. Böylece, altının sıvı faza geçmesi önlenerek normal liçten sonra gerekli olan katı-sıvı ayırma işlemine gerek kalmaz. Doymuş aktif karbon çözelti ortamından alındıktan sonra sıyırma işlemine tabi tutulur. Sıyırma çözeltisindeki altın ve gümüş istenirse çinko tozu sementasyonuyla veya daha çok uygulanan elektrolitik redüksiyon yoluyla kazanılır.

2.7.2.4 Özel reaktif ilaveleriyle liç

Malonitrilin ($\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_2$), sodyum siyanürden daha etkili bir refrakter altın çözücüsü olduğu 1960'ların sonuna doğru keşfedilmiştir. Ancak; malonitrilin zehirli ve oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip bir kimyasal olması ve çözeltideki altın kompleksinin çinko ile çöktürme işleminin mümkün olmaması bu reaktifin kullanılmamasındaki engellerdir. Malonitrinil ile çalışırken çalışma şartlarının emniyet sınırlarında yapılması çok önemlidir.

Plaser, oksitli, arsenikli ve sülfürlü cevherlerdeki altın eldesinde amonyumtiyosülfat, kalsiyum siyanür, brom siyanür, nitrik asit, tioüre, sodyum tiosülfat gibi çeşitli reaktiflerde kullanılabilir. Ancak siyanüre alternatif olarak gösterilen bu reaktiflerin, ekonomik ve teknolojik kullanımındaki güçlükler nedeniyle siyanürleme

altının hala birincil ve ikincil kaynaklardan kazanılmasında en geçerli yöntem olarak bilinmektedir [20-23].

2.7.3 İkincil kaynaklar

Altının ziynet eşyası olarak kullanılmasının yanında; havacılık, dişçilik, elektronik, iletişim gibi sektörlerde de kullanılması yaygındır. Bu yüzden; zamanla hurda haline dönen bu sektörlerdeki altının geri dönüşümü ikincil kaynaklar olarak adlandırılır. Bu kaynaklar, metalik olanlar ve olmayanlar olarak sınıflandırılır.

Metalik kaynakları kütle halindeki altın parçaları olarak özetleyebiliriz. Kuyumculukta, dişçilikte, elektronikte, iletişimde kullanılan altın parçaları bu sınıfa girmektedir. Kuyumculuk proseslerinden döküm ve preste bu atıklara rastlanır. Bu hurdaların renk, ayar, alaşım özellikleri incelenerek döküm için şarja ilave edilebilir. Kullanılan ziynet eşyaları da yine kuyumcular tarafından geri dönüşüme kazandırılabilir. Dişçilikte kullanılan altın alaşımları ile kuyumculuktan gelenler en temiz ve basit değerli altınlardır.

Altın, elektronik sektöründe yüksek iletkenlik, düşük oksitlenme ve sülfürlenmeme özelliklerinden dolayı tercih edilmektedir. Jak girişlerinden altın tellere, bağlantı elemanlarına ve transistörlere kadar birçok elektronik alanda kullanılan altının geri dönüştürülebilmesinde sınıflandırma işleminin hassas yapılması, bu yüzden de rafinasyon tesislerinde işlenmesi önemlidir. Altın kaplamalardan gelen hurdalarda ise prosesin büyüklüğüyle verim doğru orantılıdır.

Kuyumculuk hurdaları, geri dönüşümün en büyük hacmini oluşturur. Kirliliğe göre yüksek ve düşük kaliteli olarak sınıflandırılır. Yüksek kaliteli hurdalar % 20'nin üzerinde altın içerip doğrudan geri kazanıma yollanabilir. Düşük kaliteli olanlar ise kalite yükseltme işlemine tabi tutulmalıdır.

Hurdaların geri kazanımında; hurdanın oksitlenme miktarına, yabancı maddenin temizliğine, hurdanın temizlik kalitesine, zararlı kirleticilerin miktarının kontrolüne dikkat edilmelidir.

Metalik olmayan kaynaklar ise altının işlenmesinden oluşan tozlar, cüruflar ve küçük partiküllü artıklardır. Ramat olarak adlandırılan bu partiküller %0,1-9 arasında altın içerebilir. Altına yapılan kesme, cilalama, öğütme gibi işlemler ramatları oluşturur. Bu işlemler sırasındaki toz partiküller, işlem sahasında ya da kıyafetlerde bulunabilir. Tozların toplanması için işlem sırasında aspiratör vb. yardımcı elemanlar ile kıyafetlere bulaşanların toplanması için özel filtreli makinelerde yıkama yapılmalıdır.

Banyo atıklarındaki altınlar temizleyici maddelerin etkisiyle kaybolabilir. Bunun için banyo atıklarındaki altın kostik, alüminyum ve çinko ile çöktürülür. Kayıpları önlemek için üretimde kullanılan her bir proseste tartım yapılarak kayıplara neden olan işlemlerin tespiti ve kayıpların giderilmesi için çalışma yapılabilir.

Çeşitli atıklar içinde altın oranının değişimi Çizelge 2.2’de gösterilmiştir.

Çizelge 2. 2: Çeşitli atıklar içinde altın oranının değişimi [24].

Malzemeler	Altın Yüzdesi (% ağırlık)
Eski takılar	% 39-73
Dişçilikten gelen altınlı hurdalar	Yaklaşık olarak % 66
Kuyumcu tezgah hurdaları	% 19-52
Lavabo çamurları	Yaklaşık olarak % 6-8
Halılar ve ahşap yer kaplamaları	% 0,1-9
Eski ergitme potaları	% 0,8-5
Cila ve yer ramatı	% 0,5-5
Saat kayışları ve çeşitli altın kaplı hurdalar	% 0,25-5
Gözlük çerçeveleri	% 2,4
Zımpara kağıdı, yer çöpleri, fırçalar ve diğer atölye çöpleri	% 0,1-4
Seçilmiş elektronik metalleri, iğneler, bağlayıcılar v.b.	% 1
Elektronik panolar, v.b.	% 0,007-0,03

2.7.4 İkincil kaynaklardan altın ifrazı ve rafinasyonunda kullanılan yöntemler

İkincil kaynaklardan altın eldesinde; çevresel, teknolojik, maddi sonuçlar dikkate alınarak kullanılan yöntemler aşağıda sıralanmıştır.

2.7.4.1 Küpelasyon

Altın, gümüş, platin gibi değerli metalleri bazik metallere ayıran bu yöntem, değerli metalleri birbirinden ayırmakta yetersiz kalır. Aynı zamanda bu yöntem altın, gümüş gibi değerli metallerin miktarının belirlenmesinde kullanılan önemli bir kantitatif analiz metodudur.

Küpelasyon işleminde, cevhere veya atıklara redüksiyon esaslı bir ergitme işlemi uygulanır. Bu işlem sonunda altın, gümüş ve değerli metaller metalik fazda diğer elementler ise cüruf fazında olmak üzere iki ayrı fazda toplanır.

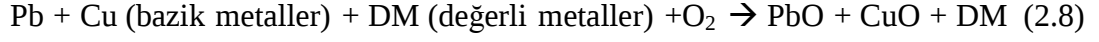
Küpelasyon işleminin verimli olmasında, soy metallerin yüksek sıcaklıklarda ergimiş kurşun ile alaşım oluşturmak için yüksek afinite göstermeleri, bu arada diğer elementlerin bu afiniteye sahip olmamaları önemli rol oynar. Cüruf yapıcılar, litarj (kurşun oksit) ve redüktanlar, rafine edilecek maddelerle birlikte potaya yerleştirilir. Fırınlama işlemi sırasında redüksiyon meydana gelir ve soy metaller kurşunla birlikte metalik faza geçerken diğer elementler cüruf fazını oluşturur. Eğer cevher veya atıklar içinde altın ve değerli metaller çok ince dağılmış ise (dissemine) bunların geri kazanılması için ince öğütülmüş litarj kullanılması şarttır.

Küpelasyon işlemi sırasında litarj ilave edilen kömürle denklem 2.7 uyarınca redükte olur.



Pota içindeki karışımın ergitilmesi işlemi tamamlandıktan sonra sıvı ürün konik pik kalıplarına dökülür. Alınan katıdaki kurşun ayrılarak alındıktan sonra dövülerek küp şekline getirilir. Daha sonra kurşun küpleri genellikle kemik külünden veya portlan çimentodan yapılmış küpeller içine yerleştirilerek oksidan ortamda 800 veya 900 °C'a ısıtılır (Bz. Şekil 2.5). Bu sıcaklıkta ergimiş durumdaki kurşun, küpel tarafından cüruflaştırılarak cürufa geçmeyen soy metaller dore metal denilen bir alaşım halinde alınır. Soy metalleri toplayan kurşunun okside olması için fırın oksidan olarak ayarlanır. Küpel tarafından emilen soy olmayan metaller ve kurşun oksitlenir; kurşun

oksitlerin bir kısmı buharlaşır. Pb bulyonu ergirken, bazik metaller ve bakır, kurşun oksit cürufu ile muamele edilir. Şekil 2.6'da soğumaya bırakılan küpeller ve küpel içinde oluşan altın bulyon görülmektedir. Böylece değerli metaller, denklem 2.8'de görüldüğü gibi ayrıışmış olur.



Küpelasyon işlemleri için kullanılan küpeller (potalar) kemik külleri, çimento ve ya manganoksit içerirler. Oksitlenen kurşunun küpel tarafından emilmesi için porozif yapılı olması beklenir. Bu emilme işleminde maddelerin yüzey gerilimi de hesaba katılır.



Şekil 2.5: Küpelasyon [24].



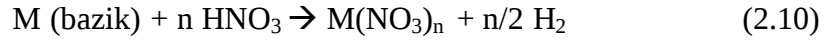
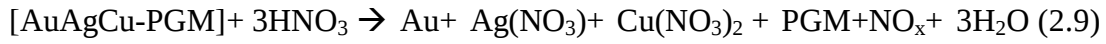
(a) Soğumaya bırakılan küpeller **(b)** Küpel içinde oluşan altın bulyon

Şekil 2.6: Küpelasyon işlemi [24].

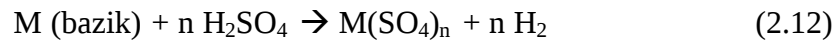
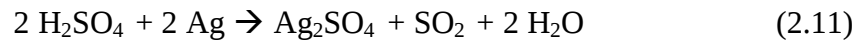
2.7.4.2 Çeyrekleme

Hurda altın, nitrik asitte çözünebilen diğer metallerle ergitilerek yüzdesi % 25'in altına çekilir. Metal, sıvı haldeyken suya dökülerek granüller haline getirilir. Böylece yüzey alanı maksimize edilerek çözünme reaksiyonunun hızlanması sağlanır.

Yarı soy ve soy metallerin oksidasyon potansiyelleri hidrojenden daha negatif olduğu için, asitlerde çözünme sırasında asit köklerini tuz çözeltilerine çevirirler. Çeyreklenmiş metal alaşımının nitrik asitte muamelesi sırasında zehirli NO_x ve NO₂ gazları oluşur. Denklem 2.9 ve 2.10'daki reaksiyonlara göre çözünmeler gerçekleşir.



Bu reaksiyonlar sonucunda kalan çamur nitrik asitte çözünmeyen altın, ve platin grubu metalleri (PGM) içermektedir. Nitrik asit çözeltilisinin süzülmesi ve çözünmeyen kısmın tekrar ergitilmesi sonucu % 99,5 saflıkta altın elde edilebilmiştir. Çeyrekleme, bir ön rafinasyon işlemi olarak kullanılabilir. Alaşımda en fazla % 10 bakır ve eser miktarda kurşun olduğu durumlarda nitrik asit yerine yabancı maddelerin çözülmesi için sülfürik asitte kullanılabilir. Sülfürik asit ile bazik ve asidik metallerin verdiği reaksiyonlar, 2.11 ve 2.12'de verilmiştir [25, 26]:



CuSO₄ tuzu kaynayan sülfürik asit içerisinde çözünürken soğutma esnasında yeterli kristal suyu bağlayamadığından dolayı beyaz renkli susuz tuz olarak çöker.

2.7.4.3 Miller prosesi

Altının saflaştırılması için bazik metallerin ve gümüşün, klorür veya uçucu klorlü bileşikler ile muamele edilerek uzaklaştırılmasıyla gerçekleştirilen yöntemdir. 400 °C üzerinde altın klorürleri kararsız davranış gösterirken bazik metal ve gümüş

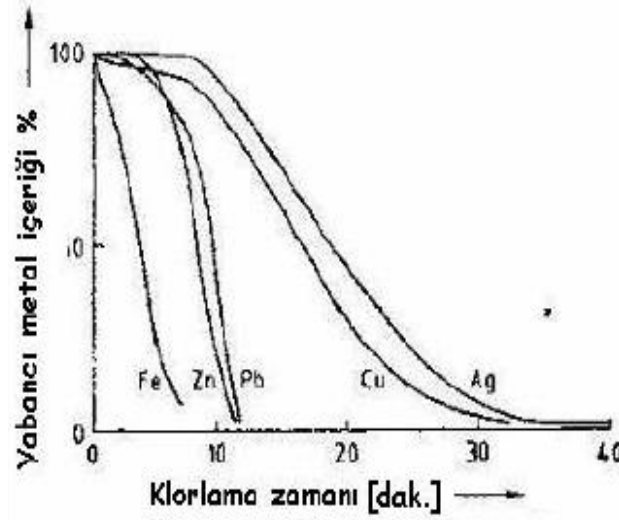
klorürlerinin kararlı davranış göstermesi bu işlemin ana prensibini oluşturur. Muamele işlemi klor gazı üflenerek gerçekleştirilir. İşlemden kullanılan pota malzemesi saf alüminadır.

Çizelge 2.3'te çeşitli metal klorürlerin kaynama sıcaklıkları verilmektedir. Bu değerlere göre proses sıcaklığı 1100 °C'ye çıkarıldığı takdirde gümüş klorür dışındaki diğer klorürler buhar fazına geçerek uzaklaştırılır. Gümüş klorür ergimiş altın üzerinde sıvı durumda (gümüş kaymağı) kalırken kahverengi renkli AuCl buharlaşması oluşur oluşmaz işlem sonlandırılır. Bu yöntemle yaklaşık %99,5 saflığında altın elde edilebilir [27].

Çizelge 2. 3: Klorürlerin kaynama sıcaklıkları [7].

Klorürler	Kaynama Sıcaklıkları [°C]
AgCl	1554
CuCl	1490
PbCl ₂	954
FeCl ₂	1023
FeCl ₃	319
ZnCl ₂	732
CuCl ₂	655

Bu yöntemde platin grubu elementler, saflaştırılmış altın içinde kalmaktadır. Miller prosesi % 50 ve üzeri altın oranlarında verimli olarak çalışan bir proses olmasına karşın altın kaybı riski ve klorürün korozyon etkisi bu prosesin en önemli handikaplarıdır. Şekil 2.7'de Miller prosesinde klorlama süresinin bir fonksiyonu olarak empüritelerin giderilmesi gösterilmiştir.



Şekil 2.7: Miller prosesinde klorlama süresinin bir fonksiyonu olarak empürিতelerin giderilmesi [6].

2.7.4.4 Wohlwill elektrolizi

Wohlwill Prosesi'nde her biri 2 M'lık hidroklorik asit ve tetraklorik asitten oluşan bir çözelti hazırlanır. Saflaştırılmak istenen ham altın anot iken, katot olarak önceleri 0.25 mm kalınlığında saf altın levha kullanılsa da günümüzde Ti daha çok kullanılır. 12 kg ağırlığında dört ya da beş anot bulunan bir Wohlwill hücresinde, anotlar, 280x230x12 mm ölçülerindedir. Maksimum hücre voltajı ve anodik akım yoğunluğu sırasıyla 1,5 V ve 1500 A/m²'dir [27]. Denklem 2.13 ve 2.14'de anotta gerçekleşen reaksiyonlar, denklem 2.15 ve 2.16'da ise katotta gerçekleşen reaksiyonlar verilmiştir.

Anotta:



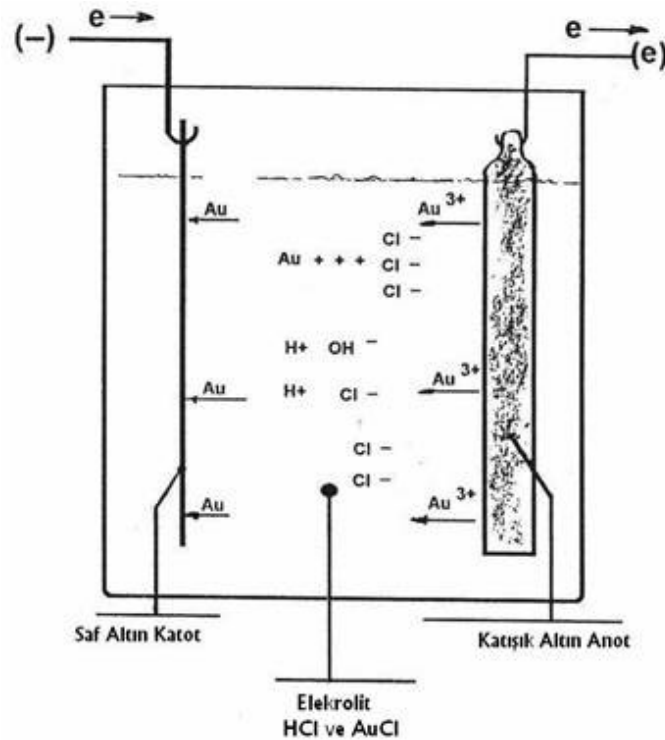
Katotta:



Hücrenin çalışma prensibinde, anottaki saflaştırılacak olan altın asit çözeltisinde çözünerek katotta birikmesi sağlanır. Çözünen diğer metaller çözeltide kalırken gümüş klorürün (AgCl) çözünürlüğü düşük olduğu için çökerek tabanda birikir. Bu çökeltide altın bulunabilir.

Wohlwill hücresinde, anot yüzeyinde pasivasyon ihtimali olduğu için Ag miktarı düşük tutulur. Teknik açıdan çözünebilir empüriteler anotta yüksek konsantrasyonlarda bulunması mümkün olabilir ancak yüksek safiyette altın eldesi için temiz çözelti gerektiğinden çözülebilir empürite konsantrasyonunun anot altındaki miktarlarının düşük tutulması önemli bir gerekliliktir.

Wohlwill yöntemi küçük ölçekli işlemlerde ekonomik açıdan çok verimli değildir. Bu nedenle, maden cevherlerinden elde edilen altının rafinasyonunda kullanılır. İkincil kaynaklardan altın elde edilirken ise ramatlara Miller ya da çeyreklemeye işlemleri önceden uygulanmalıdır. Şekil 2.8’de Wohlwill hücresi şematik olarak gösterilmektedir.



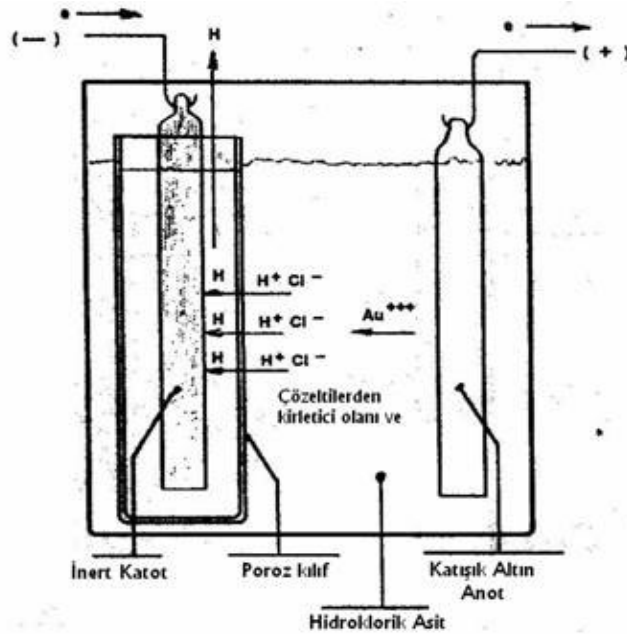
Şekil 2.8: Wohlwill hücresinin şematik gösterimi [1].

2.7.4.5 Fizzer hücre işlemi

Fizzer hücresi, Wohlwill hücresinde kirlenen çözeltiyi temizlemek için oluşturulur. Fizzer hücresinin asıl amacı, AuCl içeren bir çözelti elde etmek olduğu için anot ve katot yarı geçirgen seramik bir zar ile çevrilir. Böylece çözünemeyen metaller çökelti oluştururken $[AuCl_4]^-$ anot bölgesinde tutulur. Yarı geçirgen membran ise hidrojen migrasyonu sağlar [28, 29]. Migrasyon işlemi denklem 2.17'deki reaksiyona göre katotta gerçekleşir. Anotta gerçekleşme ihtimali olan pasivasyonun nedeni % 10'dan daha fazla gümüş bulunmasıdır. Doğru akım, alternatif akımla birlikte uygulanarak % 20'ye kadar Ag varlığı kabul edilebilir. Fizzer hücresinin önemli bir özelliği, NO_x gazı oluşmadan klorür çözeltisi elde edilmesidir. Gümüşün anottan kazanmasıyla, gümüşün geri kazanımı sağlanır. Bu işlem küçük ve orta ölçekli prosesler için idealdir.



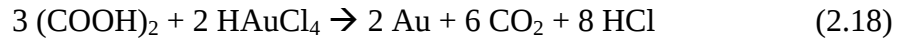
1986 yılında Shore'un yaptığı değişiklikle çözeltide HCl yerine NaCl kullanılmıştır. Böylelikle klor kaynağı olarak NaCl daha ekonomik bir uygulama getirmiştir. Şekil 2.9'da Fizzer hücresinin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 2.9: Fizzer hücresinin şematik gösterimi [1].

2.7.4.6 Solvent ekstraksiyon

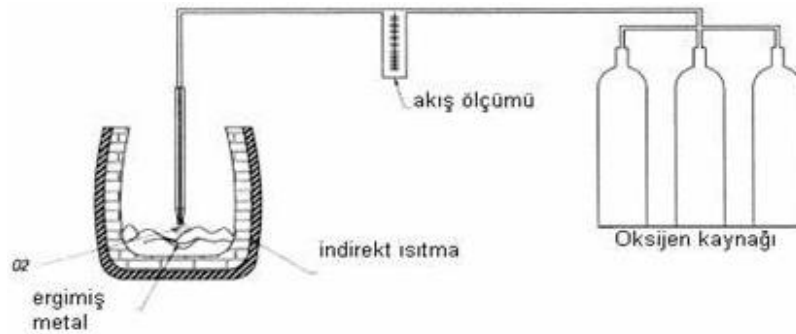
Hammaddede altın içeriğinin düşük ya da kaynağın kirli olması durumlarında doğrudan yapılan rafinasyon saf olmayan bir ürün eldesine neden olur. Bu sebeple, kaynağın temizlenmesi için solvent ekstraksiyon adı verilen işlem geliştirilmiştir. Kirleticiler; ketonlar, alkollertribütilfosfat (TBP) ve aminler gibi organik maddeler içeren bir çözelti ile temizlenir. 1971'den itibaren Inco PGM rafinerisi dibütilkarbitol (dietilen glikol dibütil eter)'i organik madde olarak kullanmaktadır. Organik faza geçen altın 1,5 M HCl ile sıyrılarak çözeltiye alınır. Son olarak sıyırma çözeltisinden altını kazanmak için denklem 2.18'deki reaksiyon uyarınca oksalik asit kullanılmaktadır [24, 25].



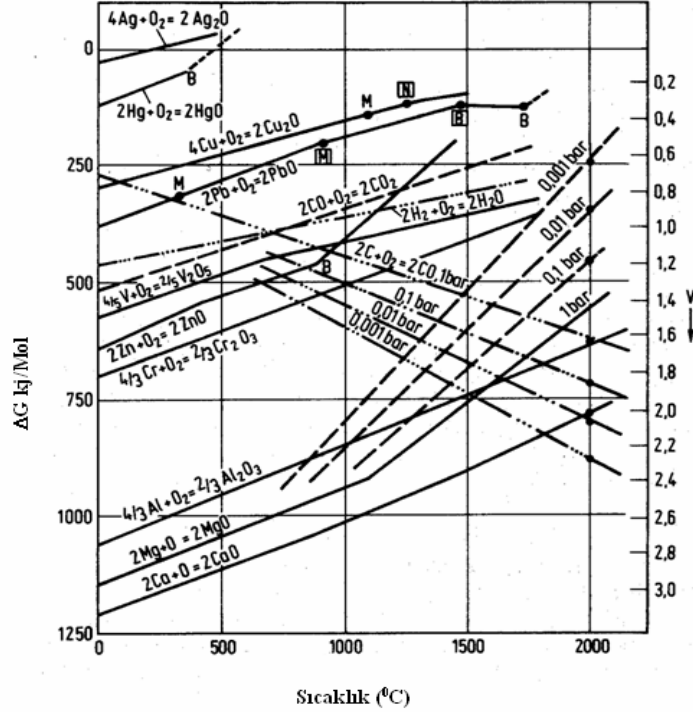
Solvent ekstraksiyon yöntemi daha ziyade büyük ölçekli işletmelerde kullanılan bir yöntemdir.

2.7.4.7 Selektif oksidasyonla rafinasyon yöntemi

Altından daha bazik olan kirleticileri okside etmek için geliştirilen bu yöntemde, sıvı metal üzerine kontrollü olarak oksijen üflenir (Şekil 2.10). Bazik karakterli cürufılaştırıcılar ilave edilip, sıcaklık 1100 °C'ye çekilerek ergitme yapılır. Şekil 2.11'deki Ellingham diyagramına göre bazik metallerin önemli bir kısmı giderilir. Şarj malzemesinin miktarı nozul çapı, nozulun ergitilecek malzemeden olan uzaklığı, oksijen basıncı ve oksijen akış hızı prosesin verimini belirleyen etmenlerdir [30].



Şekil 2.10: Direkt oksitleyici rafinasyon işleminin şematik olarak gösterimi [13].



Şekil 2.11: Oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri [6].

2.7.4.8 Kral suyu prosesi

Kral suyu, hacimce 3:1 oranında klorik ve nitrik asit oluşturulan çözeltidir. Altının çözümlendirilmesi için bilinen en eski yöntem olan kral suyunda altının çözülmesi, denklem 2.19 ve 2.10'deki reaksiyonlara göre gerçekleştirilir:

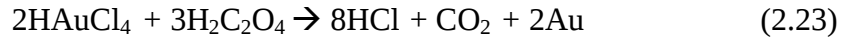
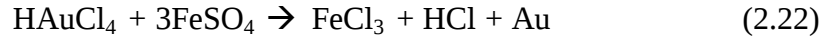


Altın suyuna alternatif olarak kral suyu işleminde oluşan azotoksitlerin zararlı etkisini ortadan kaldırmak için HCl ve hidrojenperoksit karışımları da kullanılmaktadır. Bu çözücü ortamın kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Ancak, yüksek sıcaklık ya da çözünmüş bazik metallerin etkisiyle peroksidin ayrışması sebebiyle stakiyometrik olarak kullanım verimi düşük olmalıdır.

Altın, platin, paladyum, bakır, kurşun ve kalay gibi metaller hurdanın kral suyuyla muamele edilmesiyle çözünürken, gümüş klorür, rutenyum, iridyum, rodyum ve

osmiyum çözünmeyerek veya çözünmeyen bileşikler oluşturarak çöker. Kral suyunda altın çözünmesi rengi sarıya döndürürken bakır varlığı sarı rengi yeşile dönüştürür [30, 31].

Sülfür dioksit (Bkz. denklem 2.21), sodyum sülfid, sodyum meta bisülfid gibi sülfid esaslı redüktanlar altının çöktürülmesi için kullanılır. Organik redüktan olarak okzalik asit (Bkz. denklem 2.23) ve formiyatlar kullanılır. Demir sülfat (Bkz. denklem 2.22), kalay klorür, tartaratlar, sitratlar, asetatlar, bazı şekerler, odun kömürü, hidrojen ve hidrojen sülfür de kullanılan diğer redüktanlardandır. Kazanılan deneyimler sonucunda, sodyum bisülfat (Bkz. denklem 2.24) en tercih edilen redüktandır.

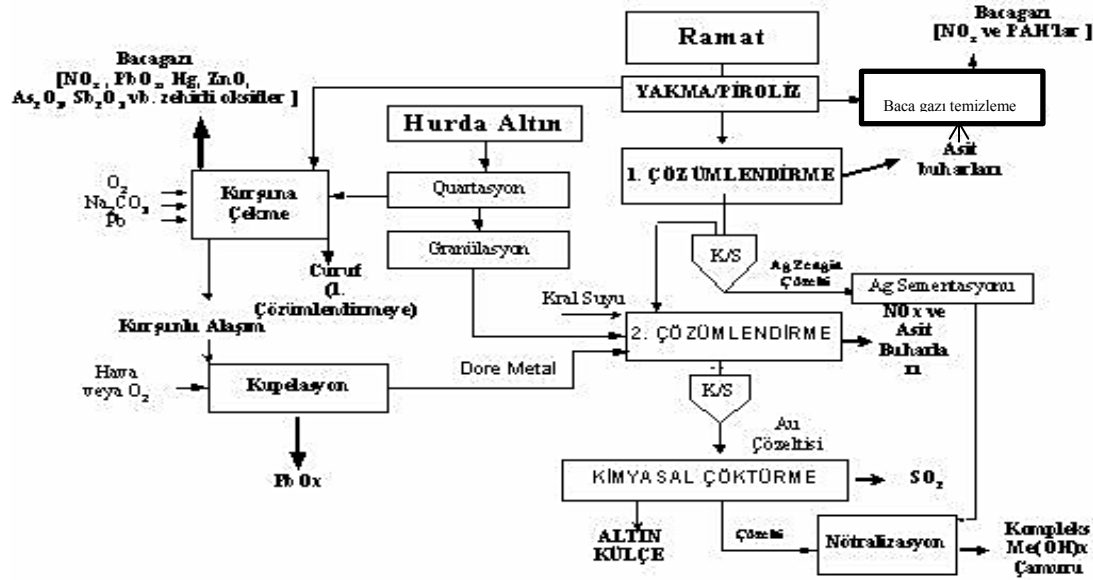


Altın ile beraber başka metallerin çökmesi ve çözeltiyi kirleten maddeler tarafından altının sarılması yüzünden çöktürme prosesinde her zaman %99.99'a yakın safiyette altın elde etmek mümkün değildir. Çözeltideki yüksek konsantrasyondaki gümüş, gümüş klorür çözeltisinin oluşturur ve suda çözünmediği için çöker. 25 °C'de AgCl'nin suda çözünürlüğü 0,00172 g/L iken HCl bu değerler 0,035-0,56 g/L arasındadır. Sıcaklığın konsantrasyona etkisi bu değerlerde de değişime sebep olur. İşleme alınan hurdalar % 10'un üzerinde gümüş içermesi durumunda oluşan klorür reaksiyon hızını olumsuz etkiler. Bu etkiyi azaltmak için daha düşük gümüş yüzdeli hurdalar birlikte ergitilir ya da nitrik asitle ön işlem yapılır [20, 32-35].

2.8 Türkiye'de Altın Geri Kazanım Uygulamaları

Dünyanın üçüncü büyük altın işleyicisi olan Türkiye, OECD verilerine göre yıllık 400 tonluk altın işleme hacmiyle dünyada üçüncü sıradayken bunun 150 tonluk

civarı ithaldir [30]. Kuyumculuk faaliyetlerinde kullanılan siyanürler ise zararları giderilmeden kanalizasyon sistemine verilmektedir. İkincil kaynaklardan elde edilen altın süprüntüleri ve tozları ise küçük ramat atölyelerinde geri dönüştürülür. Bu atölyelerin geri kazanım prosesleri ve atıkları ise Şekil 2.12’de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

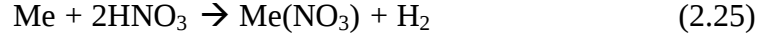


Şekil 2.12: İşletmelerde uygulanan ve altın rafinasyon ve atölye atıklarından altın geri kazanımının genelleştirilmiş akış şeması [30].

Soy metal sektöründeki atölyeler hurdaları ergiterek kimyasal bileşimi belirsiz ve yeniden ayar tutulması zor olan karışımlar (takoz) oluşur. Bunların yanı sıra soy metal bulyonları -ramatlar ve yer süprüntülerinin kurşunla muamelesi ve kurşunun uçurulmasıyla elde edilir- da ayarı tanımlanmamış hurdalardandır. Kupelasyonda, kurşun miktarı verimi etkiler. Bu sebeple oluşturulan kurşun külçelerinin oksijenle temas ettirilerek kurşun oksit olarak kurşun uzaklaştırılır. Cürufta ve takozda kalan altınları kazanmak için siyanür liçi kullanılması da uygulamalardan biridir. Sulu çözeltileri odun talaşına çekip talaşı yakmak da bir başka yöntemdir.

Nitrik asit çözeltisi ile soy metal hurdalarının işlenmesi sırasında gümüş ve bakır denklem 2.25 uyarınca çözdürülerek altının çökmesi sağlanır. Yarı soy ve soy metaller, oksidasyon potansiyelleri hidrojenen daha pozitif olduğu için asit

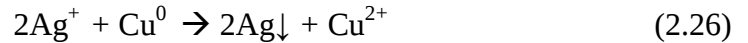
radikalini parçalayıp azot monoksit emisyonunun oluşmasına neden olurlar. Bu emisyon sonucunda zehirli NO_x gazları ve sonuçta NO₂ oluşur. Soy metaller lehimlenirken bazik metal kullanımı hidrojen gazının açığa çıkmasına sebep olur.



Soy metal alaşımlarının altın yüzdesi % 25'e getirilip liç işleminin ardından yüzen ve çökelek oluşturan altın filtre edilerek 995 milyemlik külçeler haline getirilir. Gümüş ve bakır çözdürülen nitrik asit çözeltisinden gümüşü sementasyon etmek için çözelti bol su ile seyreltilip bakır hurdaları ilave edilir. Seyreltme işlemi yapılmadan bakır ilave edilirse çok miktarda NO_x açığa çıkar.

Altın filtre edilerek ayrıldıktan sonra, gümüşü semente etmek için seyreltme yapmaksızın bakır kullanılırsa hem şiddetli NO_x çıkışı meydana gelir, hem de bakırın önemli bir kısmı gümüş iyonlarını indirgemek yerine asit kökünü parçalayarak nitratlaşır.

Denklem 2.26 uyarınca semente edilen gümüşün filtre işleminden sonra çözeltideki bakırlar demir hurdaları kullanılarak uyarınca çöktürülür. Çöktürülen bakır toplandıktan sonra çözelti kireç taşıyla nötrleştirilerek atılır.



Ramat geri kazanım işletmelerinde, cila ramatı yakılıp oluşan küle kral suyu prosesi uygulanır. Kral suyu uygulamasından önce nitrik asit çözümlendirmesi yapılarak ramattan gelen oksitli bileşenlerin uzaklaştırılması amaçlanır. Bazı atölyeler ise bu kademeli çözümlendirmeyi yapmadan direk olarak kral suyu ile liçleme yapıp altını çeşitli redüktanlarla geri kazanırlar. Son olarak da asitlerin buharlaştırma ile uzaklaştırılması sağlanır ancak çıkan nitroz buharlarını filtreleme sistemleri yeteri kadar verimli çalışmamaktadır [27, 35-38].

2.9 Gümüşün Genel Özellikleri

Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, sünek bir metaldir. Bu özelliği sayesinde 1 g gümüşten 2 km uzunluğunda ince tel çekilebilir. Elektrik sistemde küp ve altıgen olarak kristallenir. Gümüşün fiziksel görünüşü Şekil 2.13’de verilmiştir.



Şekil 2.13: Gümüş [32].

Atmosferde oksitlenmeye karşı büyük bir mukavemet gösterir. Bakırdan daha zor, altından ise daha kolay oksitlenir. Standart elektrot potansiyeli 0,7978 V dur. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ve derişik sıcak sülfürik asitte kolayca eritilir. Ayrıca kükürt ve birçok kükürt bileşikleriyle hemen birleşir.

Gümüş eşya üzerindeki kararmanın sebebi, havadaki hidrojen sülfür ve yumurta gibi bazı yiyeceklerde bulunan kükürttür [1].

Periyodik tabloda ağır metaller grubu içinde yer alan gümüşün, çoğu özellikleri bakırın özelliklerine benzemekle beraber bakır, çoğu bileşiklerinde iki değerlikli olması ile gümüşten farklıdır.

Gümüş, fotoğraf sanayisi, elektronik, dişçilik sektörlerinin yanında süs eşyası ve takı yapımı, para basımı,alaşım imalatında kullanılır. Bunlardan başka, ayna sırlarının üretiminden, bilgisayar röle kontaklarına, pil yapımından yapay yağmur yağdırılmasına kadar geniş bir kullanım yelpazesi vardır [40].

Gümüş (atom numarası 47, atom ağırlığı 107.88, simgesi Ag) beyazımsı gri renkli bir metaldir. Bu özelliği ve parlaklığı nedeniyle, gümüşe Latince beyaz ve parlak anlamına gelen "argertum" adı verilmiştir. Gümüş kimyasal olarak yükseltgenemediği için bir bileşik olarak değil, doğal haliyle, yani metal biçiminde bulunabilir ve bu sebepten insanoğlunun bulduğu ve kullandığı ilk metallerden biridir [39].

Gümüşün özellikleri Çizelge 2.4'te görülmektedir.

Çizelge 2. 4: Gümüşün özellikleri [39].

Temel özellikleri	
Atom numarası	47
Element serisi	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	11, 5, d
Görünüş	Parlak beyaz metal
Atom ağırlığı	107,8682(2) g/mol
Elektron dizilimi	Kr 4d ¹⁰ 5s ¹
Enerji seviyesi başına Elektronlar	2, 8, 18, 18, 1
Fiziksel Özellikleri	
Maddenin hali	katı
Yoğunluk	10,49 g/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	9,320 g/cm ³
Ergime noktası	1234,93 °K, 961,78 °C
Kaynama noktası	2435 °K, 2162 °C
Ergime ısısı	11,28 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	258 kJ/mol
Isı kapasitesi	25,350 J/(mol·K)
Atom özellikleri	
Kristal yapısı	Yüzey-merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	(1+)
Elektronegatifliği	1,93 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	731,0 kJ/mol
Atom yarıçapı	160 pm
Atom yarıçapı (hes.)	165 pm
Kovalent yarıçapı	153 pm
Van der Waals yarıçapı	172 pm
Diğer özellikleri	
Elektrik direnci	15,87 nΩ·m (20°C'de)
Isıl iletkenlik	429 W/(m·K)
Isıl genleşme	18,9 µm/(m·K) (25°C'de)
Ses hızı	2680 m/s (20 °C'de)
Mohs sertliği	2,5
Vickers sertliği	251 MPa
Brinell sertliği	24,5 MPa

2. 10 Bakırın Genel Özellikleri

İnsanlık tarihinin başlangıcından bu yana bilinen bakır, altın gibi gri renkli olmayan bir diğer metaldir ve kırmızı renktedir. Her zaman en önemli metallerden olan bakır, günümüzde de demir dışı metaller arasında en çok kullanılan ağır metaldir. Bakırın kimyasal ve fiziksel özelliklerine bağlı olarak termal ve elektrikli iletim, üstün süneklik, kolay şekil alabilirlik ve korozyon direnci gibi özellikler göstermektedir. Bakırın fiziksel özellikleri Çizelge 2.5'te, kimyasal özellikleri ise Çizelge 2.6'da verilmiştir.

Bakırın fiziksel özellikleri saflık derecesine ve doğada bulunuş şekline göre değişiklik göstermektedir.

Çizelge 2. 5: Bakırın fiziksel özellikleri [41].

Yoğunluğu	8,92 - 8,93
Ergime noktası	1083 - 1084 °C
Kaynama noktası	2300 °C
Ergime veya donma ısısı	43 KCal/kg.
20°C'da sıcaklık emsali	0,0039
Orta sıcaklıkta ısı iletkenlik emsali	340-300 KCal/mxhx°C
0° — 100°C arasında ortalama boyca genişleme emsali	165/°C
0 — 100°C arasında ortalama ısınma ısısı	0.094 KCal/kg+x °C
Spesifik direnci (20 °C'da)	0.0178 Ohm/mm ² , m
Isı iletkenliği (0 °C'da)	0.938 Cal/m x s
Elektrokimyasal eşdeğerliği	0,3294 mg/A.s

Çizelge 2. 6: Bakırın kimyasal özellikleri [41].

Simgesi	Cu
Atom numarası	29
Atom ağırlığı	63,57 (63,54)
Değerliliği	I ve II
Yörüngelerdeki elektron sayısı	2-8-18-1

Dünyada yıllık bakır üretimi ortalama 8.500.000 Tondur. Başlıca üretici ülkeler ise ABD, Şili, Zambia, Kongo, Güney Afrika Cumhuriyeti, Avusturalya, Peru, Filipinler, Zaire ve Japonya'dır.

Hidrolik, nükleer, termik gibi çeşitli yöntemlerle üretilen elektrik enerjisinin yerleşim bölgelerinde ve sanayi tesislerinde kullanılması için uzun mesafeli iletimine ihtiyaç duyulur. Elektrik ve elektronik sektöründe bakır, çıplak iletkenlerde, baralarda, yalıtılmış hava hatlarında, yeraltı g   kablolarında ve ek malzemelerde kullanılır. İ aat sektöründe beton, kiriş ve yüzeylerin güçlendirilmesinde kullanılan bakır, kuyumculukta, takı yapımında kullanılır. Ulaşım sanayisi, kimya ve boya sanayisi de bakırın kullanıldığı diğer sektörlerdir [42].



şekil 2.14: Bakır [42].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu çalışmada, elektronik, dişçilik, mücevherat vb. sektörlerde açığa çıkan hurda altınlardan altının geri kazanımında uygulanan yöntemlerden biri olan çeyrekleme prosesinin parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda bu amaca yönelik olarak farklı içerik ve yüzdelerde altın, gümüş ve bakır alaşımları yapılmış bu alaşımların HNO_3 çözeltisinde çözündürülmesiyle altın geri kazanım verimi ve safiyetine alaşım bileşiminin, alaşım türünün, asit miktarının, yüzey alanının ve çözünme süresinin etkisi irdelenmiştir. Bu deneylerde kullanılan malzemeler, cihazlar ve aletler, deneylerin yapılış tarzı ve analiz yöntemleri ile temel deney parametreleri aşağıda verilmektedir.

3.1 Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Aletler

Tez çalışmasında, hurda altının geri kazanılması ve optimizasyonu amacıyla yapılan deneylerde alaşım hazırlamak amacıyla piyasadan temin edilen saf altın (Bkz. Şekil 3.1) ve gümüş granülleri (Bkz. Şekil 3.2) ile elektrolitik bakır tel (Bkz. Şekil 3.3) kullanılmıştır. Bu metallerin görünüşleri ve kimyasal analizleri sırasıyla altın için Çizelge 3.1’de, gümüş için Çizelge 3.2’de, bakır için ise Çizelge 3.3’de verilmektedir. Deneysel çalışmalarda kullanılan diğer kimyasallar ise çözme ve metal analizleri için merck safiyetinde HNO_3 (nitrik asit) ve HCl ’dir. Saf NaCl , çeşitli indicatörler ve saf su kullanılan sarf malzemeleri arasındadır.



Şekil 3.1: %99,9 saflıktaki granül altın.



Şekil 3.2: %99,9 saflıktaki granül gümüş.



Şekil 3.3: Bakır tel [42].

Çizelge 3. 1: Altın kimyasal analiz sonuçları.

Element	Deneysel sonuçlar (ağırlıkça %)
Ag	0,00041
Cu	0,00025
Fe	0,00306
Ni	0,00025
Pb	0,00062
Pd	-
Pt	-
Sc	0,00205
Zn	0,007

Çizelge 3. 2: Gümüş kimyasal analiz sonuçları.

Element	Deneysel sonuçlar (ağırlıkça %)
As	0,00052
Au	0,00242
Bi	0,00053
Cd	0,00050
Co	0,00028
Cu	0,00260
Fe	0,00030
Mn	0,00049
Ni	0,00042
Pb	0,00240
Pd	0,00270
Pt	0,00261
Rh	0,00191
Sb	0,00103
Te	0,00302
Zn	0,00200

Çizelge 3. 3: Bakır kimyasal analiz sonuçları.

Element	Deneyisel sonuçlar (ağırlıkça %)
Ag	0,0025
As	0,0005
Bi	0,00020
Cd	-
Co	-
Cr	-
Fe	0,0010
Mn	-
Ni	-
P	-
Pb	0,0005
S	0,0015
Sb	0,0004
Se	0,00020
Si	-
Sn	-
Te	0,00020

Çalışmalarda kullanılan cihazlar: şalomalı ergitme ünitesi (Bkz. Şekil 3.4 ve Şekil 3.5), hassas terazi (Bkz. Şekil 3.7), atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) (Bkz. Şekil 3.8), ısıtıcı, manyetik karıştırıcı ve etüvdür. Küçük ergitme potaları (Bkz. Şekil 3.6), spatül, pens ve standart laboratuvar cam eşyaları (deney tüpü, beher, jöje vb.), katı-sıvı ayırımının yapılmasında analitik huni ve Filtrak marka külsüz süzme kağıdı çalışmada kullanılan diğer alet ve malzemelerdir.



Şekil 3.4: Alaşım metallerinin potada ergitilmesi.



Şekil 3.5: Şaloma.



Şekil 3.6: Küçük ergitme potası.



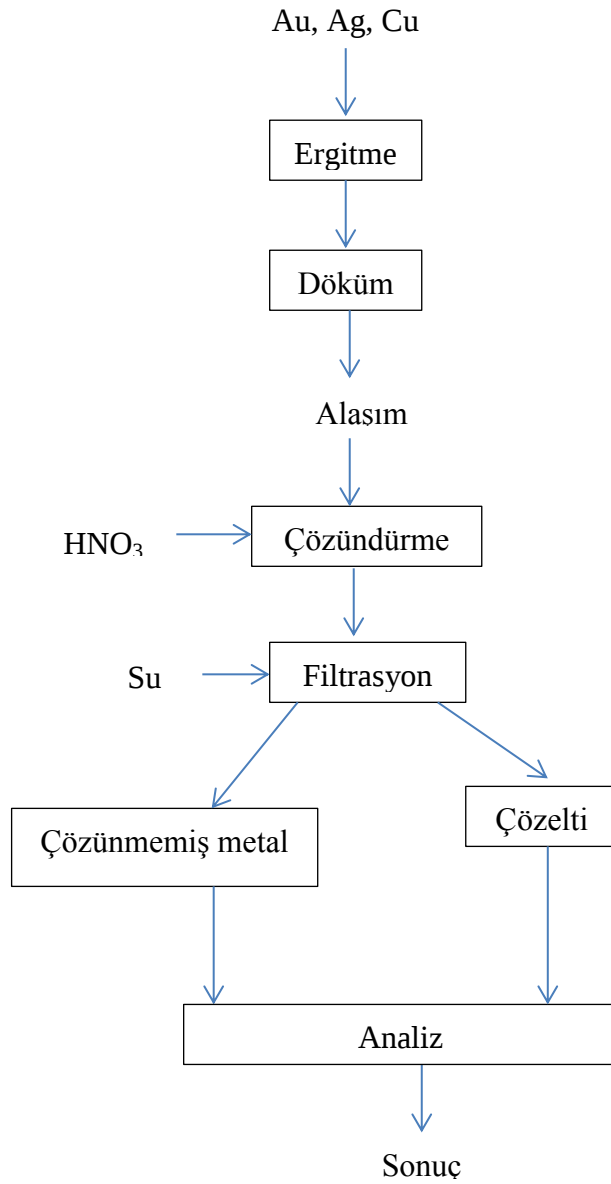
Şekil 3.7: Hassas terazi.



Şekil 3.8: Perkin Elmer Atomik Absorpsiyon Spektrometresi.

3.2 Deneylerin Yapılışı

Bu tez çalışması çerçevesinde deneylerin yapılışı Şekil 3.9’da akım şeması halinde gösterilmiştir. Şekil 3.9’da görüldüğü gibi deneylerin yapılışında ilk aşama ergitme ve dökümdür. Bu aşamada alaşım terkbine uygun olarak tartılan metaller şalomalı ergitme ünitesinde ergitilerek yüzey alanları 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm² ve 5 cm²’lik kalıplara dökülmüştür. Çizelge 3.4’de alaşım numarasına (A) göre üretilen alaşımların kimyasal bileşimleri verilmektedir.



Şekil 3.9: Deney akış şeması.

Çizelge 3. 4: Alaşım numunelerinin kimyasal bileşimleri.

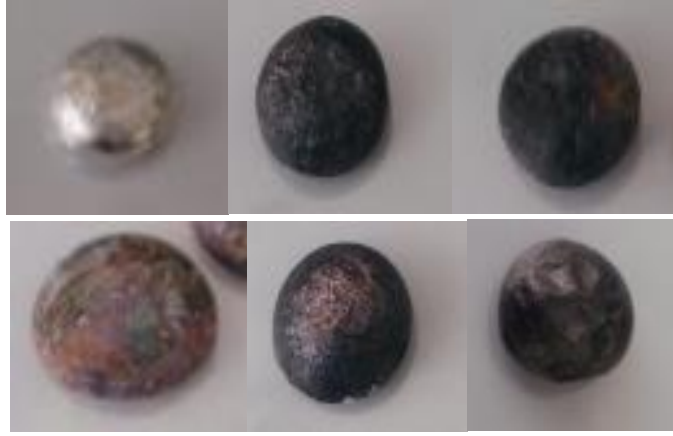
Alaşım No.	% Au	% Ag	% Cu
A1	25,2	74,8	-
A2	25,3	15,2	59,5
A3	25,1	29,8	45,8
A4	25,2	45,3	29,5
A5	24,9	60,1	15,0
A6	25,3	-	74,7
A7	25,2	74,8	-
A8	25,2	59,8	15,0
A9	25,4	44,7	29,9
A10	25,2	30,1	44,7
A11	25,3	15,2	59,5
A12	25,4	0	74,6

Daha sonra hazırlanan bu numuneler, asit miktarı (10 g HNO₃), sıcaklık (oda sıcaklığı) ve süre (1 sa) sabit tutularak asitte çözümlendirilmiştir. Dibe çöken altın süzülüp kurutulduktan sonra ergitilip hassas terazide tartılmış, alaşıma katılan altın miktarları ile elde edilen altın miktarları karşılaştırılarak alaşım türünün % Au kazanım verimine olan etkisi incelenmiştir.

Deneylerin ikinci aşamasında ise sıcaklık sabit tutularak ilave edilen HNO₃'ün miktarı değiştirilmiştir. 10 g, 15 g, 20 g, 25 g, 30 g, 35 g, 40 g asit kullanılarak asit miktarının tam çözünme süresine etkisi irdelenmiştir.

Diğer bir deney parametresi ise yine sabit sıcaklıkta optimal asit miktarı kullanılarak alaşımın yüzey alanının çözünme süresine etkisidir. Bu deneylerde yüzey alanları 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm² ve 5 cm² olan yaklaşık aynı ağırlığa sahip numuneler kullanılmıştır.

Şekil 3.10'da 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm²,ve 5 cm² yüzey alanına sahip numuneler görülmektedir. Şekil 3.11'de alaşımların asitte çözünme ünitesi, Şekil 3.12'de ise katı-sıvı (filtrasyon) düzeneği görülmektedir.



Şekil 3.10: Alaşım Numuneleri.



Şekil 3.11: Deney düzeneği.



Şekil 3.12: Katı-sıvı ayırımı.

Deneyler sonucunda elde edilen metal ve çözelti numunelerindeki analizler Kral suyunda veya nitrik asitte çözümlendirmeyi takiben AAS veya titrimetrik Volhard yöntemiyle yapılmıştır.

3.3 Deney Sonuçları

3.3.1 Üçlü çeyreklemeye alaşımında metal türünün etkisi

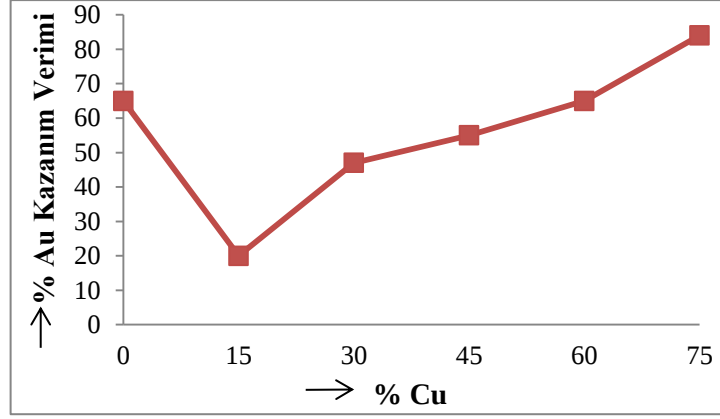
3.3.1.1 Alaşım elementi Cu

Au-Ag-Cu üçlü alaşımındaki altın miktarı (ağırlıkça % 25), asit miktarı (10 gr HNO₃), oda sıcaklığı ve süre (t=1 sa) sabit tutulup Cu miktarı, Cu miktarına bağlı olarak Ag miktarı değiştirilerek alaşımlar hazırlanmış ve Au geri kazanım miktarı hesaplanmıştır. Deneyde altı adet numune kullanılmıştır. Numuneler sırasıyla ağırlıkça % 0, % 15, % 30, % 45, % 60, % 75 Cu içerecek şekilde Au, Cu ve Ag tartılarak potalarda ergitilerek hazırlanmıştır. Alaşım numuneleri 1 saat süre ile HNO₃ çözeltisinde çözündürülmüş dibe çöken altın süzülüp kurutulduktan sonra ergitilip hassas terazide tartılmış ve Çizelge 3.5'deki sonuçlar elde edilmiştir. Alaşıma katılan altın miktarları ve elde edilen altın miktarları karşılaştırılarak % Au kazanım verimi hesaplanmıştır.

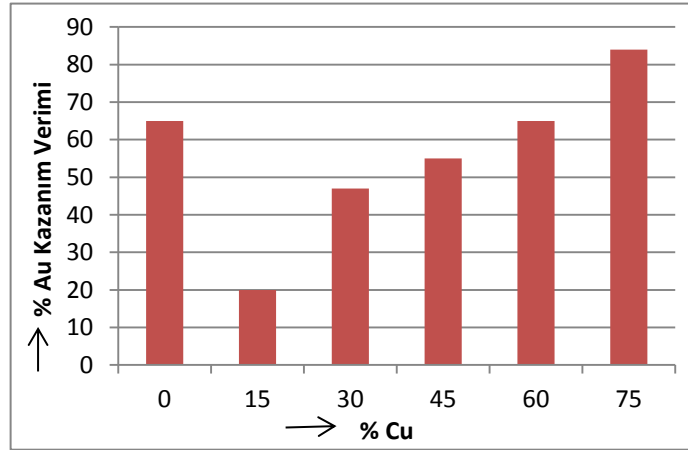
Çizelge 3. 5: Üçlü alaşımların içerikleri ve elde edilen sonuçlar.

	Ag	Cu	Au	Elde Edilen Au	Verim
A1	75%	0%	25%	0,3305	65,38
	1,5	0	0,5055		
A2	60%	15%	25%	0,0972	20
	1,2	0,3	0,5078		
A3	45%	30%	25%	0,2378	47
	0,9	0,6	0,5067		
A4	30%	45%	25%	0,2781	55
	0,6	0,9	0,5043		
A5	15%	60%	25%	0,3277	65
	0,3	1,2	0,5033		
A6	0%	75%	25%	0,4206	84
	0	1,5	0,5058		

Şekil 3.13’de görüldüğü gibi alaşımdaki ağırlıkça % Cu miktarı arttıkça (% 15’ten sonra) altın kazanım verimi de artmaktadır. Şekil 3.14’de aynı izlenim sütun diyagramı olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.13: Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişim eğrisi



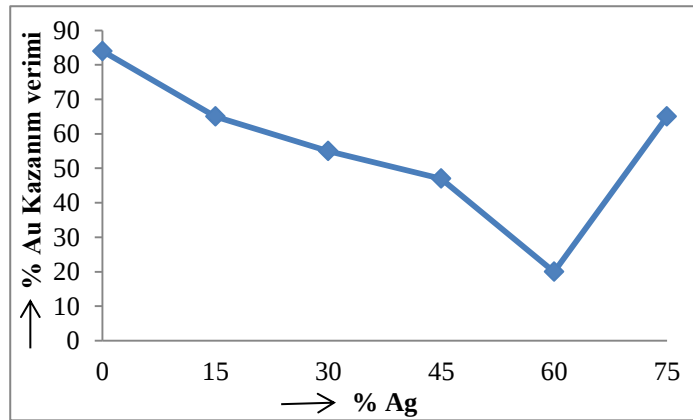
Şekil 3.14: Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişimi

3.3.1.2 Alaşım elementi Ag

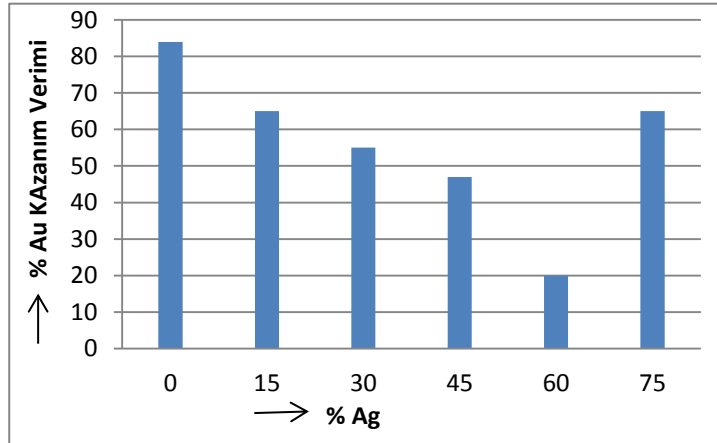
Au-Ag-Cu üçlü alaşımındaki altın miktarı (ağırlıkça % 25), asit miktarı (10 g HNO_3) sıcaklık (oda sıcaklığı) ve süre ($t=1$ sa) sabit tutulup Ag miktarı, Ag miktarına bağlı olarak Ag miktarı değiştirilerek alaşımlar hazırlanmış ve Au geri kazanım miktarı hesaplanmıştır. Deneyde altı adet numune kullanılmıştır. Numuneler sırasıyla % 0, % 15, % 30, % 45, % 60, % 75 Ag içermektedir. Alaşım numuneleri 1 saat süre ile HNO_3

çözeltisinde çözüldürülmüş dibe çöken altın süzülüp kurutulduktan sonra ergitilip hassas terazide tartılmış ve Çizelge 3.5'deki sonuçlar elde edilmiştir. Alaşıma katılan altın miktarları ve elde edilen altın miktarları karşılaştırılarak % Au kazanım verimi hesaplanmıştır.

Şekil 3.15'de görüldüğü gibi gümüşün altın kazanımına etkisi bakıra göre ters orantılıdır. Altın kazanım verimi arttıkça (% 60 'a kadar) azalmakta daha sonra artmaktadır. Şekil 3.16'da ise aynı tespit sütunsal diyagramlarda da görülebilmektedir.



Şekil 3.15: Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişim eğrisi



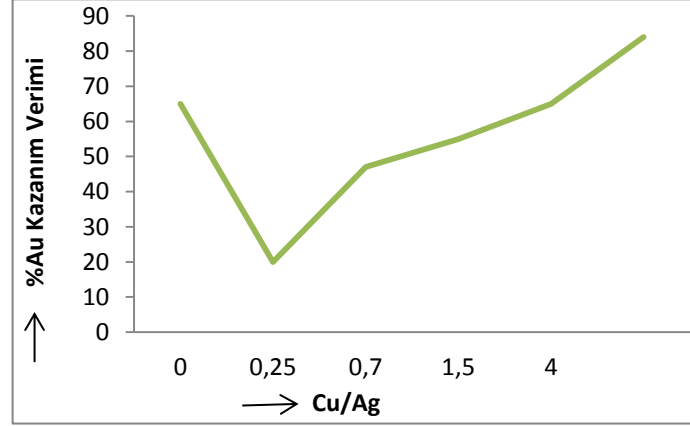
Şekil 3.16: Au-Cu-Ag üçlü alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişimi

3.3.1.3 Alaşımda Cu/Ag oranının etkisi

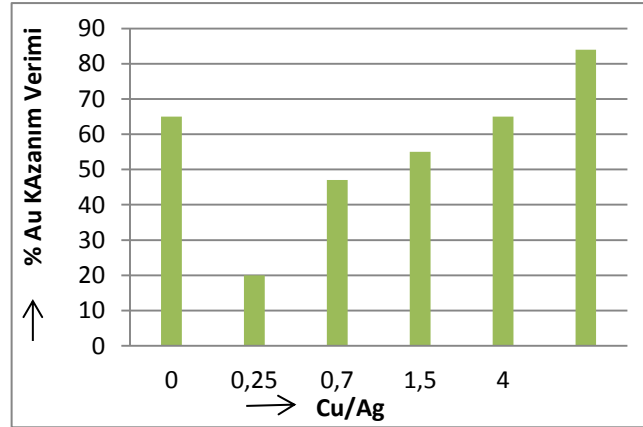
Alaşımdaki ağırlıkça % altın miktarı sabit tutulmak koşuluyla alaşım elementlerinin ağırlıkça % miktarları değiştirilerek yapılan Çizelge 3.5'deki deney sonuçlarına

istinaden alaşım içerisinde bulunan Cu ve Ag oranının % altın kazanım verimine etkisi hesaplanarak şekil 3.17 ve şekil 3.18’deki grafikler elde edilmiştir.

şekil 3.17 ve şekil 3.18’den görüldüğü gibi Cu/Ag oranı % 25’ten daha fazla olduğunda altın kurtarma verimi de yükselmektedir.



şekil 3.17: Au-Cu-Ag l alaşımında % Au kazanım veriminin Cu/Ag oranı ile değişim eğrisi



şekil 3.18: Au-Cu-Ag l alaşımında % Au kazanım veriminin Cu/Ag oranı ile değişimi

3.3.2 İkili alaşımlarda metal türünün ve miktarının etkisi

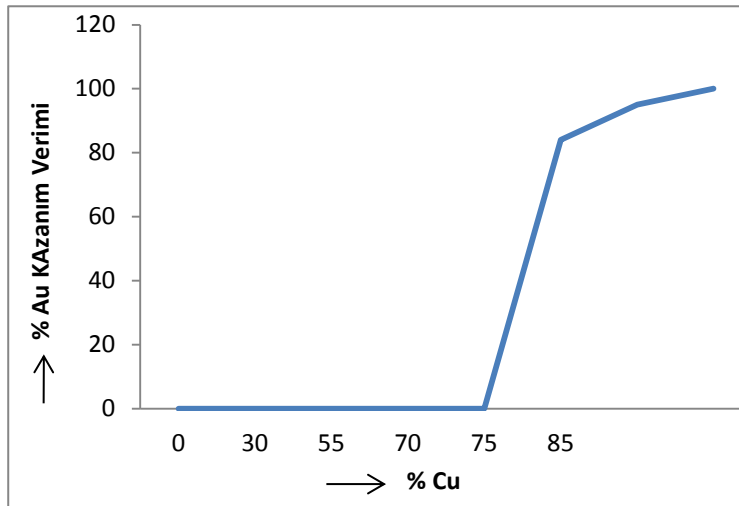
Bu deneylerde ortam sıcaklığı ve süre 1 saat olarak sabit tutulup 10 g’lık HNO₃ czltilerinde czndrlmş dibe cken altın süzülüp kurutulduktan sonra ergitilip hassas terazide tartılmıştırarak metal türü ve miktarının % altın kazanım verimine etkisi incelenmiştir. İkili alaşımların içerikleri ve elde edilen sonuçlar izelge 3. 6’de verilmiştir.

Çizelge 3. 6: İkili alaşımların içerikleri ve elde edilen sonuçlar.

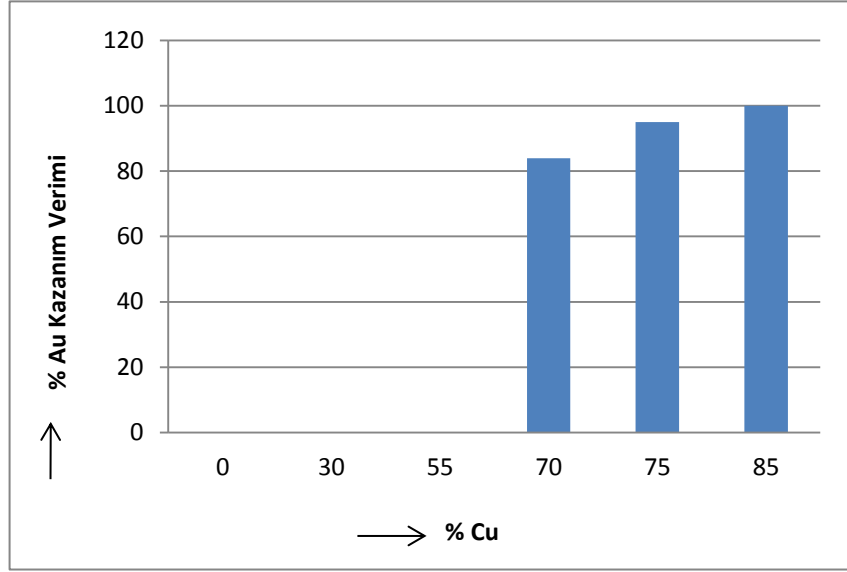
		Ag	Au	Elde Edilen Au (g)	% Au Çözünme	Zaman (dk)
Ag-Au alaşımları	1. Numune	85% 0,8837 g	15% 0,1551 g	0,15	96,7	5
	2. Numune	70% 0,71 g	30% 0,3068 g	0,2901	94,56	11
	3. Numune	55% 0,5495 g	45% 0,452 g	0	0	60
	4. Numune	30% 0,3094 g	70% 0,70 g	0	0	60
		Cu	Au			
	1. Numune	85% 0,8562 g	15% 0,15 g	0,15	100	16
	2. Numune	70% 0,7035 g	30% 0,30 g	0,2873	95,7	40
	3. Numune	55% 0,549 g	45% 0,45 g	0	0	60
Cu-Au alaşımları	4. Numune	30% 0,304 g	70% 0,70 g	0	0	60

3.3.2.1 Cu- Au alaşımı

Şekil 3.19 ve Şekil 3.20’de görüldüğü gibi ancak %75 ve daha fazla bakır içeren alaşımlarda altın serbestleşmesi meydana gelmekte ve alaşımdaki bakır miktarının artmasıyla altın kazanma verimi de yükselmektedir.



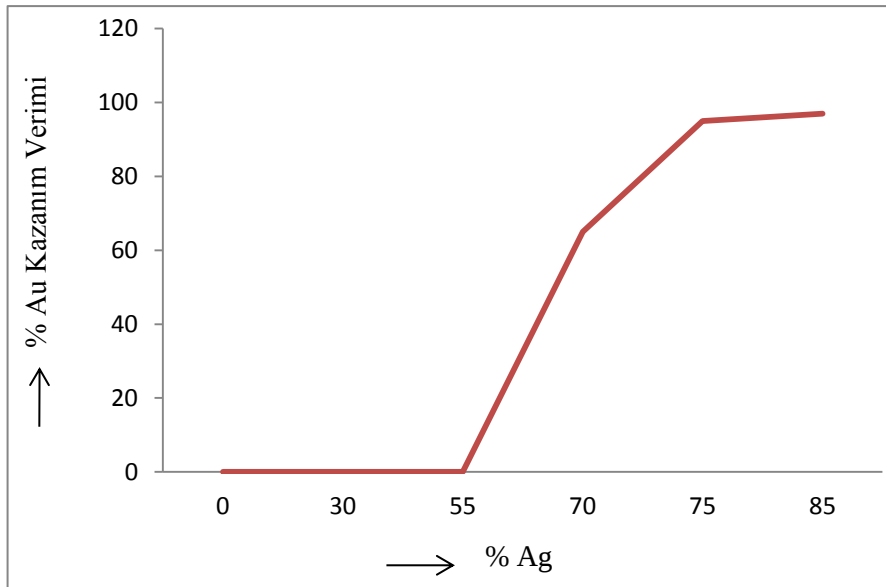
Şekil 3.19: Au-Cu ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişim eğrisi



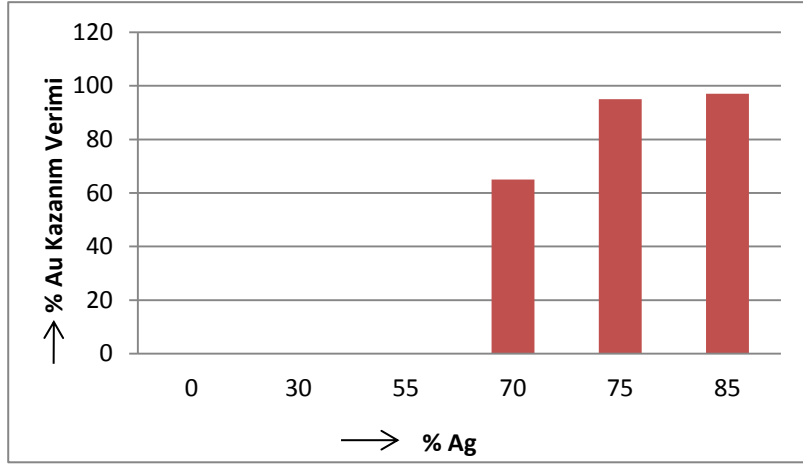
Şekil 3.20: Au-Cu ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Cu miktarı ile değişimi

3.3.2.2 Ag-Au alaşımı

Şekil 3.21 ve Şekil 3.22’de bu aşamadaki deneylerin sonuçları grafikler halinde gösterilmiştir. Görüldüğü gibi ikili alaşımlarda gümüş bakırdan daha iyi sonuç vermektedir. %55’ten sonra altın serbestleşmeye başlamakta ve gümüş miktarı arttıkça altın kazanma verimi de yükselmektedir.



Şekil 3.21: Au-Ag ikili alaşımında % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişimi

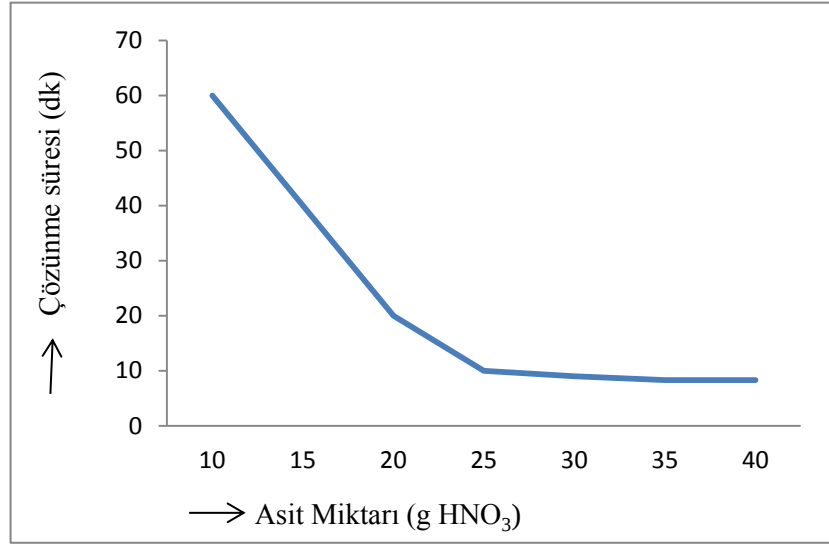


Şekil 3.22: Au-Ag ikili alaşımda % Au kazanım veriminin ağırlıkça % Ag miktarı ile değişimi

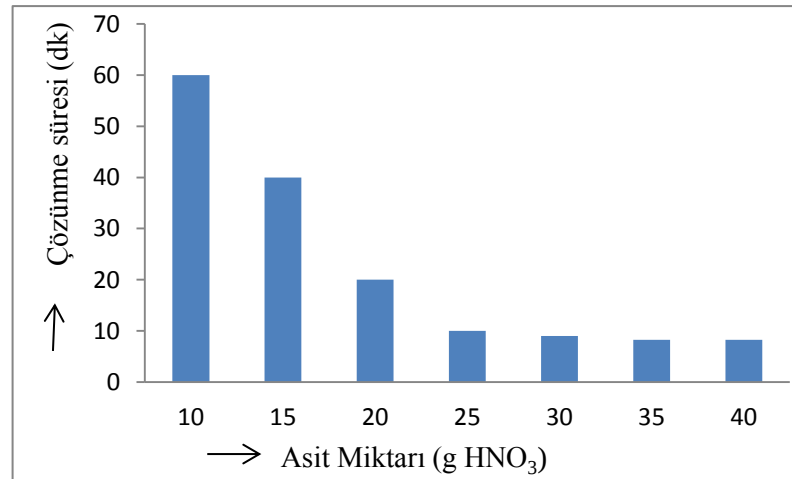
3.3.3 Tam çözünme süresine nitrik asit miktarının etkisi

Alaşımdaki metal türü, oranı ve de sıcaklık sabit tutularak HNO_3 miktarının tam çözünme süresine olan etkisi belirlenmiştir. Bu deneylerde ağırlığı 2,0 ila 2,1 g arasında değişen ve ortalama %75 Ag-%25 Au ve %75 Cu-% 25 Au içeren alaşımlar kullanılmıştır.

10 g, 15 g, 20 g, 25 g, 30 g, 35 g, 40 g HNO_3 kullanılarak yapılan deneylerde % 25,2 Au-%74,8 Ag alaışının tam çözünme süresinin asit miktarına göre değişimi Şekil 3.23 ve Şekil 3.24’de gösterilmiştir. İlgili şekillerden görüldüğü gibi ağırlıkla gümüş içeren 2 gr ağırlığındaki çeyrekleme alaşımına 25 gram asit kullanılmasıyla yaklaşık 10 dakikalık bir sürede tam çözünme görülmüştür. Asit miktarının bu seviyeden daha fazla miktarlarda arttırılmasının tam çözünme süresine pratik olarak etkisi yoktur. Çizelge 3.7’de şekillerin oluşturulmasında kullanılan verim hesapları gösterilmiştir.



Şekil 3.23: %75 Ag-%25 Au içeren alaşımanın tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).

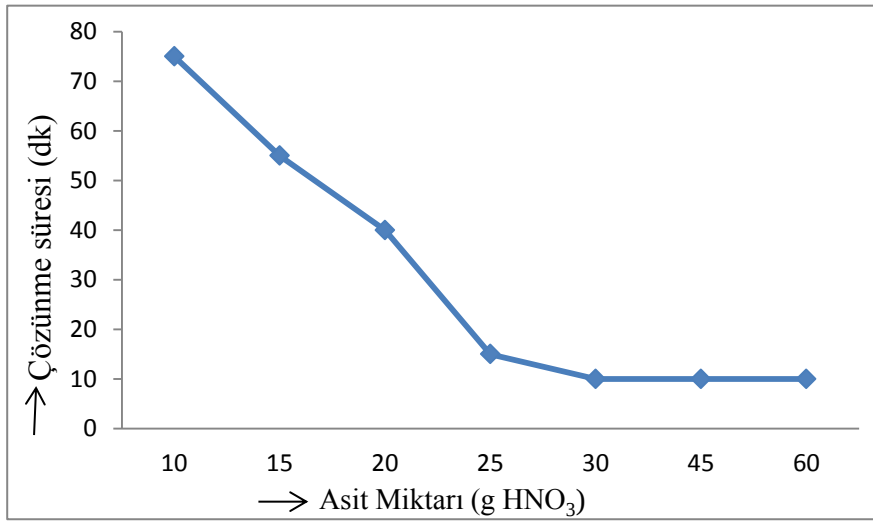


Şekil 3.24: %75 Ag-%25 Au içeren alaşımanın tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).

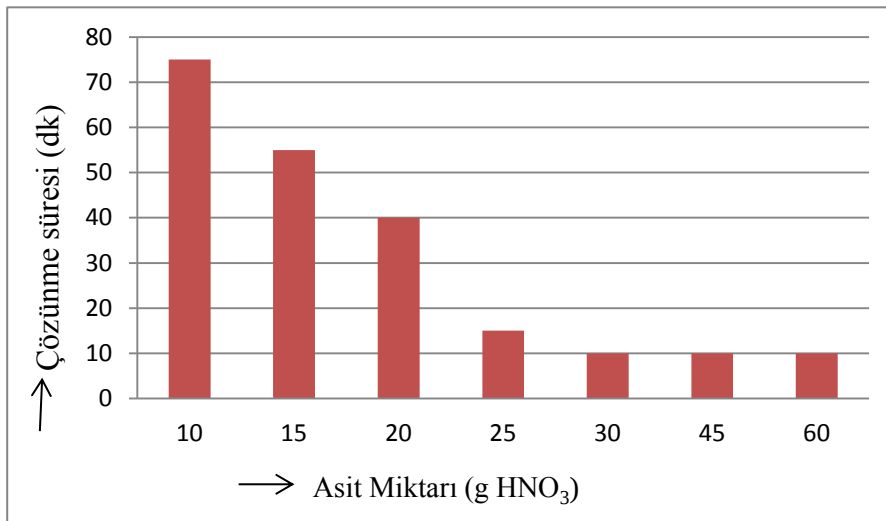
Çizelge 3. 7: % 25,2 Au, %74,8 Ag alaşımanın tam çözünme süresinin ilave edilen asit miktarıyla değişimi.

Asit miktarı (g)	Süre	Altın pudra (g)	% Verim
10	60	0,487	97,4
15	40	0,495	99,0
20	20	0,499	99,8
25	10	0,498	99,6
30	9	0,493	98,6
35	8,3	0,49	98
40	8,3	0,499	99,8

Ortalama %75 Cu-% 25 Au içeren alaşımin tam çözünme süresinin ilave edilen nitrik asit miktarıyla değişimi Şekil 3.25 ve Şekil 3.26’da gösterilmektedir. İlgili şekillerden görüldüğü gibi optimal olarak belirlenen 10 dakikalık tam çözünme süresine bakırlı çeyrekleme alaşımında, 2 gram alaşım başına 30 gram nitrik asit kullanıldığında ulaşılmaktadır. Aynen yukarıda belirlendiği gibi bakırlı alaşım için de asit miktarının optimal şarttan sonra artırılmasının alaşımın tam çözünme süresine etkisi görülmemektedir. Şekil 3.25 ve Şekil 3.26’nın çizilmesinde kullanılan verim hesapları Çizelge 3.8’de gösterilmiştir.



Şekil 3.25: %75 Cu-%25 Au içeren alaşımin tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).



Şekil 3.26: %75 Cu-%25 Au içeren alaşımin tam çözünme süresinin asit miktarı ile değişimi (T= Oda sıcaklığı).

Çizelge 3. 8: % 25,3 Au, %74,7 Cu alaşımlarının tam çözünme süresinin ilave edilen asit miktarıyla değişimi

Asit miktarı (g)	Süre	Altın pudra (g)	% Verim
10	75	0,497	98,2
15	55	0,500	98,9
20	40	0,504	99,7
25	15	0,503	99,5
30	10	0,502	99,2
35	10	0,502	99,3
40	10	0,505	99,8

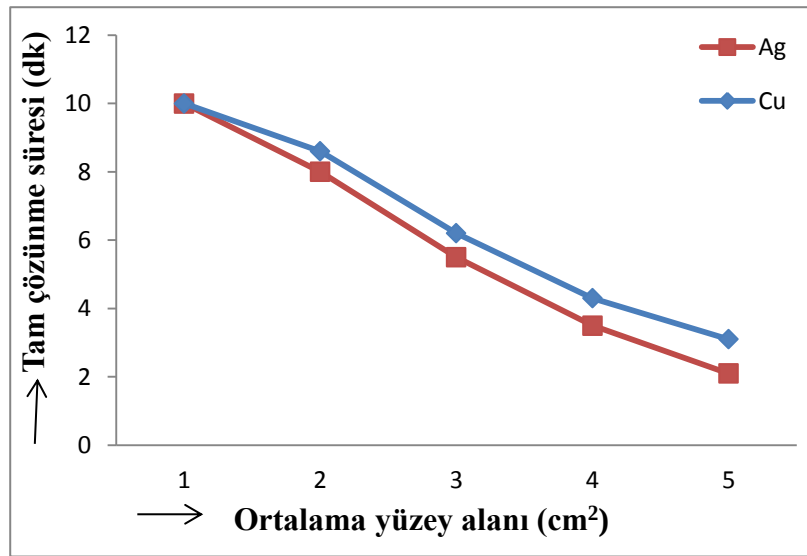
Alaşımdaki metal türü ve oranı ve de sıcaklık sabit tutularak HNO₃ miktarının tam çözünme süresine olan etkisi belirlenmiştir. Bu deneylerde ağırlığı 2,0 ila 2,1 gram arasında değişen ve ortalama %75 Cu-%25 Au içeren alaşım kullanılmıştır.

3.3.4 Alaşımların yüzey alanının tam çözünme süresine etkisi

Alaşımları tam çözeltiye alma işlemlerinde uygun şartlar tespit edildikten sonra, sıcaklık ve nitrik asit miktarı sabit tutularak bakır ve gümüşlü ikili alaşımlarda altının tam çözünmesinde yüzey alanının etkisi bu seri deneylerde ölçülmüştür. % 25, 2 Au-% 74,8 Ag ve % 25,3 Au-% 74,7 Cu içeren ve ortalama ağırlıkları 2 ila 2,1 gram arasında değişen alaşım numuneleri dövülerek ortalama 1 cm², 2 cm², 3 cm², 4 cm² ve 5 cm² yüzey alanına getirilen alaşımlar kullanılmıştır. Kullanılan nitrik asit miktarı 35 gramdır. Altın-gümüş alaşımı ve altın-bakır alaşımı için sonuçlar Şekil 3.27’de gösterilmiştir. Her iki tip çeyreklemeye alaşımında numunenin yüzey alanı arttıkça tam çözünme süresinin azaldığı ve tam çözünme süresiyle ortalama yüzey alanı arasında lineer bir oran olduğu görülmektedir. Çizelge 3.9’da görülen çözünme hızlarından yola çıkılarak bakırlı alaşımın 0,095 g/(cm².dk) hızında, gümüşlü alaşımın ise 0,108 g/(cm².dk) hızında çözüldüğü hesaplanabilmektedir. Bu değerler gümüşlü çeyreklemeye alaşımlarında tam çözünme hızının bakıra nazaran %14 daha hızlı olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3. 9: İkili kuartasyon alaşımlarında alaşım yüzey alanının tam çözünme süresine etkisi.

ortalama yüzey alanı (cm ²)	Tam Çözünme süresi (dk)		g Ag/cm ² .dk	g Cu/cm ² .dk
	Ag	Cu		
1,2	10	10	0,125	0,124
2,1	8	8,6	0,09	0,083
3,2	5,5	6,2	0,085	0,075
4,1	3,5	4,3	0,104	0,099
5,2	2,1	3,1	0,137	0,092



Şekil 3.27: % Au kazanım veriminde numune yüzey alanının tam çözünme zamanına etkisi.

4. DENEY SONUÇLARI VE DEĞERLENDİRME

Bu tez çerçevesinde yapılan deneysel çalışmalarda ortaya çıkan genel sonuçlar ve bu sonuçların değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir.

1. Klasik olarak hurda altının rafinasyonunda kullanılan çeyrekleme metodu ikili veya üçlü alaşımlarla yapılabilmektedir. Ancak bu alaşımlarda altın miktarı % 25'in altına düştüğünde alaşım nitrik asitte çözünmemekte ve herhangi bir rafinasyon işlemi gerçekleşmemektedir. Nitekim, ikili alaşımlarla yapılan çözündürme deneylerinde Cu/Ag oranı % 75'i geçtiği zaman alaşımlarda çözünme meydana geldiği Şekil 3.19 ve Şekil 3.21'de açıkça görülmektedir. Deneylerde bulunan bu tespit, daha önceki çalışmalarda da tespit edilen çeyrekleme alaşımlarındaki Tamman etkisini doğrulamaktadır [12].
2. % 25 veya daha az altın içeren çeyrekleme alaşımlarında seyreltici metal olarak bakır ve/veya gümüş kullanılmaktadır. Gümüşün bakıra nazaran daha pahalı bir metal olması nedeniyle pratik uygulamada gümüş yerine bakır da çeyreklemede tercih edilmektedir. Deneylerde ortama %25 Au ve kalanı bakır veya gümüş olan kuartasyon alaşımlarının çözünme karakteristikleri değişik asit miktarları için denenmiştir. Şekil 3.23'te görüldüğü gibi gümüşlü alaşımda asit miktarının artmasıyla tam çözünme süresinin azaldığı, beklendiği gibi tespit edilmiştir. Bakır içeren çeyrekleme alaşımında da aynı etki Şekil 3.25'te tespit edilmiştir. Ancak yeterli nitrik asit ilavesinde gerek gümüşlü gerek bakırlı alaşımlar 10 dakika içinde tam çözünme davranışı göstermektedir. Ancak 10 dakikalık tam çözünme süresinde gümüş için 25 gram HNO_3 gerekliken bu miktar bakır için 30 gramdır. Bu sonuç irdelendiğinde bakırın gümüşten daha aktif bir metal olduğu ve aslında HNO_3

çözeltilerinde gümüşten daha hızlı çözünmesi gerektiği düşünülebilir. ($\text{Ag}^+/\text{Ag} +0,8 \text{ V}$, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} 0,34 \text{ V}$) (Bkz. Şekil 4.1) [42]. Ancak nitrik asitli çözeltilerde bakırın çözeltiliye Cu^{+2} olarak geçmesi gümüşün ise Ag^{+1} değerinde oksitlenmesi deneylerde tespit edilen, gümüşün neden daha az asitte tükettiği tespitini açıklamaktadır. Bakır gümüşe nazaran nitrik asitte, Cu^{+1} yerine Cu^{+2} değerliğe oksitlendiğinden daha fazla oksidana diğer bir değişliğe daha fazla HNO_3 'e ihtiyaç duymaktadır [42].

Elektrot reaksiyonu	Standart Elektrot Potansiyeli $V^0 \text{ (V)}$
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.420
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	$\sim +1.2$
$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.800
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.340
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.363
$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2.924

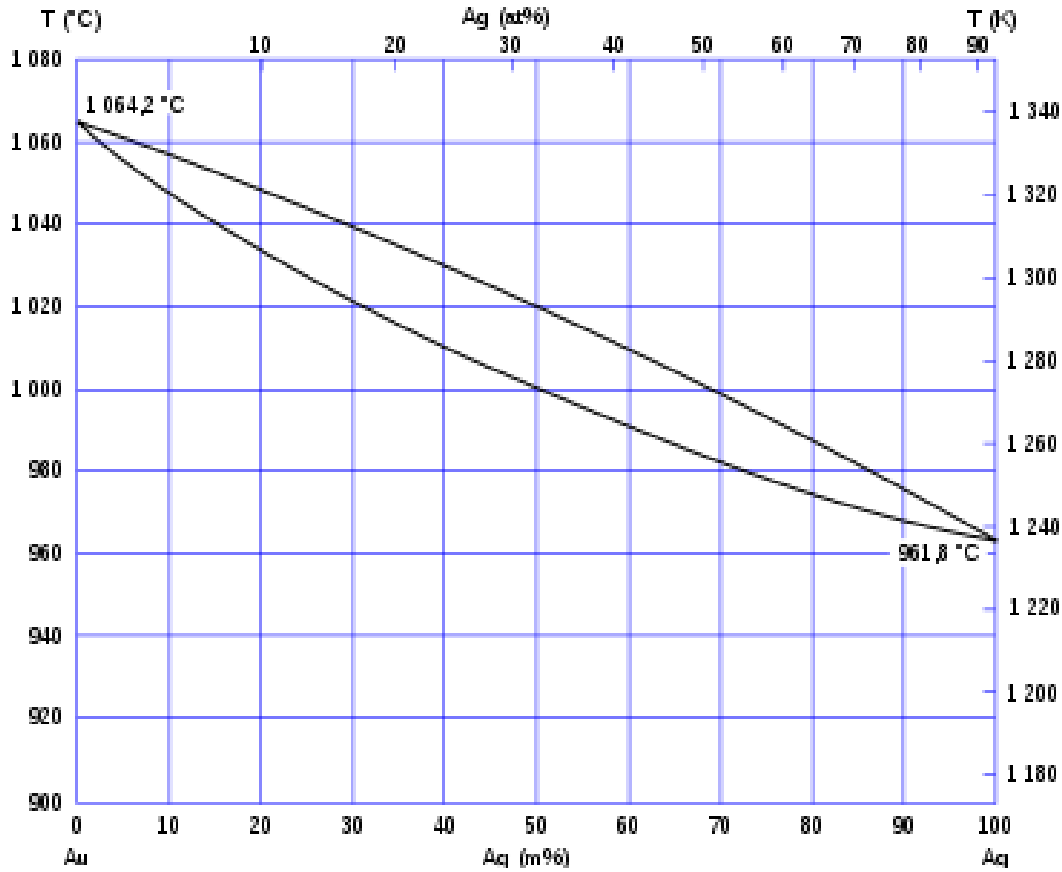
Şekil 4.1: Elektromotor kuvvet (EMF) serisi [42].

- Yukarıda belirtildiği gibi ikili çeyreklemeye alaşımlarında gümüşün bakıra nazaran daha az nitrik asit tüketerek tam çözünmeye uğradığı tespit edilmiştir. Bu tespitin diğer bir anlamı ikili alaşımlar bazında gümüşlü kuartasyon alaşımının kinetik açıdan daha hızlı çözündüğüdür. Buna işaret

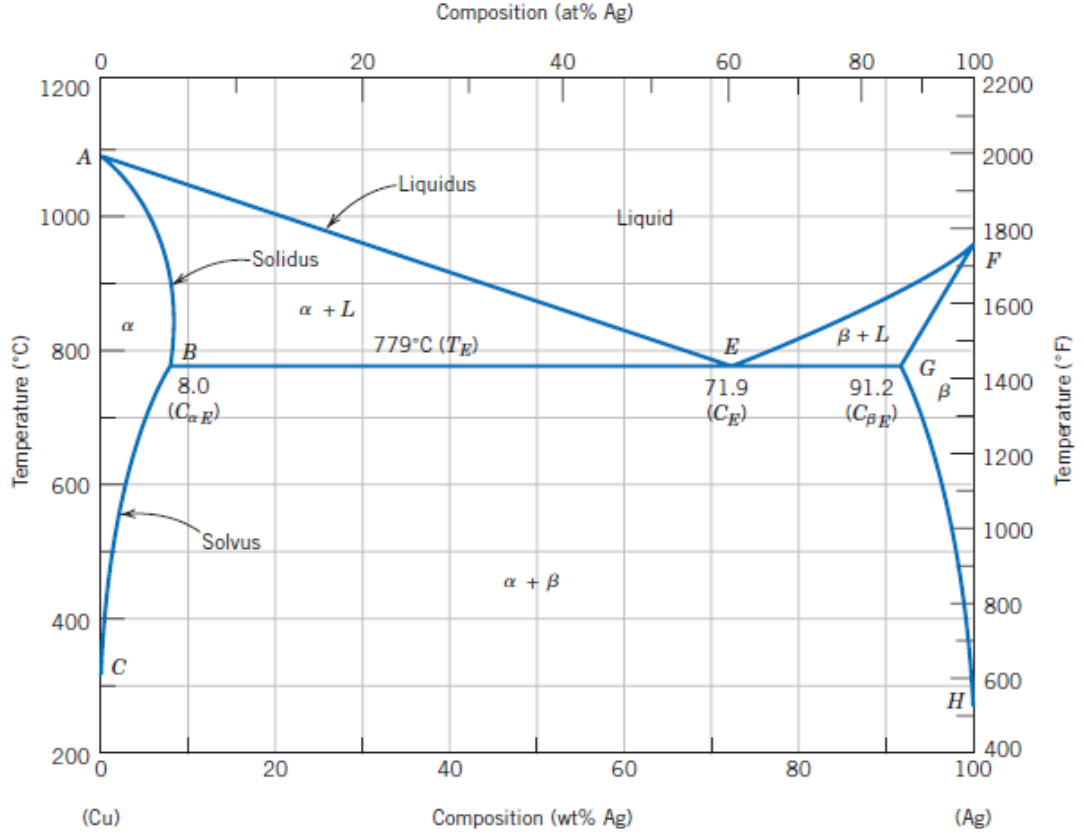
eden deneylerin sonuçları Şekil 3.27'deki diyagramda da görülmektedir. Aynı ağırlığa ancak farklı yüzey alanlarına sahip bakır ve gümüş içeren ikili alaşımlarda, gümüş için tespit edilen çözünme hızları, bakırlı alaşımlara göre daha yüksektir. Şekil 3.27 yardımıyla hesaplanan $\text{g/cm}^2.\text{dk}$ birimindeki çözünme hızları gümüş için 0,108 iken bakır için 0,095'tir. Bu hızlar karşılaştırıldığında, yapılan deney şartlarında gümüşün bakıra nazaran %14 daha hızlı çözündüğü tespit edilmiştir.

4. Yapılan deneyler arasında değişik oranlarda bakır ve gümüş içeren ancak altın miktarı ortalama %25'te sabit tutulan üçlü alaşımlar da kullanılmıştır. Deneylerde tespit edilen en önemli bulgu, üçlü kuartasyon alaşımlarının ikili kuartasyon alaşımlarına göre altın rafinasyonu için daha az verimli olduklarıdır. Şekil 3.13 ve Şekil 3.15'te sabit şartlarda, % 15 Cu-% 60 Ag içeren üçlü alaşımda en düşük çözünme verimi (% 20) elde edilmektedir. Şekil 3.13'te gösterildiği gibi üçlü alaşımlarda bakır oranı % 15'ten %75'e doğru arttığında alaşımda çözünme oranlarında belirgin bir hızlanma meydana gelmektedir. Üçlü alaşımlarda gümüşün çözünme verimine etkisi, bakırın tam tersidir. Şekil 3.15'te görüldüğü gibi üçlü alaşımda bakır, % 60'a kadar arttırıldığında çözünme verimleri düşmekte, % 60'tan sonra ise tekrar yükselmektedir. Bu sonuçlar üçlü alaşımlarda gümüş ve bakır beraber kullanıldığında, kuartasyon alaşımlarının nitrik asitteki çözünme davranışını engellediğini göstermektedir. Bu üçlü alaşımlarda, alaşım elementlerinin çözünmeyi hangi oranda engellediği diğer bir değişle gümüşün mü bakıra yoksa bakırın mı gümüşe Tamman etkisi oluşturduğu Şekil 3.17'deki diyagramdan görülmektedir. Bu diyagramda, alaşımdaki gümüş oranı 0,25 iken en düşük çözünme verimi gerçekleşirken (% 20) bakır ve gümüş oranı 4'e doğru arttırıldığında çözünme lineer olarak hızlanmaktadır. Üçlü alaşımlarda özellikle gümüş miktarının artmasıyla çözünme veriminin azalması, Şekil 4.2'de gösterilen Au-Ag ikili denge diyagramında görülen

tam çözünürlük davranışıyla ilgilidir. Alaşıma bakırın yanında gümüş ilave edildiğinde çözünme direncini arttıran etkinin ne olduğu, Cu-Ag ikili denge diyagramı incelendiğinde anlaşılmaktadır. Şekil 4.3’de gösterilen bu diyagramda alfa ve beta olarak adlandırılan katı eriyik bölgesi vardır. Bunlardan beta katı eriyiğinin kuartasyon alaşımlarının, asitte çözömlendirilmesinde rezistans etkisi yapacağı açıktır. Dolayısıyla, üçlü alaşımda % Ag miktarı arttıkça beta fazının artması nitrik asitteki çözünme verimlerinde düşüşe neden olmaktadır. Tam tersi olarak, üçlü alaşımda bakır oranı arttıkça ise alfa bölgesinin alaşımdaki miktarı artacağından asitte çözünme direnci azalmakta ve tespit edildiği gibi üçlü alaşımlarda bakırın artmasıyla çözünme verimi de artmaktadır.

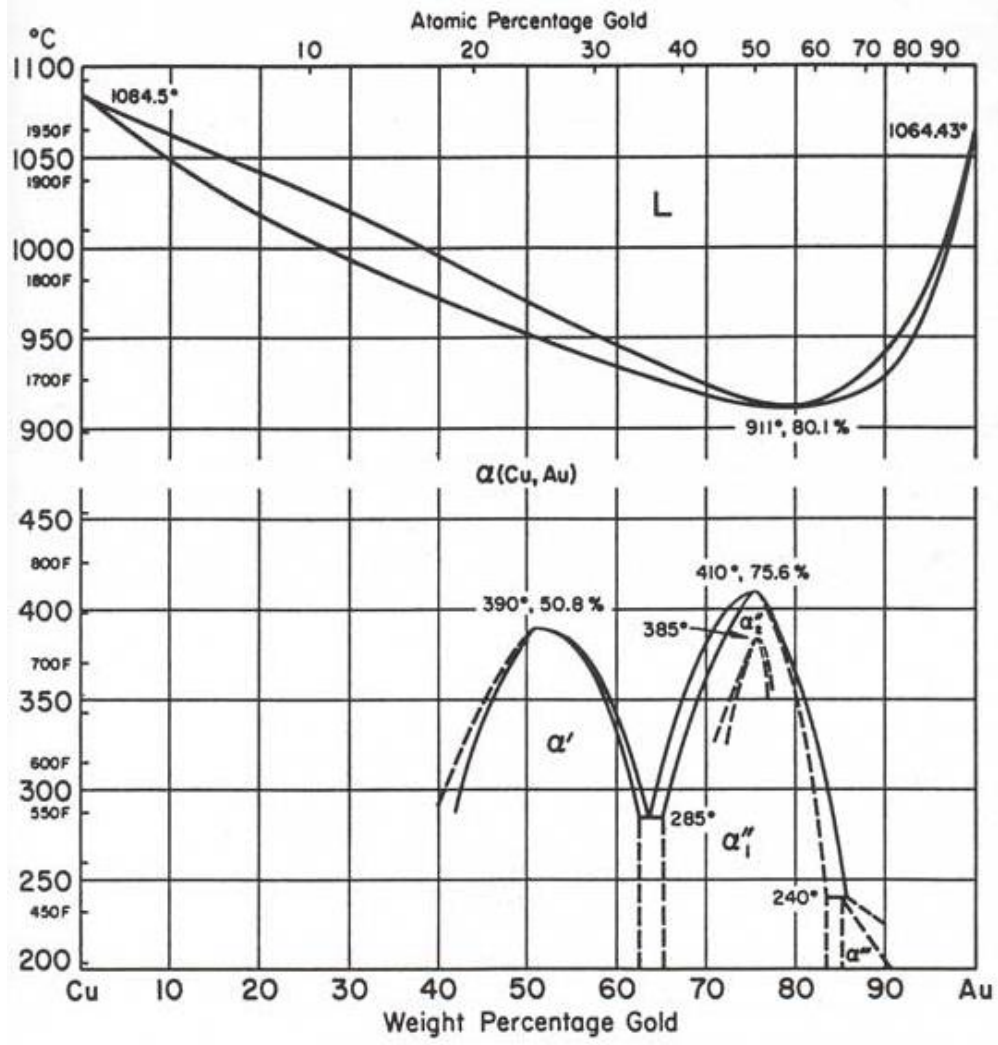


Şekil 4.2: Au-Ag ikili denge diyagramı [43].



Şekil 4.3: Cu-Ag ikili denge diyagramı [44].

5. Bir önceki bölümde kuartasyon metoduyla altın rafinasyonunda üçlü alaşım kullanılması güçlükler yarattığı belirtilmişti. Önceki bölümlerde ise ikili kuartasyon alaşımlarında tam çözünmeye çok daha kolay ulaşıldığı anlatılmıştı. Bunun nedeni de Au-Ag ve Au-Cu ikili denge diyagramlarıyla açıklanmaktadır. Şekil 4.2’de Au-Ag ikili denge diyagramı, Şekil 4.4’te ise Cu-Au ikili faz diyagramı görülmektedir. Bu diyagramlar incelendiklerinde, her iki diyagramın katı arayer eriyiği içermeyen ve mükemmmel çözünürlük gösteren diyagramlar olduğu anlaşılmaktadır. Gerek Cu-Au gerek ise Au-Ag ikili kuartasyon alaşımlarının, üçlü alaşımlara nazaran nitrik asitte daha hızlı ve daha efektif çözüldükleri açıklanmaktadır.



Şekil 4.4: Cu-Au ikili faz diyagramı [45].

5. GENEL SONUÇLAR

1. Klasik bir altın rafinasyon prosesi olan kuartasyon işleminde alaşımdaki altının nitrik asit ortamında serbestleşmesi için altın miktarının % 25 veya % 25'ten daha az olması gerekmektedir. Nitekim, yapılan deneylerde ikili alaşımlardan elde edilen altın pudralarının kimyasal analizleri Çizelge 5.1'de verilmiştir. Tabloda görüldüğü gibi alaşımdaki altın miktarı azaldıkça elde edilen altın pudra safiyeti artmaktadır.

Çizelge 5. 1: İkili çeyrekleme alaşımlardan elde edilen altın pudralarının kimyasal analizleri.

Alaşım	% Au	Analiz	
		% Cu	% Ag
% 25 Au-%75 Cu	99,91	0,03	0,01
% 15 Au-% 85 Cu	99,95	0,02	0,005
%25 Au-% 75 Ag	99,92	0,008	0,03
% 15 Au-%85 Ag	99,97	0,002	0,001

2. Gerek bakırla veya gümüşle alaşımlandırılmış kuartasyon alaşımlarından saf altın pudraları elde etmek mümkündür. Seyreltici alaşım metali olarak bakırın mı yoksa gümüşün mü kullanılması gerektiği pratik şartlara bağlıdır. Bakır daha ucuz bir metal olmasına rağmen kuartasyon alaşımlarında tam çözünme için gerekli süre ve asit miktarını arttırmaktadır. Yapılan deneysel şartlarda, gümüşe nazaran %14 lük bir dezavantaja sahip Cu-Au kuartasyon alaşımlarının ekonomik değerler göz önüne alındığında Au-Ag alaşımına nazaran daha avantajlı olduğu söylenebilir.
3. Üçlü olarak teşkil edilen kuartasyon alaşımlarında bakır yanında bulunan ve gittikçe artan gümüşün olumsuz etkisi tespit edilmiştir. Bu olumsuz etki Cu-Ag ikili sisteminde görüldüğü gibi gümüş miktarının artmasıyla beta fazının giderek artması sonucudur. Dolayısıyla eğer zorunlu olarak üçlü kuartasyon

alaşımlarıyla çalışılacaksa alaşımdaki gümüş oranının %15'ten daha az tutulması gerekli bir önlemdir.

KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.**, 1997. Handbook of extractive metallurgy, Wiley-VCH, Germany.
- [2] **Url-1** <http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_kullanım#altın>, erişim tarihi 25.04.2016.
- [3] **Adak, L.**, *Altın* (Lisans Tezi). İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği, İstanbul.
- [4] **Yannopoulos, J. C.**, (1991). The extractive metallurgy of gold, Newyork, USA.
- [5] **Altuntepe, M.** (2003). *Altının farklı liç çözeltilerinde çözünme davranışı* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü., Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [6] **Fuat, Bor**, fuat bor, ekstraktif met. 428
- [7] **Url-2** <www.turkishtime.org>, erişim tarihi 25.04.2016.
- [8] **Pinton D.**, *Jewellery technology*, proses of production tools and instruments.
- [9] **Dennis, W., Çeviren : Tulgar, E.**, 1971. Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul.
- [10] İstanbul Altın Rafinerisi, Hizmet Yayınları, Mart 2005.
- [11] **Kaplan, K.** (2003). *Türkiye’de Kuyumculuk ve Altın*, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, Mega Ajans Matbaası.
- [12] **Ullmann’s Encyclopedia of Industrial Chemistry**, 5th Completely Revised Edition, Volume A12, 500-531.
- [13] **Url-3** <https://books.google.com.tr/books?id=0-p6VcWNuS4C&lpg=PA11&ots=Ma3-6tFf_n&dq=itibari+para&pg=PA11&hl=tr#v=onepage&q=alt%C4%B1n&f=false>, erişim tarihi 25.04.2016.
- [14] **Yasuda, K.** (1987). *Age-Hardening and Related Phase Transformations in Dental Gold Alloys*, Gold Bulletin, 20, 90-103.
- [15] **Emre, M.** (2000). *Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [16] **Kirk-Othmer**, *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, Volume 11.
- [17] **Manziek, L.** (1990). *Precious Metals Recovery and Refining*, Ilse V. Nilsen, U.S.A.
- [18] **Url-4** <isgold.com.tr>, erişim tarihi 26.04.2016.

- [19] **Kalkavan, M.** (1996). *Altın üretimine genel bir bakış* (Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliği, İstanbul.
- [20] **Raw, P.** (2000). *Gold losses and control in gold jewellery manufacture*, Gold Technology, 29, 17-24.
- [21] **Eddie, B.** (2004). *Controlling melt loss when melting gold alloys*, 1st International conference on jewelery production technology, Vicenza, Italy, June 2004, 196-211.
- [22] **Mani, A., Saviano, G., and Massacci, P.** (2001). *Characterization of gold particles in recoverable waste matrix*, Minerals Engineering, Issue 12, December 2001, V. 14, 1679-1684.
- [23] **Url-5** <ozguseramik.com.tr>, erişim tarihi 26.04.2016.
- [24] **Erdem, B.** (2006). *İkincil kaynaklardan altın geri kazanım ve rafinasyon prosesinin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul.
- [25] **Loewen, R.** (1989). Small scale refining of jewelers wastes, Precious Metals '89, Las Vegas, Nevada, U.S.A., March 443-464.
- [26] **Rose, T. And Newman, A.** (1986). The Metallurgy of Gold, Met-Chem Research Inc., Colarado.
- [27] **Corti, C.** (1997). In-house Gold Refining: The opinions, Gold Technology, 21, 29-32.
- [28] **Corti, C.** (2001). Assaying of gold jewellery-Choice of technique, Gold Technology, 32, 20-30.
- [29] **Chmielewski, A., Urbanski, T., and Migdal, W.** (1997). Seperation technologies for metals recovery from industrial wastes, Hydrometallurgy, Volume 45, July 1997, 333-344.
- [30] **Gürdal, B.** (2008). *Cila ramatlarından altın geri kazanımı ve optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi). İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, İstanbul.
- [31] **Url-6** <www.ozgunresimler.com>, erişim tarihi 27.04.2016.
- [32] **Önal, G.** (1995). *Altın üretimi ve çevre*, Metal Dünyası, Nisan 1995, 24-25.
- [33] **Corti, C.** (1997). Recovery and Recycling in gold jewellery production, Gold Technology, 21, 9-14.
- [34] **Corti, C.** (1997). In-house Gold Refining: The opinions, Gold Technology, 21, 29-32.
- [35] **Manziek, L.** (1990). Precious Metals Recovery and Refining, Ilse V. Nilsen, U.S.A.

- [36] **Emre, M.** (2000). *Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [37] **Benner, L., Suzuki, T., Meguro, K., and Tanaka, S.** (1991). *Precious Metals Science and Technology*, Ilse V. Nielsen, Texas.
- [38] **Url-6** <<https://tr.wikipedia.org/wiki/Gümüş>>, erişim tarihi 26.04.2016.
- [39] **Url-7** <http://www.mta.gov.tr/v2.0/default.php?id=maden_kullanım#gumus>, erişim tarihi 27.04.2016.
- [40] **Kökeş, H.** (2013). *Oksitli bakır cevherlerinden hidrometalurjik yöntemle bakır sülfat kristalleri üretimi* (Yüksek Lisans Tezi). İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [41] **Url-8** <<https://tr.wikipedia.org/wiki/Bakır>>, erişim tarihi 27.04.2016.
- [42] **Latimer W. M.** (1938). *The oxidation states of the elements and their potential in aqueous solutions*. New York.
- [43] **Url-9** <docplayer.biz.tr>, erişim tarihi 27.04.2016.
- [44] **Url-10** <www.banrepcultural.org>, erişim tarihi 27.04.2016.
- [45] **Url-11** <commons.wikimedia.org>, erişim tarihi 27.04.2016.

ÖZGEÇMİŞ



Ad-Soyad : Asel KALENDER
Doğum Tarihi ve Yeri : 01.01.1989 -İzmir
E-posta : aselkalender@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2012, İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya- Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
- **Yükseklisans** : 2016, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği