

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CİLA RAMATLARINDAN ALTIN GERİ KAZANIMI VE
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Müh. Burcu GÜRDAL

Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

**Programı: ÜRETİM METALURJİSİ VE TEKNOLOJİLERİ
MÜHENDİSLİĞİ**

OCAK 2008

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CİLA RAMATLARINDAN ALTIN GERİ KAZANIMI VE
OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Malzeme Müh. Burcu GÜRDAL
(506051201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Ocak 2008

Tez Danışmanı : Prof.Dr. M. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Okan ADDEMİR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)

OCAK 2008

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 sevgili Hocam Sayın Prof. Dr. M. Ercan AÇMA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez konumun belirlenmesinden başlayarak, laboratuvar olanaklarının sağlanmasında büyük emeği geçen, deneylerde benden hiçbir bilgisini esirgemeyen ve tezin yazım aşamasına kadar maddi ve manevi bana birçok konuda yardımcı olan ve yön gösteren değerli ağabeyim Dr. Serdar AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında espirileri ile laboratuvarımıza renk katan arkadaşım Müh. Alp ERSÖZ'e, yaz stajyerimiz Özgün KÜÇÜKOĞLU'na ve laboratuvar olanaklarının sağlanmasında yardımcı olan Yüksek Kimya Müh. Neslihan ALEMDAR'a bana vermiş oldukları desteklerden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca gece gündüz demeden kimyasal analizlerimi büyük bir titizlikle yapan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Kimya Müh. Zehra İnci KOL'a, Yüksek Kimyager Hakan MORCALI'ya ve Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya teşekkür ederim.

Desteğini ve sevgisini her an hissettiğim, uykusuz gecelerde ve yoğun laboratuvar çalışmalarımda yanımdan hiç ayrılmayan Müh. Emre YAVUZ'a bana bu yolda destek olduğu ve en zor anlarımda benden yardımlarını esirgemediği için teşekkür ederim.

Maddi ve manevi her türlü desteklerini bana karşılıksız sunan, başarılarımı yücelten, her zaman kendime örnek aldığım çok değerli insanlar olan sevgili amcacığım Avukat Ahmet VURAL'a ve sevgili teyzeciğim Nazire VURAL'a teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım da bana gösterdikleri sabır, anlayış ve destekleri hiç eksilmeyen, şu andaki konumuma ulaşmama sağlayan, benim yol göstericim fedakar, cefakar ve emekleri yadsınamaz sevgili babacığim Mehmet GÜRDAL'a, sevgili anneciğim Aysevim GÜRDAL'a, sevgili ablacığim Şeyda Gürdal AVCU'ya ve sevgili ağabeyim Ali AVCU'ya sevgilerimi, saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2008

Malzeme Müh. Burcu GÜRDAL

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEME	3
2.1 Altının Tarihçesi	3
2.2 Dünyada Ve Türkiye’de Altın Sektörü	4
2.3 Altının Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri	6
2.3.1 Altının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri	6
2.3.2 Altının Kimyasal Özellikleri	8
2.4 Altının Kullanım Alanları	9
2.5 Altının Üretim Kaynakları	10
2.5.1 Birincil Kaynaklar	11
2.5.2 İkincil Kaynaklar	13
2.6 İkincil Altın Kaynaklarının Rafinasyonu	16
2.6.1 Küpelasyon	16
2.6.2 Kral Suyu Yöntemi	18
2.6.3 Çeyrekleme	19
2.6.4 Ateşte Rafinasyon	20
2.6.5 Miller Prosesi	20
2.6.6 Wohlwill Elektrolitik İşlemi	22
2.6.7 Fizzer Hücre İşlemi	24
2.6.8 Doğrudan Oksitleyici Ergitme	24
2.6.9 Solvent Ekstraksiyon	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1 Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Aletler	27
3.2 Deneylein Yapılışı	28
3.2.1 Kral Suyunda Çözömlendirme Deneyleleri	28
3.2.2 H ₂ O ₂ ile Çözömlendirme Deneyleleri	29
3.2.3 Altının Çözünme Kinetiğinin Hesaplanmasına Yönelik Deneyleler	29
3.2.4 Kimyasal Çöktürme Deneyleleri	30
3.2.5 Direkt Ergitmeyle Altın Geri Kazanımı	32
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	33
4.1 Cila Ramatından Altını Çözeltiye Alma Deneyleleri	33
4.1.1 HNO ₃ ve H ₂ O ₂ Miktarının Liç İşlemine Etkisi	33

4.1.2 Sürenin Etkisi	35
4.2 Altının Çözünme Kinetiğinin Hesaplanmasına Yönelik Deneyler	37
4.3 Kimyasal Çöktürme Deneyleri	41
4.3.1 HCl ve HNO ₃ 'ün Etkisi	41
4.3.2 Sodyum Bisülfid ile Çöktürmede Zamanın ve Karıştırmanın Etkisi	45
4.3.3 Çözelti pH'ının Çöktürme Verimine Etkisi	46
4.3.4 Sıcaklığın Etkisi	51
4.3.5 Çözeltide Bulunan Kral Suyunun Çöktürme Verimine Etkisi	53
4.4 Direkt Ergitmeyle Altın Geri Kazanımı	54
5. GENEL SONUÇLAR	57
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	63

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Altının fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.2 Altının mekanik özellikleri (%99,99 Au).....	7
Tablo 2.3 Klorürlerin kaynama. sıcaklıkları.....	21
Tablo 4.1 Değişen HNO ₃ miktarı ile çözeltiliye geçen altın miktarı	33
Tablo 4.2 Değişen H ₂ O ₂ miktarı ile çözeltiliye geçen altın miktarı.....	34
Tablo 4.3 1ml HNO ₃ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi	35
Tablo 4.4 0,3ml H ₂ O ₂ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi.....	36
Tablo 4.5 Her bir sıcaklık için zaman - α değişimi (α =Çözünme oranı).....	38
Tablo 4.6 Sıcaklık-eğim(k) ilişkisi	40
Tablo 4.7 HCl miktarına göre çözeltilinin pH'ı.....	41
Tablo 4.8 HNO ₃ miktarına göre çözeltilinin pH'ı	42

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Altın üreticisi ülkelerin 2006 yılındaki üretim yüzdeleri	5
Şekil 2.2: İnce altın levhanın çeşitli oksidan çözeltiler içindeki çözünme hızları:.....	9
Şekil 2.3: Küpelasyon işlemi	17
Şekil 2.4: Küpelasyon işleminde (a) Soğumaya bırakılan küpeler ve (b) Küpel içinde oluşan altın bulyon	18
Şekil 2.5: Rand Rafinerisi'nde zamana bağlı olarak ergimiş altın içindeki empürite miktarlarının değişimi	22
Şekil 2.6: Wohlwill hücresinin şematik gösterimi.....	23
Şekil 2.7: Fizzer hücresinin şematik gösterimi.....	24
Şekil 2.8: Direkt oksitleyici rafinasyon işleminin şematik olarak gösterimi.....	25
Şekil 2.9: Oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji değişimleri.....	25
Şekil 3.1: Ergitme ocağında pota görüntüsü (a) ocaktaki pota ve (b) ergitme ocağı yanarken	32
Şekil 3.2 Ergitilen metalin potadan kalıba dökümü yapılırken.....	32
Şekil 4.1: HNO ₃ miktarı ile çözünen altın verimi.....	34
Şekil 4.2: H ₂ O ₂ miktarı ile çözünen altın verimi	35
Şekil 4.3: 1ml HNO ₃ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi	36
Şekil 4.4: 0,3ml H ₂ O ₂ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi.....	37
Şekil 4.5: Çözünme veriminin zamana göre değişimi	39
Şekil 4.6: $\ln(1-\alpha)$ 'nın zamana bağlı olarak değişimi.....	39
Şekil 4.7: $\ln k - 1000/T$ değişimi	40
Şekil 4.8: Eklenen HCl miktarına göre amonyum demir sülfat ile çöktürme verimi	42
Şekil 4.9: Eklenen HCl miktarına göre sodyum bisülfid ile çöktürme verimi	43
Şekil 4.10: Eklenen HNO ₃ miktarına göre sodyum bisülfid ile çöktürme verimi	44
Şekil 4.11: Eklenen HNO ₃ miktarına göre amonyum demir sülfat ile çöktürme verimi	44
Şekil 4.12: Karıştırma hızı 300rpm iken sodyum bisülfidin zaman bağlı olarak çözeltiden altını alma verimi	45
Şekil 4.13: Karıştırma yapmadan sodyum bisülfidin zaman bağlı olarak çözeltiden altını alma verimi	46
Şekil 4.14: pH=3 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri	47
Şekil 4.15: pH=3'de sodyum bisülfid ile yapılan deneyde çökelen altın	47
Şekil 4.16: pH=5 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri	48
Şekil 4.17: pH=7'de sodyum bisülfid ile yapılan çöktürme deneyinde 24 saat sonra meydana gelen çökeleğin önden (a) ve üstten (b) görünümü.....	48
Şekil 4.18: pH=7 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri	49

Şekil 4.19: pH=0 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri	49
Şekil 4.20: pH= -0,65 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri	50
Şekil 4.21: pH= -0,65’de sodyum bisülfid ile yapılan deneyde çökelen altın.....	50
Şekil 4.22: Sıcaklığın sodyum bisülfidin stokiyometrik ve stokiyometrik miktarın iki katı kullanımdaki çöktürme verimine etkisi.....	52
Şekil 4.23: Sıcaklığın amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometrik miktarın iki katı kullanımdaki çöktürme verimine etkisi	52
Şekil 4.24: Kral suyu ile pH= 0’a ayarlanmış çözeltideki altının sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarlarında kullanılarak çöktürme verimleri	53
Şekil 4.25: Kral suyu ile pH= -0,65’a ayarlanmış çözeltideki altının sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarlarında kullanılarak çöktürme verimleri	54
Şekil 4.26: Ergitme sonunda elde edilen altın bakır alaşımı ve cüruf	55
Şekil 4.27: Ergitme sonucu elde edilen bakır altın alaşımı	55

CİLA RAMATLARINDAN ALTIN GERİ KAZANIMI VE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Soy metal işleyen fabrikalarda ve kuyumcu atölyelerinde; yolluklar, döküm çapakları, askı telleri, kesim ve pres atıkları gibi yüksek miktarda altın içeren atık ve hurdalardan altın geri kazanımı problemsiz olarak tesis içi imkânlarla yapılabilmektedir. Ancak yine üretim aşamalarında oluşan düşük miktarda altın içeren atıklarda (lavabo suları, atölye çöpleri, havalandırma tozları, cila ramatları, mekanik işlem tozları vb) bulunan altının geri kazanılması esnasında bazı teknik güçlükler ortaya çıkmakta, çevre kirliliğine sebep olunmakta ve yüksek verimle altın eldesi mümkün olmamaktadır.

Bu tez çalışmasında, düşük içerikli ve işlenmesi güçlük arz eden cila ramatlarından altının geri kazanılması incelenmiştir. Cila ramatları yakılarak ön işlemlerden geçirilmiş, kül haline getirilen ramat üç boyutlu karıştırıcıda 4 saat karıştırılarak homojenleştirilme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlerden sonra kül haline getirilmiş ramattan numune alınarak ayar evinde küpelyasyon ve titrasyon yapıldıktan sonra içerdikleri altın miktarların %16,11 olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneysel çalışmalar ile altın miktarı bilinen bu ramattan altının çevre dostu bir şekilde ve yüksek verimle geri kazanılmasına çalışılmıştır.

Altın miktarı bilinen ramattaki altın, kral suyu ($3\text{HCl}+\text{HNO}_3$) ve $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonu ile farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak çözümlendirilmiş, altını çözeltiye alma işlemleri sırasında HCl miktarı sabit tutularak stokiyometrik olarak gerekli olan HNO_3 ve H_2O_2 miktarı belirlenmiştir. Kral suyunun ($3\text{HCl}+\text{HNO}_3$) %99,99 safiyetteki altını çözme verimleri 80°C , 70°C , 60°C , 50°C , 40°C ve 30°C 'deki zamana bağlı olarak tespit edilmiştir.

Kül haline getirilmiş ramattan uygun şartlarda altının çözeltiye alınma işlemi optimize edildikten sonra bu çözeltilerden altının maksimum verimle çöktürülme şartları araştırılmıştır. Çöktürme deneylerinde sodyum bisülfid (NaHSO_3) ve amonyum demir sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak bu iki yaygın çöktürücü ajanın çöktürme performansları mukayese edilmiştir. Deneylerde; karıştırma hızı, çöktürme zamanı, çözeltinin pH'ı ve sıcaklık incelenen temel parametreler olmuştur.

GOLD RECOVERY FROM POLISH WASTE AND ITS OPTIMIZATION

SUMMARY

Gold containing wastes such as feeders, casting burrs, hanging strings, cut and press wastes, are generated at noble metal processing plants and jewelry workshop during the production of jewelry. These high content gold wastes can be recycled inside the factory without any problem. However, low content gold wastes such as waste wasters, bench wastes, polish wastes, sweeps, dusts generated during mechanical treatment are difficult to treat and generally recycling of such wastes results in low recovery efficiencies, leading to environmental problems.

In this thesis work, the treatment of low gold content polish waste was investigated. Two different polish wastes with low gold content were pretreated by incineration, then converted into ash and mixed in a three-dimensional shaker for 4 h to ensure the homogenization. Following these treatments, polish wastes in the form of ash were sent to a professional laboratory to determine gold content using cupellation and titration methods. Gold contents were found to be 16.1% respectively. In the frame of experimental work, it was aimed to environmental friendly recover gold from these wastes with high efficiency.

These polish wastes with known gold content were leached out in various aqueous solutions at different temperatures depending on time. It was aimed to determine minimum required amount of acids and their ratios. Dissolution efficiencies of the gold with 99.99% purity were determined using both aqua regia ($3\text{HCl}+\text{HNO}_3$) and a combination of $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ in the temperature range between 30-80°C. Analyses were carried out using an Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS).

After optimum conditions for the recycling of polish waste were established, precipitation of gold from gold-bearing solutions with a high efficiency was investigated. For this purpose, two widely used precipitant sodium bisulfite (NaHSO_3) and ammonium iron sulfate ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were employed and their precipitating performances were evaluated. In this experimental series, the effect of the agitation rate, time, pH value of the solution and also temperature were studied in detail.

1. GİRİŞ

İnsanoğlu kıymetli madenleri keşfedinceye kadar para yerine farklı araçlar kullanmıştır. Kıymetli madenlerin keşfi, ticari işlemleri kolaylaştırmıştır. Kıymetli madenler arasında, insanlık tarihi açısından keşfi en önemli sonuçları doğuran maden ise altındır. Parasal olarak platin ve rodyumun daha değerli olmasına karşın altın, insanları asırlar boyu peşinden sürüklemiş, savaşlara ve barışlara neden olmuştur. Estetik görünümünden dolayı bazen mücevherat eşyası, rezerv aracı olma özelliğinden dolayı ise para şekline giren altın, bütün zamanların “en kıymetli madeni” olmuştur.

Altının sembolü Au, Latince “aurum” kelimesinden gelir. Bu kelime Latince “parlayan şafak” anlamındadır. Parlaklığı ve rengi nedeniyle insanoğlu tarafından ilk olarak fark edilen metallere biridir. Yumuşak ve işlenebilir olması, karmaşık işlemlere tabi tutulmadan dövülerek şekil verilebilmesi, doğal altının neolitik ve kalkolitik dönemdeki önemini arttırmıştır.

Ülkemizde yılda 60-100 ton civarında hurda altın dönüşümü bulunmaktadır. Altın piyasasına iki ana kaynaktan hurda gelmektedir. Bu altınların büyük kısmı rafine edilmeden tekrar kullanılmakta, rafine edilenleri ise İstanbul, İzmir, Ankara, Adana, Kahramanmaraş ve Konya’daki ifrazhanelerde rafine edilmektedir. Ülkemizde 14 ve 18 ayar tüketiminde işçilikleri daha yüksek olduğu için yatırım yerine süs amacı ile dar bir kesim tarafından tüketilmektedir. Bu sebepten dolayı hurda dönüş piyasasının %75’i 22 ayar hurdasıdır. 22 ayar işlemlerinin kar payları çok düşük olduğu ve kalite beklentiler fazla olmadığı için mecbur kalınmadıkça yeniden işlenmeleri rafineye götürülmeden yapılmaktadır. Geriye kalan %25’lik kısmın yarısı ifrazhaneye gelmektedir. Kalan yarısı ya rafine edilmeden tekrar kullanılmakta ya da kendi bünyelerinde altın arıtma tesisi kurmuş olan büyük kuyumcu firmaları tarafından ürün satışı karşılığı olarak alındığı için onların tesislerinde arıtılıp tekrar mücevher yapılmaktadır.

Bir imalatçı, üretim esnasında belirli miktarda çapak, ege tozu ve ramat gibi kullanılamaz üretim artıkları meydana getirmekte, bunları eriterek ifrazhanelerde değiştirmektedir.

Bazı büyük kuyumcu fabrikaları bu tür çapakların ve pazarlamalarından gelen hurda altınların saflaştırılması için kendi bünyelerinde altın rafinasyon tesisi kurmuşlardır. Bunların bazıları maliyetlerini düşürmek amacıyla dışarıya da iş yapmaktadır. Hatta ürünlerindeki son kaliteyi artırmak için üretimde bulunan altını sık sık rafine etmektedir.

Standart dışı hurda altın halen Kapalıçarşı piyasalarında işlem görmektedir. Kapalıçarşı'da mevcut bulunan güvenilir ayar evleri, rafineri firmalarından ve ramat atölyelerinde külçe haline getirilen standart dışı altınlara ayar belgesi vermektedirler. Ayar belgesi ile tevsik edilen külçe altınlar alınıp satılabilmektedir.

Bu tez çalışmasının amacı, geri dönüşüm teknolojisinde, bilimsel yöntemlerin uygulanması ile mücevherat üretimi neticesinde oluşan ve ekonomik değeri olan atık cila ramatlarından altının uygun koşullarda, çevreyi kirletmeden en iyi verimle geri kazanımı ile endüstrinin uygulayabileceği sonuçlar ortaya koymaktır. Deneysel çalışmaları sırasında izlenilmiş olan yol; ülkemizde altın geri kazanımı sırasında çevresel faktörler göz ardı edilerek ve ilkel metotlar kullanılarak, altın kaybı pahasına uygulanan yöntemlerin geliştirilmesini ve optimizasyonunu içermektedir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Altının Tarihçesi

Tarihte altın, Mısır hükümdarları zamanında M.Ö. 3200'lü yıllarda kullanılmaya başlanmıştır. Mal ve hizmet karşılığında ödenecek bir bedel olarak kabul edilmeden çok önce altın, eski Yunanlı, Asurlu, Mısırlı ve Etrüsklüler tarafından benzersiz sanat eserleri yapımında kullanılmıştır. Önceleri tanrısallık simgesi sayılan ve bu yüzden de tanrılara sunulan adaklara malzeme olan altın, tanrısallığın yerini siyasal iktidara bırakmasıyla, fendi değiştirmiş ve kralların madeni haline gelmiştir. Peru'da M.Ö. 2000 yılına ait altın ziynet eşyaları kalıntılara rastlanmış olup, Amerika kıtasındaki Aztekler ve İnkaların da altına tutkun oldukları bilinmektedir. M.Ö. 1300'lerde Mısırlılar altının üretimi için ilk resmi tesis kurulduğu zaman altın üretiminde büyük bir patlama yaşandı. M.Ö. 550 yıllarında Lidya Kralı Krezos, altını para olarak (sikke) bastırması ve altının para olarak basılması ile de ticaret artmıştır. Şehirler zenginleşmiş ve dünya yeni bir refah devresine girmiştir.

Altına ulaşmak uğruna gösterilen bunca çabaların sonucunda birçok yeni alışım ortaya çıkmıştır. Bunlardan bir tanesi de bakırın altına dönüştürmeye çalışırken, bakır ve çinko karbonatın ısıtılmasıyla elde edilen pirinçtir.

Altından ilk olarak M.Ö. 1000 senesinde edebiyatta, Hintli Vedanta bahsetmiştir. M.Ö. 484-425 yılları arasında Herodot'un yazılarında da altından bahsedilmektedir.

Altın, eski Türk Devletleri için çok önemli bir değer ifade etmiştir. Göktürk Yazıtları'nda altın, zenginlik ve varlık kaynağı olarak görülmektedir. "Sarı altın (altın), beyaz ürüng (gümüş)" Göktürk Yazıtları'nda birleşik söz halinde oldukça sık geçmektedir. Bilge Kağan, Türk milletini refaha erdirtip zenginleştirdiğini söylemek için, sarı altın ve beyaz gümüş kazandırdığını söyler.

Osmanlı Devleti'nin tuğ ve bayraklarında tepelik ve babalarında bazıları altından yapılmıştır. Bütün Türk devletlerinde altın, devlet gücünün sembolü olmuştur. Çok kudretli ve zengin bir toplumsal hayatın gözlemlendiği Altaylar gerçek bir altın endüstrisi merkezi durumundaydı. Yapılan kazılarda bulunan elbiseler ile süsler çoğu

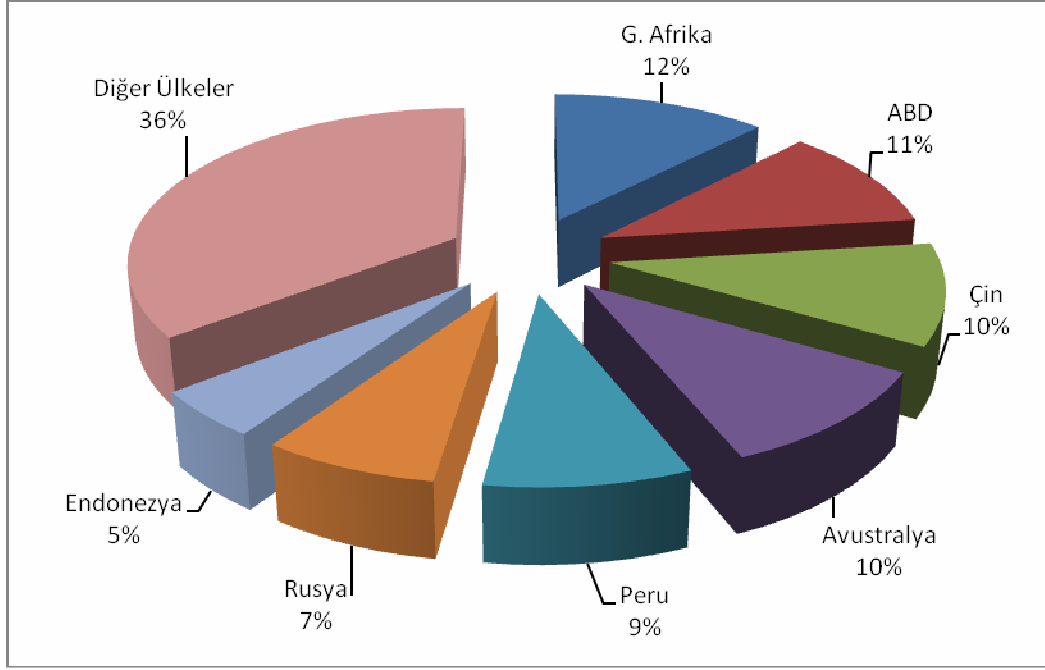
zaman devlet sembolleriyle ilgiliydiler. İnsanlar süslenmek amacının yanında, soyluluk göstergesi olarak da altın eşyalar kullanırlardı [1-5].

2.2 Dünyada Ve Türkiye’de Altın Sektörü

Dünya toplam işletilebilir altın rezervi 93500 ton ve bunun 41500 tonu işletilebilir durumdadır. Dünya altın üretiminde %65 ile ilk sıraları paylaşan ABD, Kanada, Avustralya ve G. Afrika ülkeleridir. 2000 yılında, altın aramaları için dünyada 1,09 milyar dolar harcandı. Bu harcamanın yüzde 49’u altın üretiminde ilk sıraları paylaşan üç gelişmiş ülke ABD, Kanada ve Avustralya’da yapılmıştır.

1980 yılına göre üretim artışı, ABD’de 13 kat, Avustralya’da 18 kat ve Kanada’da 3,5 kat olarak gerçekleşti. Rusya hariç yıllık altın üretimi, 24 ton olan Avrupa’nın dünya üretimindeki payı ise sadece yüzde 1 civarında [6,7].

Yaklaşık 6500 ton altın potansiyeline sahip olduğu bilinmesine rağmen yıllık altın üretimi sadece 9 ton olan Türkiye, altın takı üretiminde ise 2005 yılı verilerine göre dünyada 303 ton üretimle Hindistan’dan sonra ikinci sırada bulunmaktadır. Altın takı üretiminde 695 ton ile Hindistan ilk sırada yer alırken Türkiye’nin ardından 284 tonla İtalya, 257 tonla Çin, 220 ton ile ABD, 166 tonla Japonya, 125 tonla Mısır sıralamada yerini almaktadır [8]. Dünyada yılda 2500 ton altın üretilmektedir. 2006’da ton olarak Güney Afrika 292, ABD 252, Avustralya 245, Çin 247, Rusya 173, Kanada 104, Peru 203, Endonezya 114, Diğerleri 841 tondur. Türkiye’nin altın dışalımını yıllık olarak 2003 de 214, 2004’de 251, 2005’de 270, 2006’da 193 tondur. 2006 Kasım ayına dek altın alımına 6 milyar dolar ödenmiştir [7]. Altın üreticisi ülkelerin 2006 yılındaki altın üretim yüzdeleri Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1: Altın üreticisi ülkelerin 2006 yılındaki üretim yüzdeleri

Dünya altın talebinde Hindistan, ABD, Suudi Arabistan ve Çin ile birlikte Türkiye ilk sıraları paylaşıyor. Türkiye, dünya altın üretimi sıralamasında yer almadığı halde dünya altın talebinde beşinci sırada [6].

Türkiye’deki muhtemel altın potansiyeli 6500 ton olarak tahmin edilmektedir [9]. Bu potansiyeli içerecek altın yatağı sayısı 267 olarak öngörülmektedir. Erzincan, İzmir, Gümüşhane, Eskişehir, Balıkesir, Çanakkale, Konya, Sivas ile daha pek çok ilde bulunan yatakların 13 tanesinin 150 tonun üzerinde, 40 tanesinin 30 ile 150 ton arasında ve 214 tanesinin de 30 tondan az altın içerebileceği varsayılmaktadır. Bu tahminlere rağmen şu anda Türkiye’de işletilebilir altın rezerv sahası 9 adettir. Bu sahalardaki toplam altın miktarı 338 ton olup 2006 yılında Bergama ve Uşak’ta 9 ton altın üretimi gerçekleştirilirken, 2007 yılında altın üretiminin ise 15 tondur. Şu anda Uşak Kışla’daki 144,5 ton rezervli saha Eldorado’nun iştirakçisi olan Tüprag tarafından işletmeye alınmıştır [8,10].

Türkiye altın potansiyelinin yerinde değeri 70 milyar ABD Doları civarındadır. Bu potansiyeli üretebilmek için arama ve yatırım harcamaları 20 milyar dolar olarak hesaplanmaktadır. Bu altın potansiyelinin ülkemize sağlayacağı toplam katma değer, 300 milyar dolar düzeyinde hesaplanmaktadır. Bu sayede 6500 kişiye doğrudan, 100.000 kişiye de dolaylı istihdam sağlaması beklenmektedir [11].

2.3 Altının Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri

2.3.1 Altının Fiziksel ve Mekanik Özellikleri

Arı altın, yansıma nedeniyle sarı, saydamlığı yüzünden yeşil görünümlü, yüksek yoğunluğa sahip (19,3 g/cm³) ve yumuşak bir metaldir. Periyodik tabloda IB grubunda gümüş ve bakırın alt bölgesinde yer alır. Saf halde yumuşaklığı yüzünden kullanılmayan altın, bakır ile (kırmızı altın), gümüş ile (yeşil altın) ve birçok elementle alaşım halinde kullanılır. Altın tel çekmeye en elverişli (1 gr altından 2,5 km tel çekilebilir), en kolay dövülen metaldir. 0,1 µm kalınlığında yapraklar elde edilebilir [12,13].

Genellikle altının değerliliği +2 olarak belirtilmiş olsa da, tuzlarının Au⁺¹ ve Au⁺³ karışımlarından oluştuğu kanıtlanmıştır. Tek doğal izotopu ¹⁹⁷Au olmasına karşın, ¹⁸⁵Au'dan ²⁰³Au'ya kadar yapay olarak üretilmiş 19 izotopu vardır. Bu izotoplar radyoaktif olup, yarılanma süreleri birkaç saniye ile 199 gün arasında değişmektedir. Altının tıp alanında kullanılan en önemli olan izotopu ¹⁹⁵Au'dır. α ve γ ışınları yayar ve yarılanma ömrü 183 gündür [2,14].

Genellikle altın ve alaşımları manyetik özellik göstermemelerine rağmen, altın mangan alaşımları az da olsa manyetik özellik gösterir. Altının demir ve kobalt ile yaptığı alaşımlar ise ferromanyetiktir [13,15]. Altının genel fiziksel özellikleri Tablo 2.1'de gösterilmiştir [16].

Tablo 2.1: Altının fiziksel özellikleri [16]

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
Buharlaştırma Isısı, 289 °K	[J/mol]	3,653 x 10 ⁵
Buhar Basıncı	1000 °K 1500 °K 2500 °K 3000 °K	5,5 x 10 ⁻⁸ 8,5 x 10 ⁻² 4,9 x 10 ³ 7,1 x 10 ⁵
298 °K'de Spesifik Isı	[J/(g. °K)]	0,1288
Termal iletkenlik, 273 °K	[W/(m. °K)]	311,4
273-373 °K'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

Tüm yöntemlerle şekillendirilebilir. Döküm sıcaklığı 1100°C - 1300°C, tavlama sıcaklığı ise 300°C'dir. Altının genel mekanik özelliklerini içeren Tablo 2.2'de verilmiştir [17].

Tablo 2.2: Saf altının mekanik özellikleri [17]

	Çekme Dayanımı [N/mm ²]	Uzama [%]	Sertlik [BSD]	Elastik Modülü	
				[Gpa]	[10 ⁶ Psi]
Döküm	125	30	33	74,5	10,8
Biçimlenebilir ve Tavllanmış	130	45	25	79,9	11,6
%60 Kesit Daralması (50 mm'de)	220	4	58	79,3	11,5

2.3.2 Altının Kimyasal Özellikleri

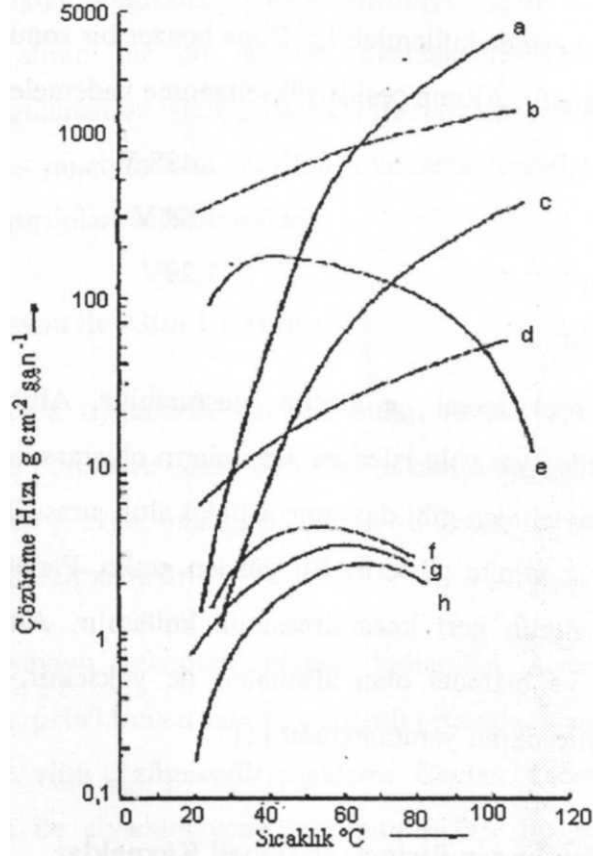
Altın; su, kuru ve nemli hava, oksijen, ozon, azot, flor, iyot, kükürt ve hidrosülfürlü ortamlarda normal koşullar altında reaksiyona girmez. Ancak “kral suyu” ($1 \text{ HNO}_3 + 3 \text{ HCl}$) ve klorlu su gibi çok kuvvetli oksidasyon araçlarında çözünür. Klor ve brom ile tepkimeye girer. Denklem 2.1’de bromürlerle oda sıcaklığındaki ekzotermik reaksiyonu gösterilmiştir.



Metalik elementler arasında oldukça inert ve en soy olanıdır. Altın elektropozitif özelliği en zayıf metal olduğundan, kimyasal etkinliği çok düşüktür ve doğal olarak bozunmaz, korozyona karşı direnci ve stabilitesi çok yüksektir. Bileşiklerini oluştururken +I , +II (ender olarak) ve +III değerleriyle yükseltgenir. Holeyenler altınla doğrudan doğruya bileşen aşağı yukarı tek element grubunu oluşturur. Altının önemli bileşiklerinden biri altın(III) klorürdür. Söz konusu bileşiğin hidroklorik asit çözeltilerinden birinin hidrazin, fosfor, formik asit, aldehit vb indirgenmesi sonucunda, altının sudaki kolloidal çözeltisi hazırlanabilir. Söz gelimi Cassius kırmızısı, rengini altın taneciklerinden alan sulandırılmış bir kalay(IV) oksittir ve altın(II) klorürün, kalay klorürle indirgenmesiyle elde edilir.

Bir altın(III) klorür çözeltisine hidroklorik asit katılmasıyla elde edilir. Holeyenlerin altın üstündeki etkisi, bu maddeler oluşurken kolaylaşır. Siyanür çözeltileri, oksijen eşliğinde altını çözündürür ve çok kararlı siyanorat iyonları oluştururlar; tepkimededen, mineralleri siyanürleme işleminde yararlanılır. Altının civayla bir araya gelmesini önlemek gerekir; çünkü bileşerek toz halinde bir alaşım (amalgam) oluştururlar [18-20].

Şekil 2.2’de çeşitli endüstriyel çözeltiler içindeki altının çözünürlük hızları belirtilmiştir [2].



Şekil 2.2: İnce altın levhanın çeşitli oksidan çözeltiler içindeki çözünme hızları: 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 [2]

2.4 Altının Kullanım Alanları

Dünyada üretilen altının %86' sı süs ve ziynet eşyası olarak kuyumculuk sektöründe kullanılmaktadır. Eski çağlardan beri güç ve zarafet simgesi olarak kullanılan altın, yumuşaklığı, herhangi bir zor işlem gerektirmeden kolay şekil alabilmesi, hemen hemen hiç kaybolmayan parlak sarı rengi nedeniyle insanoğlunun ilgisini her dönem çekmeyi başarmıştır [21].

Altın ilk olarak Lidya Kralı Krezus tarafından para olarak basımından sora, 19.Y.Y'a kadar kullanımı devam etmiştir. Birinci dünya savaşında altının para olarak kullanımı kalkınca altın paralara koleksiyoncular tarafından rağbet edilmiştir. Altın %4 oranında para, madalya ve külçe olarak yatırım ve koleksiyon amacıyla kullanılmaktadır [18].

Dişçilikte, yaklaşık 3000 yıldır kullanılan en eski malzeme altındır. 1900'lü yıllarda platin, altından daha ucuz olması nedeniyle dişçilikte kullanılmaya başlanmış, sonradan fiyatının tekrar yükselmesine rağmen, ağız içindeki kimyasal stabilitesi iyi olması nedeniyle kullanılmaya devam etmiştir. Günümüzde halen %2 oranında altın dişçilikte kullanılmaktadır [22].

Altın, geleneksel endüstride bulunduğu geniş kullanım alanları yanında uzay teknolojisinde de kullanılmaya başlanmıştır. Altının uzay teknolojisinde kullanılması, mükemmel bir termal enerji veya ısı iletkenliği özelliğine sahip olmasındandır. Uzay araçlarında kullanılan pek çok elektrik devre çok yüksek derecede ısı ürettiğinden, altın, bu ısıyı aletlerden dışarıya taşımak için gereklidir. Sıcaklığın 3300°C'ye ulaşabildiği uzay mekiğinin ana motorunun eksozunda %35 oranında altın içeren bir alaşım kullanılmıştır [1].

Günümüz otomobillerinde standart donanım haline gelmiş güvelik amaçlı hava yastıklarında darbe anında altın kaplı kontak malzeme aktive olarak hava yastığının şişmesini sağlamaktadır. Otomobillerin kullanım ömürleri 10-15 yıl olduğundan sıcak, kirli ve yağlı ortamlarda korozyona uğramadan kullanılacak en uygun metal altındır. Altın, endüstri sanayisinde %2 kullanım oranına sahiptir [23].

Elektronik endüstrisinde %6 oranında kullanılan altın, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden ötürü gelişen elektronik endüstrisi için vazgeçilmez bir metal olmuştur. Altının dövülebilme özelliğinin çok yüksek olması 25 µm çapında çok ince tellerin üretilmesini mümkün kılmaktadır. Bu ince teller birbirleriyle ve diğer metallerle kolaylıkla kaynaklanabildiğinden mikro elektronik devrelerin yüksek hızda çalışmasını sağlamaktadır. Her yıl dünyada yaklaşık 40 milyon adet bilgisayar üretilmekte ve bu endüstride altın kullanımı gittikçe artmaktadır.

Yalıtım amaçlı olarak mimaride ve uydu araçlarında yaygın bir şekilde altın folyo kullanımı söz konusudur [13,18].

2.5 Altının Üretim Kaynakları

Altın başlıca iki farklı kaynaktan elde edilir. Altının birincil kaynağı ilksel konumunu koruyan ve oluştuğu yerde bulunan ya da kaya içinde bulunuşuna göre damar tipi yataklarda veya epitermel yataklardan eldesi ile mümkün olur. İkincil kaynaklar ise içinde altın bulunan ancak kullanım ömrünü tamamlamış veya bir

metalurjik prosede ara ürün olarak elde edilmiş kaynaklardır. İkincil kaynaklar başlıca bakır rafineleri, ramatlar, dişçilik hurdaları, kuyumculuk hurdaları ve elektronik hurdalarından oluşmaktadır [24].

2.5.1 Birincil Kaynaklar

Kompozisyon olarak birincil kaynaklar daha karışıktır ve genellikle içlerinde kazanılması gereken platin grubu elementleri de içerirler. Bakır rafinasyonundan gelen anot çamuru, kurşun rafinasyonundan gelen zengin köpük, gümüş rafinasyon elektrolizinden gelen anot çamuru ve cevherden siyanürleme yolu ile elde edilen kompleks, birincil altın kaynakları olarak sıralanabilir [25].

Birincil kaynaklardan olan altın cevherleri, genel olarak plaser tipi cevherler, serbest altın içeren cevherler ve sülfürlü ya da karbonlu yapıdaki (refrakter tip) cevherler olmak üzere 3 gruba ayrılır.

Plaser veya serbest altın içeren tipteki cevherlerden altın kazanılmasında, siyanürleştirme - çinko ile sementasyon veya aktif karbon üzerine absorpsiyon - dore metal ergitmesi ve rafinasyon kademeleri uygulanmaktadır. Refrakter tipteki cevherlerde altın; sülfür ve karbon içeren minerallerin yapısı içinde kapanmalar halinde bulunduğundan, doğrudan siyanürleştirmeye uygun değildir. Bu yüzden bu tür cevherlerden altının bir ön işlemle (oksidasyon) serbest hale getirilmesi gerekmektedir. Uygulanan ön işlem prosesleri ile refrakter yapıdaki altının siyanür ile kolaylıkla kompleks yapabilir hale getirilmesi ve metal kazanma verimlerini düşüren bileşiklerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

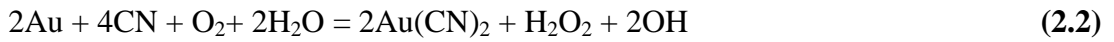
2.5.1.1 Siyanürasyon ile Altın Üretimi

Siyanürasyonun geniş uygulama alanının bulunmasının nedeni, metal kazanma verimlerinin yüksek olması ve çözültiden altın kazanımının kolaylığıdır. Fakat bazen de ekonomik yönden gravite, amalgamlaştırma ve flotasyon işlemleri siyanür liçine yardımcı olarak kullanılmaktadır.

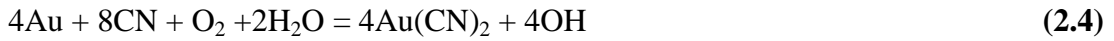
Günümüzde en yaygın teknoloji olarak kullanılan siyanür liçinde, boyutu küçültülmüş cevher, pH=11 civarında ve oksijenli ortamda, siyanürlü çözelti (NaCN) ile işleme tutularak, altın çözümlendirilmektedir. Cevher, karıştırılmalı tank liçi veya yığın liçi yöntemi ile siyanürasyona tabi tutulmakta, liç sonrası alınan çözelti filtrelenerek berraklaştırılmaktadır. Yüklü çözelti, çinko tozu veya aktif karbonla

işlenerek çözülmüş altın çöktürülmekte ve daha sonra metalurjik yöntemlerle saflaştırılmaktadır.

Siyanürasyon prosesinde reaksiyonun ilk tanımlanması Elsner tarafından yapılmıştır. Alkali siyanür çözeltisinde ki altın çözünürlüğü anodik bir reaksiyondur ve altın; $Au(CN)_2$ kompleksi yapacak şekilde çözünür. Bu eşitlik sırasında oksijenin katodik reaksiyonu da sistem içerisinde yer alır. Altın çözünürlüğünde toplam anodik ve katodik reaksiyonları aşağıdaki eşitliklerde verilmiştir.



Toplam reaksiyon;



Siyanür liçinde altın çözünürlüğü; siyanür ve oksijen konsantrasyonu, sıcaklık, pH, altının yüzey alanı büyüklüğü, karıştırma hızı ve çözeltide bulunabilecek diğer iyonlara bağlı olarak gelişir.

Siyanür iyonu (CN), su içinde ortam pH'ına bağlı olarak moleküler formda hidrojen siyanür (HCN) ve hidroksil iyonlarına hidroliz olurlar. Yaklaşık pH=9,3'de toplam siyanürün yarısı serbest siyanür, yarısı zehirleyici etkisi olan hidrojen siyanür olarak bulunur. pH = 8,4'de ise toplam siyanürün %90'dan fazlası hidrojen siyanür olarak bulunmaktadır. Bu nedenle siyanürasyon sırasında pH'ın çok iyi kontrol edilmesi gereklidir.

2.5.1.2 Oksijen Basıncı Altında Alkali Ortamda Siyanürleştirme

Bu proses altının dağılmış olmadığı durumlardaki refrakter veya oksitli altın cevherlerine uygulanabilir. Son zamanlarda Muir ve arkadaşları bu yöntemin stibnit konsantrelerine uygulanmasına çalışmış ve bu yöntemin atmosferik basınçta ve alkali ortamdaki siyanürleştirmeden daha etkili olduğunu ortaya koymuştur. Liç süresi 15-20 dk'ya indirilebilmiştir. Bu metot çok ince dağılmış durumdaki altının sülfürlü refrakter cevherlerinden (FeS_2 ve $FeAs_2$) eldesi için etkili olmaktadır. Basınç altında siyanürleştirme yüksek sıcaklıklarda (62 °C'nin üzerinde) siyanür çözeltisinin parçalanması nedeniyle tavsiye edilmemektedir. Düşük alkali ortamda basınç altında siyanürleştirme prosesi ile antimon içeren refrakter cevherlerden yüksek oranlarda altın çözünebildiği gösterilmiştir. En güzel sonuçlar pH'ın 10'un altında olduğu

(siyanürleştirmedeki pH=12-12,5 değerlerine karşılık) stibnit konsantrelerinde gözlenmiştir. Bu proses arsenik konsantrelere daha az uygundur.

2.5.1.3 Karbon ile Çözündürme (CIP)

Bu proses karbonlu cevherlere uygulanır. Altın cevherlerinde bulunan karbon, liç çözeltilerinden altın siyanür komplekslerim ($AuCN_2$) absorbe etmektedir. Liç sırasında aktif karbon ilavesi bu problemin üstesinden gelmede en iyi yöntemdir. Yüksek aktiviteden dolayı altın kompleksi ile cevherdeki karbonlu maddeden ziyade aktif karbon üzerinde tercihi olarak absorbe olur.

Aktif karbon absorpsiyonu, altın klorür ve siyanürün karbon tarafından kuvvetli bir şekilde absorbe edilmesine dayanır. Bu işlem sıvı fazına geçen altını katı-sıvı ayırımına gerek kalmaksızın zenginleştiren bir yöntemdir. Kıymetli metal yüklü karbona uygulanan sıyırma işleminden soma altın ve gümüşün kazanılması ise, ya elektrolitik yolla ya da çinko tozu çöktürmesi ile gerçekleşir. Günümüzde elektrolitik kazanım daha çok tercih edilmektedir.

2.5.1.4 Özel Reaktif İlavesiyle Liç

1960'ların sonuna doğru, altın cevherlerinden altın üretiminde malonitrilin'in ($C_2H_3N_2$) sodyum siyanürden daha etkili olduğu bulunmuştur. Bu çözeltilerden altın eldesi malonitrilin çok zehirli ve oda sıcaklığında yüksek buhar basıncına sahip olmasından dolayı çinko ile çöktürme sonucu olmamaktadır. Bu nedenle de metodun kullanılması sırasında emniyetli çalışma koşullarının sağlanması açısından çok dikkatli olunmalıdır.

Diğer reaktifler amonyum tiyosülfat, kalsiyum siyanür, brom siyanür ve nitrik asit olup arsenikli ve sülfürlü cevherlerden altın eldesi için kullanılmaktadır [26].

2.5.2 İkincil Kaynaklar

Altının kuyumculuk sektöründen elektronik ve iletişim sektörüne, havacılıktan dışçiliğe, sağlık sektöründen birçok endüstri dalına kadar yaygın şekilde kullanılması ve bu sektörlerde kullanılan altının zaman içinde tekrar üretime katılacak duruma gelmesi, altın rafinasyonu için hammaddeleri oluşturan ikincil kaynakların çeşitlilik göstermesine yol açmıştır. Bu sebepten ötürü ikincil kaynaklar da kendi arasında metalik olanlar ve olmayanlar olarak iki gruba ayrılabilir.

Metalik olan kaynaklar, kuyumculuk hurdaları, eski takılar, elektronik hurdalar, dişçilik hurdaları, saat kayışları ve mahfazaları, gözlük çerçeveleri, saat pilleri, altın kaplı hurdalar, telefon hurdaları v.b. ini içerir. Kuyumculukta üretimin hemen her noktasında altın ihtiva eden atıklar çıkmaktadır. Dökümde besleme amacı ile kullanılan koçan ve yolluklar ile preste astar hurdaları bu tür atıklara örnek gösterilebilir ve bunlar hurda temizliği yapılıp, renk, ayar ve kullanılan ön alaşıma göre ayarlandıktan sonra döküm için şarja ilave edilebilir. Bunların dışında kullanılmış ziyet eşyaları sarraf ve kuyumcular tarafından ayarına göre geri alınır, işlenir ve saflaştırılır. Dişçilikte kullanılan altın alaşımları bileşimlerine göre, yüksek altın içerikli alaşımlar, düşük altın içerikli alaşımlar ve gümüş bazlı altın-gümüş-paladyum alaşımları olarak üç gruba ayrılabilir. En temiz ve basit değerli metal atıkları dişçilikten ve kuyumculuktan gelen atıklardır. Altının yüksek iletkenlik özelliği, kimyasal tepkimelere kolay girmemesi, oksitlenmeye ve sülfürlenmeye karşı direnci nedeniyle düşük gerilim ve akım kullanılan elektronik cihazların parçalarında kullanılmaktadır. Özellikle baskılı devrelerde, bağlantı elemanlarında, anahtarlarda ve minyatür devrelerde, transistörlerin ve yan iletkenlerin kaplanmasında altın kullanıldığı gibi bilgisayarlarda yan iletken ve devrelerin birbirleriyle temasını sağlamak amacıyla % 99.999 saflıkta ince altın teller veya altın kaplamalar kullanılır. Elektronik sanayinden gelen bu rafinasyon kaynakları çok iyi sınıflandırılmak zorundadır ve daha çok büyük rafinasyon tesislerinde işlenmesi daha uygundur. Saat çerçeveleri ve kayışları, gözlük çerçeveleri ve birçok elektrolitik olarak kaplanmış malzemelerin altınının, liç ve kaplama çözeltilerinden (elektrolitik kaplama, elektrostrip) geri kazanımı bu kaplamaların çok ince olmasından dolayı ancak büyük prosesler uygulandığında makul olabilir [20,27-29].

Geri dönüşüm için en büyük kaynağı oluşturan kuyumculuk hurdaları bileşimin kirlenme miktarına göre yüksek ve düşük kaliteli hurdalar olarak sınıflandırılabilir. Genellikle % 20'nin üzerinde altın içeren yüksek kaliteli hurda üretime geri gönderilerek, doğrudan geri kazanılabilir. Yüksek kaliteli hurdalardan olan kesilmiş şerit ya da döküm yollukları gibi malzemeler dökümde besleme amacıyla şarjın %50'sini geçmeyecek şekillerde kullanılabilirler. Düşük kaliteli hurdaların ise kalitesi yükseltilmeli ya da saf altın olarak yeniden rafine edilmelidir.

Hurdaların yeniden değerlendirilmesinde; bileşimi bilinen temiz ve yüksek kaliteli hurda kullanılmasına, hurdanın oksitli olmamasına yağ veya alçı gibi yüzeydeki

yabancı maddelerden iyice temizlenmiş olmasına dikkat edilmelidir. Hurdanın yeniden değerlendirilmesi dönemi boyunca zararlı ve kirletici düzeyinin alışımda sürekli olarak arttığı göz önünde bulundurulmalı ve kirletici düzeyi analizlerle sürekli takip edilmelidir.

Metalik olmayan kaynakların başında değerli metal içeren kompleks yapıdaki toz cüruf ve izabe artıkları diğer bir deyişle ramatlar yer almaktadır. Altın ramatı üretimin her evresinde çıkabilir. Düşük kaliteli atık olan ramatlar genellikle %0,1 - %9 arasındaki miktarlarda altın içerirler. Kesme, öğütme, dolgu ve perdahlama tekerlekleri üzerinde elle cilalama işlemleri, testere talaşları ve asılı toz partikülleri oluşturur. Bu talaş ve asılı toz partikülleri tezgâhlara ve yere düşerek çalışma yüzeylerine, borulara ve işçilerin giysilerine toz olarak yerleşir. Altın, temizleme ve makineyle yapılan son işlemler kademesinde yıkanıp kaybolabilir. Bu asılı tozların toplanması için tezgâhların, motorlu öğütme, cilalama ve perdahlama tekerlerinin etrafına emici vantilatörler ve filtrelerle birlikte uygun başlıklar yerleştirilmelidir. Sıkışıp kalan tüm altın tozlarının toplanması için işçilere koruyucu giysiler sağlanması ve bu giysilerin filtrelerle birlikte makinede yıkanabilir olması altın kayıplarını azaltıcı bir önlem olabilir.

Ramatlar dışında, lavabo çamurları, çapak ve cila makinelerinden dökülen çamurlar, kullanılmış harcanabilen kalıplar, halılar, paspaslar, eski önlükler, temizlik bezleri, süpürgeler, kumlama makinelerinden gelen kumlar, eski potalar v.b. birçok malzeme yanabilenler ve yanamayanlar olarak sınıflandırılır ve ona göre piroliz işlemine tabi tutulurlar. Daha sonrada her malzeme uygun bir prosesle rafinasyon işlemine alınır. Kaplama çözeltileri, parlatma çözeltileri, patlatma çözeltileri, çeşitli atölye ve laboratuvar çözeltileri de çeşitli oranlarda altın içermektedir ve bunlarda rafine edilmeye değer miktarlardadır. Ayrıca banyo atıkları, kostik ilavesi ile beraber alüminyum ve çinko kullanılarak çöktürülebilir. Bu şekilde atık çözelti içindeki altın kaybı da önlenmiş olur.

Eğer üretim sırasında meydana gelen altın kaybının kaynağı ve büyüklüğü belirlenebilirse, kayıpların önlenmesi amacıyla gerekli tedbirler alınabilir. Bu amaçla takı üretiminin her kademesinin başında ve sonunda düzenli bir şekilde ağırlıkların tartılıp izlenmesi önemli bir fayda sağlayacaktır [30, 31].

2.6 İkincil Altın Kaynaklarının Rafinasyonu

Altının ikincil kaynaklardan geri kazanılmasında uygulanacak rafinasyon tekniği bu altın hurdalarının kaynağına ve altın içeriğine bağlıdır. Bunun yanı sıra kullanılacak yöntem seçilirken çevresel, teknolojik ve maddi sonuçları da göz önünde bulundurulmalıdır.

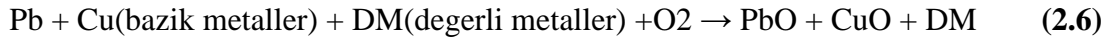
2.6.1 Küpelasyon

Bu yöntem bazik metalleri altın ve gümüşten ayırmak için kullanılan çok eski bir yöntemdir. Ayrıca cevher veya herhangi bir alaşım içindeki altın, gümüş gibi değerli metallerin miktarının belirlenmesinde kullanılan kantitatif bir analiz yöntemidir. Ancak küpelasyon ile altın, gümüş ve platin grubu metallere ayrılamadığı için bu yöntemde rafinasyon söz konusu değildir. Küpelasyon soy metal içeren cevher, alaşım ve de yine soy metal içerikli her türlü katı atığa uygulanabilen bir yöntemdir. Örneğin kuyumcu ramatları, cila evlerinde ve altın izabe tesislerinde oluşan atıklar kal metoduyla yıllardan beri işlenmektedir. Küpelasyon tekniğinde en önemli aşama soy metaller haricindeki diğer metallerin başlangıçta oksit haline getirmesidir. Kallama yönteminin ikinci önemli aşaması ise soy metallerin içici bir metalin içerisinde toplanmasıdır. Genellikle bu metal kurşun olarak seçilir. Küpelasyon oksitli durumda bulunan cevher, alaşım ve soy metal içeren atığın ergitilmesiyle başlar. Ergitme ve redüksiyon esaslı bu aşamada iki faz oluşmaktadır bunlardan birincisi hafif olan cüruf fazı, diğeri ise altın gümüş gibi değerli metal içeren metalik kurşun fazıdır. Bu iki faz birbirleri içinde çözünmeyen ve özgül ağırlık farkıyla kolaylıkla ayrılırlar.

Küpelasyon işlemi sırasında soy metal içeren ham madde, cüruf yapıcılar, litarj ve redükthanlarla beraber kil bir potaya yerleştirilir. Kullanılan ham maddenin içeriğine bağlı olarak 950-1200 °C sıcaklıkları arasında ısıtma yapılır ve redükthan şartları nedeniyle ham metallerin içerdiği soy metaller kurşunun bünyesinde toplanır. Kurşun kaynağı olan litarj (kurşun oksit) ince boyutlu toz şeklinde kullanılmalıdır. Bunun nedeni şarj içinde disemine olmuş değerli metal partikülleri kurşunun bünyesine çekilebilmesidir. Karbon (odun kömürü) ile karıştırılması sonucu redükthan ortam sağlanır ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.



Sıvı kurşunla birlikte cüruf oluşumu da tamamlandıktan sonra pota içinde ergimiş ürün konik şekilli dökme demir kalıplara boşaltılır. Kurşun taneleri cüruftan mekanik olarak ayrıldıktan sonra elde edilen kurşun metali çekiçle dövülerek küp sekline getirilir. Bundan sonraki aşama soy metalleri kurşunun içinden ayırmaktır. Bu bilimsel kemik külü ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, CaO.MgO , CaF_2 , MgF_2), çimento veya mangan oksitten yapılan küpel potaları içinde gerçekleştirilir. Küpel potalarının, oksitlenen kurşunu emebilecek kadar poroz yapıda olması istenir. Küpelle yerleştirilen kurşun küpleri hava akımı altında 850-900 °C'ye ısıtılır. Bu işlem sırasında kurşun cüruflaşarak küpel potası tarafından emilirken soy metaller bünyesine varsa biraz da bakırı alarak boncuk seklinde ortaya çıkar. Oksitli şartlarda yapılan bu işlemi gösteren reaksiyon 2.6'dır.



Böylelikle değerli metaller altın, gümüş ve platin grubu metaller elde edilen bulyon içinde kalırlar [27, 32, 33]. Şekil 2.3 ve 2.4'de küpelasyon işlemi ve küpeller gösterilmiştir.



Şekil 2.3: Küpelasyon işlemi [34]

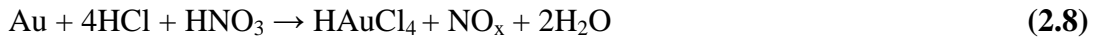


(a) Soğumaya bırakılan küpeller (b) Küpel içinde oluşan altın bulyon

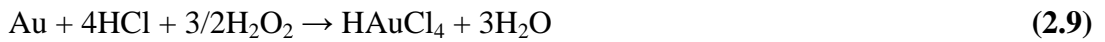
Şekil 2.4: Küpelayon işleminde (a) Soğumaya bırakılan küpeler ve (b) Küpel içinde oluşan altın bulyon [34]

2.6.2 Kral Suyu Yöntemi

Altın ve gümüş dışında platin grubu metalleri içeren alaşım hurdalarından altının geri kazanılmasında kullanılan yöntemlerden biri de kral suyu ile çözümlendirme işlemidir. Kral suyu hacimce 3:1 oranında hidroklorik ve nitrik asit karışımından oluşan çözücü bir ortamdır. Bu ortamda altının çözünmesini sağlayan reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

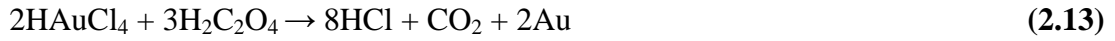


Aynı zamanda kral suyu işleminde oluşan azot oksitlerin zararlı etkisini ortadan kaldırmak için hidroklorik asit ve hidrojen peroksit karışımları da kullanılmaktadır. Bu çözücü ortamın kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Ancak yüksek sıcaklık ya da çözünmüş bazik metallerin etkisiyle peroksidin ayrışması sebebiyle stokiometrik olarak kullanım verimi düşük olmaktadır.



Anlatılan çözücü ortamlarda platin grubu metal içeren hurdanın çözümlendirilmesi sonucunda altın, platin, paladyum, bakır, çinko ve nikel gibi metaller çözünürken, gümüş klorür, rutenyum, iridyum, rodyum ve osmiyum çözünmeyerek veya çözünmeyen bileşikler oluşturarak çökelekte kalmaktadır. Çözelti rengi sarıdır, yapıdaki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak ise sarımsı yeşile dönebilir. Çözme işleminden sonra klorürlü çözeltilerden altının çöktürülmesi için çeşitli redükthanlar

kullanılmaktadır. En yaygın olanları, kükürt dioksit, sodyum sülfid, sodyum metabi sülfid, oksalit asit ve formiyatlar en çok kullanılan organik katı halde ya da çözelti halinde sodyum meta bisülfid gibi sülfid esaslı redükantlardır. Oksalik asit ve formiyatlar ise kullanılan diğer organik redükantlardır. Bunların dışında, yaygın olarak kullanılan diğer redükantlar arasında demir sülfat, kalay klorür, tartaratlar, sitratlar, asetatlar, bazı şekerler, odun kömürü, hidrojen ve hidrojen sülfür sayılabilir. Redüksiyon için pek çok seçenek olmasına rağmen deneyimler en tercih edilebilir ve kullanımı kolay olanın sodyum bisülfid olduğu belirtilmektedir. Çeşitli redükantlar ile altın redüksiyonu aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir:

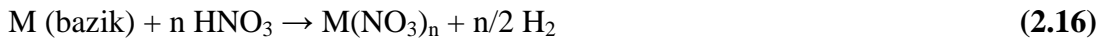
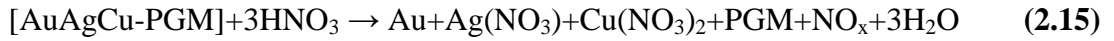


Çöktürme prosesinde her zaman %99.99'a yakın safiyette altın elde etmek mümkün olmamaktadır. Bunun nedeni altın ile beraber başka metallerin çökmesi ve çözeltiyi kirleten maddeler tarafından altının çevrelenmesidir. Özellikle çözültide yüksek konsantrasyonda bulunan gümüş, kral suyunda gümüş klorür oluşturur ve bu klorürün suda çözünürlüğü düşükken HCl'li ortamda çözünürlük değeri artmaktadır. AgCl'nin 25 °C suda çözünürlüğü 0,00172 g/l iken HCl içindeki çözünürlüğü asit konsantrasyonuna bağlı olarak litrede 0,035g ile 0,56g arasında değişir. Bu da redüksiyonla çözünen altının safiyetini bozan en önemli faktördür [25, 27, 32, 35].

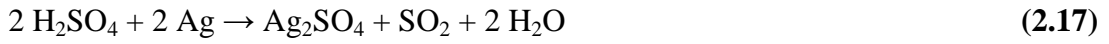
2.6.3 Çeyrekleme

Bu işlemde çeşitli metotlarla üretilmiş altın alaşımları nitrik asitte çözülerek rafine edilmektedir. Bu rafinasyon tekniğinde en önemli gereklilik nitrik asit çözümlendirme işleminden sonra çökelekte altının dışında hiçbir empüritenin kalmamasıdır. Dolayısıyla bu yöntem atıklardan veya hurdalardan elde edilmiş platin grubu içermeyen altın alaşımlarına veya kuyumculuk piyasasından geri dönen, kırmızı veya yeşil altın terkiplerine uygulanabilecek bir prosestir. Nitrik asitte rafinasyon amaçlı çözme işleminin çeyrekleme metodu olarak isimlendirilmesinin nedeni, altının en çok %25 altın içeren alaşımlarda nitrik asit vasıtasıyla diğer empüritelere izole olma yeteneğidir. Bu nedenle nitrik asitle rafinasyona

başlamadan önce işlenecek alaşımdaki altının %25 seviyelerine çekilmesi şarttır. Bu rafinasyon işleminde öncelikle hurda malzemedeki altın miktarı yeterli miktarda gümüş, bakır (bazen pirinç) veya nitrik asitte çözünebilen benzer metallerle ergitilerek altın içeriği %25 veya altına indirilir. Böylelikle altının, diğer metalleri nitrik asitte çözünmesini engellemesi giderilmiş olur. Çözme reaksiyonunun hızlı gelişmesi için, ergitilerek çeyreklenmiş alaşım suya dökülerek kürecikler haline getirilir. Alaşımın nitrik asitte çözünmesi NO_x veya H₂ gazlarının çıkışıyla gerçekleşir. Toplam çözünme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.



Nitrik asitle yapılan çeyrekleme yöntemi ile %99,9'dan yüksek safiyetinde altın elde edilebilmektedir. Eğer çeyrekleme işlemi sırasında, gümüş yanında bakır çinko gibi diğer metaller kullanılırsa ve çeyreklenmiş alaşımda gümüş içeriği %10'un altında ise nitrik asit yerine H₂SO₄ de kullanılabilir. Bu tür rafinasyon işleminde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [27, 32, 33, 36].



2.6.4 Ateşte Rafinasyon

Özellikle kuyumculuk sektöründe, soy metaller ve bakır dışında diğer bazik metallerle çeşitli yollarla mekanik olarak kirlenmiş altının saflaştırılmasında, altın ve gümüşün liküdü sıcaklığı altında eriyen ve metal üzerinde camsı bir faz oluşturan boraks ve borik asit esaslı cüruflla yapılan çok kullanılan bir rafinasyon metodudur. Bu metotta 1000–1100 °C'lerde, altının dışındaki bazik metaller boratlar oluşturarak cürufa alınmakta ve altın saflaştırılabilmektedir [37,38].

2.6.5 Miller Prosesi

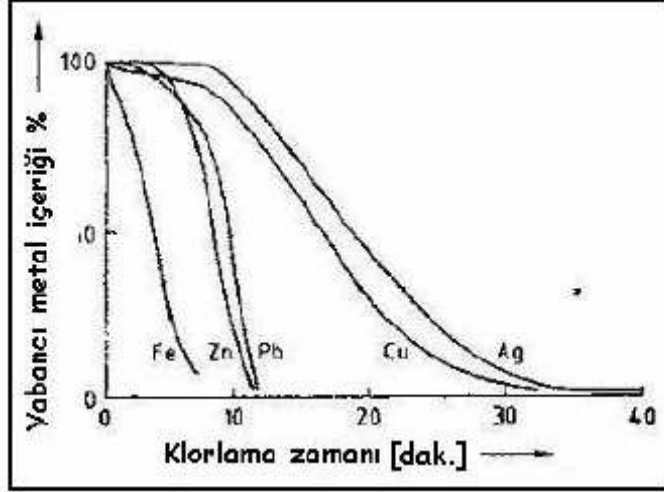
Bazik metallerin ve gümüşün klorür halinde cürufa alınarak veya uçucu klor bileşikleri şeklinde sistemden uzaklaştırılarak altının saflaştırıldığı bir yöntemdir. Altın klorürlerin 400 °C'nin üzerinde karasız olması, gümüş ve bazik metallerin ise kararlı klorürler oluşturması bu yöntemin ana prensibidir. Bu yüzden rafinasyon amacıyla ergimiş altına klor gazı üflenir. Empüriteler klorür oluşturma serbest

enerjilerine göre sistemi terk eder. 1100 °C işlem sıcaklığında Tablo 2.3'teki klorürlerin ergime sıcaklıkları göz önünde bulundurulduğunda, AgCl ve CuCl'ün ergimiş oldukları ve cüruf içersinde, PbCl₂, FeCl₂, FeCl₃, ZnCl₂, CuCl₂ lerin ise buhar fazında sistemden uzaklaştırılacakları anlaşılmaktadır. İlk olarak giderilen gaz halindeki demir, çinko, kurşun, nikel v.b. klorürlerdir. Daha sonra sıvı yüzeyinden gümüş ve bakır klorürleri ayrı bir tabaka halinde uzaklaştırılır. Şekil 2.5'de Rand Rafinerisin'de zamana bağlı olarak ergimiş altın içindeki empürite miktarlarının değişimi gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Klorürlerin kaynama. sıcaklıkları[2]

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

Platin grubu metallerin de işlem sıcaklığında klorürleri oluşmadığından bu proses ile ayrılamazlar. Oluşan kahverengi altın klorür dumanı klorlama işleminin sonlandırılması gerektiğinin göstergesidir. Altın kaybı minimize edilmek için % 99,5 saflığa kadar işleme devam edilir. % 99.99 saflık için sonrasında başka bir prosesle devam edilir, cüruf ise içinde disperse olarak kalmış olan az miktarda altın ve gümüşte geri kazanılabilir. Miller prosesi, şarjın % 50'si ve daha yüksek altın oranlarında çok iyi çalışır. Altın kaybetme riski ve klorür gazının korozif özellikli olması bu yöntemin zorluklarıdır [11, 27, 29, 32].

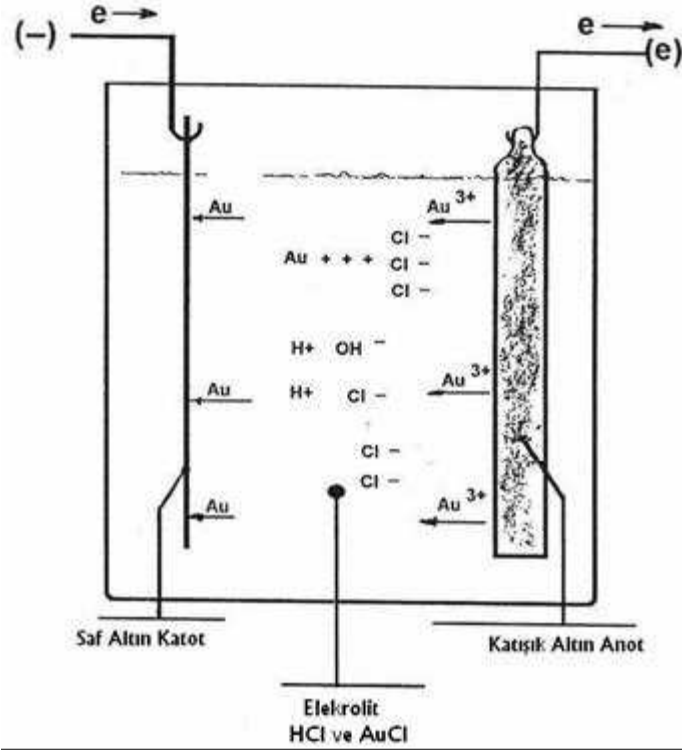


Şekil 2.5: Rand Rafinerisi'nde zamana bağlı olarak ergimiş altın içindeki empürite miktarlarının değişimi [2]

2.6.6 Wohlwill Elektrolitik İşlemi

Wohlwill prosesi günümüzde, %99,99'dan yüksek safiyette altının elde edilmesi için kullanılan temel rafinasyon proseslerinden biridir. Rafinasyon tipi bir elektroliz olan Wohlwill prosesinde çözelti 2 mol/l hidroklorik asit ve 2 mol/l tetrachloroaurik asitten oluşmaktadır (100–200 g/l altın ve 100–200 g/l HCl). Çalışma sıcaklığının 50–65 °C olduğu yöntemde, katodik akım yoğunluğu 500–700 A/m²'dir. Anot, saflaştırılmak istenen ham altın; katot ise 0,25 mm kalınlığında saf altın levhadır. Günümüzde katot olarak titanyum levhalar da kullanılabilir. Tipik bir Wohlwill hücresinde 280 x 230 x 12 mm ölçülerinde ve 12 kg ağırlığında dört veya beş anot bulunabilir. Böyle bir hücrede maksimum hücre voltajı 1,5 V'dur. Anotta reaksiyon 2.19 gerçekleşirken, katotta reaksiyon 2.20 meydana gelir. Hücredeki elektrokimyasal olaylar Şekil 2.6'da gösterilmiştir.





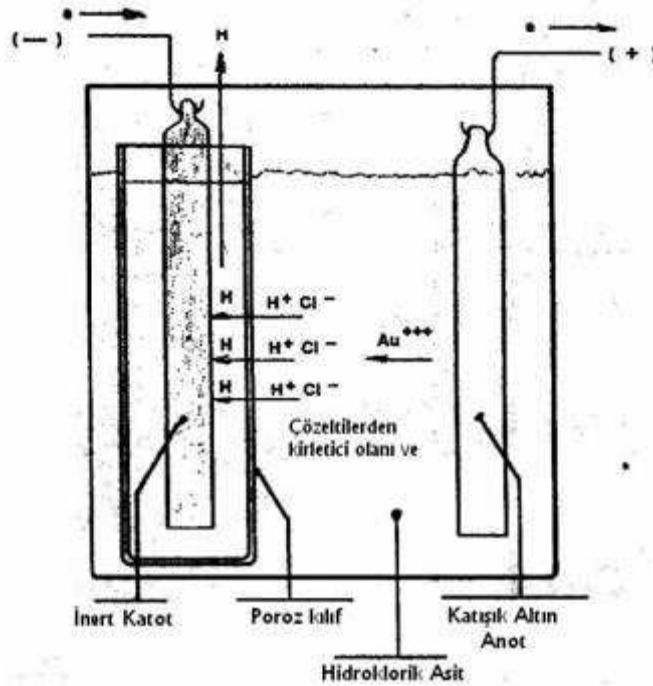
Şekil 2.6: Wohlwill hücresinin şematik gösterimi [33]

En az %98,5 altın içeren alaşım anot, sıcak hidroklorik asitten oluşan elektrolit içerisinde çözünür ve % 99,99 saflıkta altın katotta toplanır. Cu, Pt ve Pd gibi metaller çözümlerde kalırken; gümüş çözünürlüğü çok düşük olan AgCl olarak çözümlerden çamur halinde uzaklaştırılır. Au^{+1} iyonlarının Au^{+3} 'e ve Au^0 'a disproporsiyonlaşmasından dolayı bu çamur içinde önemli miktarda altın bulunabilir. Wohlwill işleminde anot yüzeyinde pasifasyona sebep olmaması için gümüş miktarı çok düşük tutulmalıdır. Çözünebilir empüritelerin yüksek konsantrasyonlarda anotta bulunması teknik açıdan mümkündür. Ancak yüksek safiyette altın eldesi için elektrolitin temiz olması gerektiğinden anotta yüksek konsantrasyonda empürite istenmemektedir.

Maden cevherlerinden alınan altının temel rafinasyonunda yoğun biçimde kullanılan bu yöntem, elektrolit ve elektrotlara büyük oranda altın bağlandığından maliyet açısından küçük ölçekli rafinasyonlar için elverişli değildir. Normal Au-takı ramatı ve hurdasına rafinasyon uygulanacağı zamna, önce Miller ya da çeyrekleme gibi ön rafinasyon işlemlerinin yapılması şarttır [11, 27, 32, 38].

2.6.7 Fizzer Hücre İşlemi

Bu proses küçük çaptaki altın atölyeleri için geliştirilmiş Wohlwill elektroliz prosesinin değişik bir versiyonudur. Tipik bir Fizzer hücresi Şekil 2.7’de şematik olarak gösterilmiştir. Bu elektroliz uygulamasının Wohlwill hücresinden farkı anot ve katodun yarı gözenekli membran içeren bir seramik kılıf ile birbirinden ayrılmasıdır. Mevcut membran yarı geçirimlidir. Bu membrandan sadece çözülmüş altın klorür geçerek katoda doğru hareket eder. Diğer çözünen metal klorürler anolit içinde kalırken çözünmeyen gümüş ve platin grubu metaller hücre dibinde birikmektedir. Anot olarak kullanılan ham alaşımda %10’dan fazla gümüş bulunması pasifasyona yol açar, ancak elektroliz sırasında kısa süreli kutup değiştirme yapılırsa %20 ye kadar gümüşe izin verilebilmektedir. Küçük ve orta ölçekli rafinasyon tesislerinde kullanılan bu metotta 1986 senesinde Shore tarafından yapılan bir değişiklikle, elektrolit olarak HCl yerine NaCl kullanılan tuz hücresi geliştirilmiştir [11, 27, 32, 38].

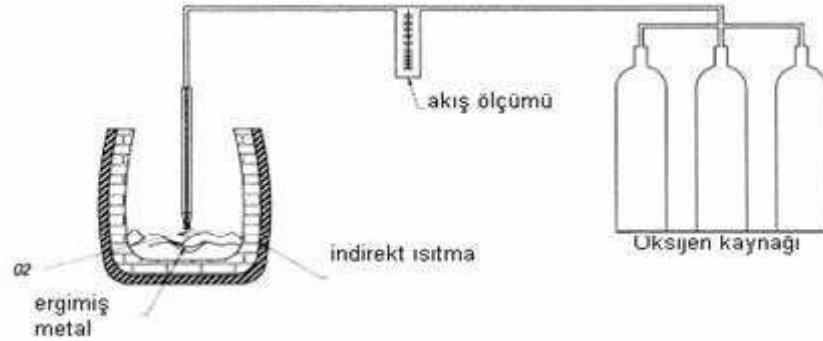


Şekil 2.7: Fizzer hücresinin şematik gösterimi [33]

2.6.8 Doğrudan Oksitleyici Ergitme

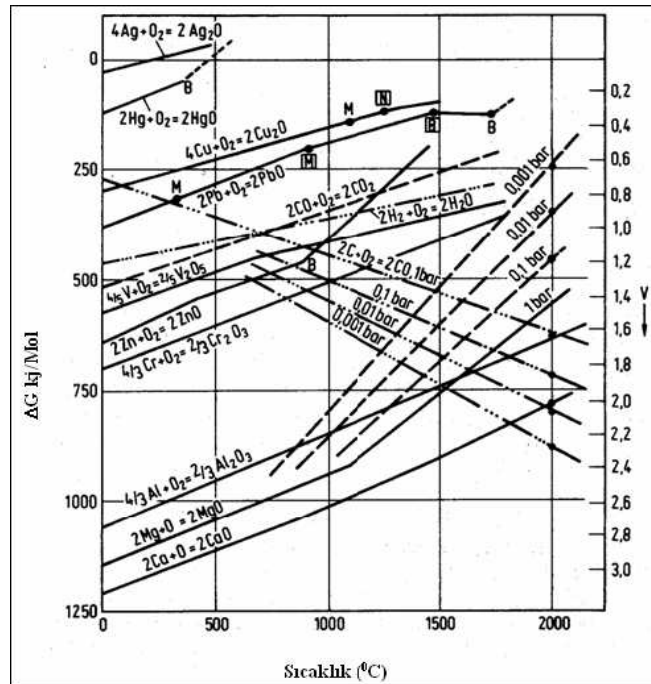
Bu metotta oksijen kontrollü olarak sıvı metal üzerine verilir ve selektif olarak altından daha bazik olan empüritelere oksidasyonu sağlanır. Metallerin oksijene

karşı olan afinitelerindeki farklılığın empüritelere oksitlenmesine imkân vermesi Şekil 2.8’de şematik gösterimi yapılmış prosesin çalışma prensibini belirler.



Şekil 2.8: Direkt oksitleyici rafinasyon işleminin şematik olarak gösterimi [33]

Herhangi bir empüritenin oksidasyon oranı empüritenin sistemde bulunan diğer bileşenlerle etkileşimine bağlı olarak belirlenir. Cüruflaştırıcı ilavesi yapıldıktan sonra malzeme 1100 °C sıcaklık üzerine ısıtılarak ergitme yapılır ve bazik karakterli bir cüruf oluşturup Elingam diyagramına (Şekil 2.9) göre bakıra kadar olan bazik metallerin büyük bir kısmı giderilir. İşlemin verimini şarj malzemesinin miktarı nozul çapı, nozulun ergitilecek malzemeden olan uzaklığı, oksijen basıncı ve oksijen akış hızı etkilemektedir [35].



Şekil 2.9: Oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji değişimleri [38]

2.6.9 Solvent Ekstraksiyon

Bazı kimyasal çözüldürme sistemlerinde hammaddenin altın içeriği çok düşüktür ya da hammadde çok kirlidir. Bu uygulamalarda altının doğrudan redüksiyonu ile katışık bir ürün elde edilir. En iyi yaklaşım altının redüksiyonundan önce çözeltinin temizlenmesidir. Bu işlem de en iyi solvent ekstraksiyon yöntemi ile yapılır. Bu işlem metalin karışmaz bir organik faz içine alındığı bir ayırma ve geri kazanım işlemidir. Yüklenmiş organik sulu çözeltiden ayrılır ve metal organik çözeltiden yine bir sulu çözeltiliye sıyrılır. Sonuçta metal, kirli ve seyreltik bir çözeltiden temiz ve derişik bir çözeltiliye aktarılmış olunur. Altın, klorür çözeltilerinden ketonlar, alkollertribütilfosfat (TBP) ve aminler (amonyak) gibi çok sayıda organik ile ayrılabilir. Inco PGM rafinerisi 1971'den beri dibütilkarbitol (diethilen glikol dibütil eter) kullanmaktadır. Altının elde edilmesinden sonra organik 1,5 M HCl ile işlenerek altınla beraber gelen metaller giderilir. Solvent temizleme işleminden sonra sonra organik oksalik asit ile doğrudan redüksiyona tabi tutularak altın geri kazanılır. Solvent ekstraksiyon rafinasyonda yoğun olarak kullanılır, küçük ölçekte altının ramattan geri kazanımı için uygun değildir [11].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan bu tez çalışmasında, düşük altın içerikli ve işlenmesi güçlük arz eden cila ramatlarından altının geri kazanılması ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda bu amaca yönelik olarak cila ramatlarındaki altının kral suyu ($3\text{HCl}+\text{HNO}_3$) ve $\text{HCl}+\text{H}_2\text{O}_2$ kombinasyonu ile çözeltiye alma, kral suyunun altını çözme kinetiğinin hesaplanmasına yönelik deneyler ve çözeltiden altının geri kazanılmasını optimize eden deney serileri gerçekleştirilmiştir. 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 çalışmalarında cila ramatlarından altının geri kazanılması ve optimizasyonu amacıyla yapılan deneylerde piyasadan temin edilen cila ramatları ve %99,99 safiyetinde altın çeşniler kullanılmıştır. Kullanılan cila ramatlarındaki altın miktarı küpelyasyon ve titrasyon yöntemleri ile %16,11 olarak tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan hammaddeler yanında malzeme olarak altını çözeltiye alma deneylerinde analitik (merck) safiyette HCl (hidroklorik asit), HNO_3 (nitrik asit) ve H_2O_2 (hidrojen peroksit) kullanılmıştır. Çözeltiden altının geri alınması amacıyla yapılan kimyasal çöktürme deneylerinde merck safiyetinde NaHSO_3 (sodyum bisülfid) ve $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (amonyum demir sülfat) kullanılmıştır. Seyreltme, süzme işlemlerinde ve tüm kademelerde saf su kullanılmıştır.

Çalışmalarda kullanılan cihazlar: kontakt termometre kontrollü Yellow Line marka ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı, WTW-315i marka pH metre, Perkin-Elmer 1100B markalı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), Sartorius marka hassas terazi ve elde edilen ürünlerin kurutulması amacıyla Carbolite marka etüvdür.

Spatül, pens ve standart laboratuvar cam eşyaları (deney tüpü, beher, joje vb.) ve katı-sıvı ayırımının yapılmasında analitik huni çalışmada kullanılan aletleri teşkil etmektedir.

3.2 Deneilerin Yapılışı

Cila ramatları yakılarak ön işlemlerden geçirilmiş, kül haline getirilen ramatlar üç boyutlu karıştırıcıda 4 saat karıştırılarak homojenleştirilme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlerden sonra kül haline getirilmiş ramatlardan numune alınarak ayar evinde küpelasyon ve titrasyon yapıldıktan sonra içerdikleri altın miktarlarının %16,11 olduğu tespit edilmiştir. Altın miktarı bilinen ramatlar çeşitli liç çözeltileriyle, farklı sıcaklıklarda zamana bağlı olarak çözümlendirildi. Altını çözeltiye alma işlemleri sırasında stokiometrik olarak gerekli olan asit miktarı ve oranı belirlenmeye çalışıldı. Kral suyunun ($3\text{HCl}+\text{HNO}_3$) %99,99 safiyetteki altını çözme verimleri 80°C , 70°C , 60°C , 50°C , 40°C ve 30°C 'lerde zamana bağlı olarak belirlendi. Analiz sonuçları AAS analiz cihazı ile (Perkin-Elmer 1100B markalı Atomic Absorption Spectrophotometer) tespit edildi. Kül haline getirilmiş ramattan uygun şartlarda altının çözeltiye alınma işlemi optimize edildikten sonra bu çözeltilerden altının maksimum verimle çöktürülme şartları araştırıldı. Çöktürme deneylerinde sodyum bisülfid (NaHSO_3) ve amonyum demir sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) kullanılarak bu iki yaygın çöktürücü ajanın çöktürme performansları mukayese edildi. Deneylerde; karıştırma hızı, çöktürme zamanı, çözeltilinin pH'ı ve sıcaklık incelenen temel parametreler olmuştur.

3.2.1 Kral Suyunda Çözümlendirme Deneyleri

Piyasadan temin edilen cila ramatları yakılarak kül haline getirildikten sonra homojenleştirilerek karıştırılması sağlandı. İçindeki altın miktarı ayar evinde titrasyon ve küpelasyon yöntemleri ile %16,11 olduğu tespit edilen bu ramat külünden her bir deney için 1000mg kullanılan deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, 200rpm karıştırma hızında ve 15 dakika sürede yapılmıştır. 5ml HCl sabit tutularak HNO_3 miktarının değişiminin liç işlemine etkisi ve altının çözeltiye alınması için gerekli olan minimum HNO_3 miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla HNO_3 miktarı 0,1ml den başlayarak 1,5ml'ye kadar ayarlanarak deneyler yapılmıştır. Değişen HNO_3 miktarı ile çözeltiye geçen altın

miktarı tespit edilmiştir. Bu deney sonuçlarına göre sabit bir HNO₃ miktarı belirlenerek zamana bağlı olarak altını çözeltilmeye alma deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla karıştırma zamanı 5 dakikadan başlayarak 30 dakikaya kadar çıkartılan deneyler yapılmıştır. Zamana bağlı olarak altının çözeltilmeye geçişi incelenmiştir.

3.2.2 H₂O₂ ile Çözündürme Deneyleri

İçindeki altın miktarı %16,11 olarak homojenleştirme işlemi yapılmış olan ramat külünden her bir deney için 1000mg kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneyler oda sıcaklığında, 200rpm karıştırma hızında ve 15 dakika sürede yapılmıştır. 5ml HCl sabit tutularak H₂O₂ miktarının değişiminin liç işlemine etkisi ve altının çözeltilmeye alınması için gerekli olan minimum H₂O₂ miktarı belirlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla H₂O₂ miktarı 0,1ml den başlayarak 0,1'er ml arttırılarak 0,5ml'ye kadar deneyler yapılmıştır. Değişen H₂O₂ miktarı ile çözeltilmeye geçen altın miktarı tespit edilmiştir. Bu deney sonuçlarına göre sabit bir H₂O₂ miktarı belirlenerek zamana bağlı olarak altını çözeltilmeye alma deneyleri yapılmıştır. Bu amaçla karıştırma zamanı 5 dakikadan başlayarak 30 dakikaya kadar çıkartılan deneyler yapılmıştır. Zamana bağlı olarak altının çözeltilmeye geçişi incelenmiştir.

3.2.3 Altının Çözünme Kinetiğinin Hesaplanmasına Yönelik Deneyler

Ramat külünden altını çözeltilmeye alma deneylerinde optimum şartlar tespit edildikten sonra, optimal koşullarda kral suyu ile saf altının çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık, 40°C'den 80°C'ye kadar 10'ar °C arttırılarak yükseltilmiştir. Kinetik hesaplamalarda,

$$k = \ln(1 - \alpha) \quad (4.1)$$

(1. dereceden çözünme hız denklemi, k: çözünme hız sabiti (1/zaman), α : çözünme verimi)

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (4.2)$$

(Arrhenius denklemi, A: sabit, E_a: Aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R: gaz sabiti, T: sıcaklık (°K)) [39]

formüllerinden yararlanılmıştır.

3.2.4 Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Kimyasal çöktürme deneyleri için öncelikle altın safiyeti %52 olan AuCl_3 tozu saf su içinde çözülerek 100ml'lik balon jodelerde altın derişimi 1g/l olan çözeltiler hazırlanmıştır.

3.2.4.1 Amonyum Demir Sülfat ile Çöktürme Deneyleri

Amonyum demir sülfat ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ile çözeltideki altını çöktürme deneylerinde HCl, HNO_3 , kral suyunun, pH'ın ve sıcaklığın etkisi araştırılmıştır. Bu çöktürme deneyleri, iyi bir karışım olması ve altın çökeleğinin topaklanmasını önlemek amacı ile 300rpm karıştırma hızı ile manyetik karıştırıcı kullanılarak ve deneyler aksi belirtilmedikçe 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir. Her bir deneyde amonyum demir sülfat 10ml'lik çözeltilere önceden tespit edilen miktarlarda eklenmiştir.

Çözeltiye 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml ve 1,1ml'lik miktarlarda HCl, 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml ve 1,1ml miktarlarında HNO_3 eklenerek amonyum demir sülfatın altını çöktürme verimi incelenmiştir. Ayrıca eklenen HCl ve HNO_3 asidin miktarına göre pH'daki değişimde pH metre ile tespit edilmiştir. Deneylerde kullanılan amonyum demir sülfat, altını çöktürmek için gereken stokiyometrik miktarda çözeltilere eklenmiştir.

Değişen pH'a göre çökme veriminin tespitinde pH'ı -0,65, 0, 3, 5 ve 7 olan 100ml'lik balon jodelerde altın derişimi 1g/l olan çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değerlerdeki çözeltileri hazırlamak için pH'ı 3, 5 ve 7 olan değerlere sodyum asetat ile yükseltilmiştir, 0 ve -0,65 olan değerlere HCl asit ile indirilmiştir. Deneylerde kullanılan amonyum demir sülfat, altını çöktürmek için gereken stokiyometrik ve stokiyometrik miktarının iki katı çözeltilere eklenmiştir.

Amonyum demir sülfatın değişen sıcaklıkla altını çöktürme verimi incelenirken sıcaklık 40°C 'den 80°C 'ye kadar 10°C artırılarak yükseltilmiştir. Deneylerde kullanılan amonyum demir sülfat, altını çöktürmek için gereken stokiyometrik ve stokiyometrik miktarının iki katı olarak çözeltilere eklenmiştir. Çözeltinin pH'ı 2,30 olarak tespit edilmiştir.

1g/l altın konsantrasyonuna sahip, tamamen kral suyunda çözdürülen altın çözeltisi ve pH'ı 0 ve -0,65'e kral suyu ile indirilen çözeltilerden altın geri kazanımında

amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında kullanılarak çöktürme verimi incelenmiştir.

3.2.4.2 Sodyum Bisülfid ile Çöktürme Deneyleri

Sodyum bisülfid (NaHSO_3) ile çözeltilerdeki altını çöktürme deneylerinde HCl ve HNO_3 asitlerinin, kral suyunun, pH'ın, sıcaklığın ve sürenin etkisi araştırılmıştır. Her bir deneyde sodyum bisülfid 10ml'lik çözeltilere önceden tespit edilen miktarlarda eklenmiştir. Bu çöktürme deneyleri aksi belirtilmediği sürece, 300rpm karıştırma hızı ile manyetik karıştırıcı kullanılarak ve 30 dakika süreyle gerçekleştirilmiştir.

Ayrı çözeltilere 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml, 1,1ml ve 2,5ml miktarlarında HCl, 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml, 1,1ml ve 2,5ml miktarlarında HNO_3 eklenerek sodyum bisülfidin altını çöktürme verimine HCl ve HNO_3 etkisi incelenmiştir. Ayrıca eklenen HCl ve HNO_3 asitlerinin miktarına göre pH'daki değişimde pH metre ile tespit edilmiştir. Deneylerde kullanılan sodyum bisülfid altını çöktürmek için gereken stokiyometrik miktarı kadar çözeltilere eklenmiştir.

Değişen pH'a göre çökme veriminin tespitinde pH'ı -0,65, 0, 3, 5 ve 7 olan 100ml'lik balon jöjelerde altın derişimi 1g/l olan çözeltiler hazırlanmıştır. Bu değerlerdeki çözeltileri hazırlamak için pH'ı 3, 5 ve 7 olan değerlere sodyum asetat ile yükseltilmiştir, 0 ve -0,65 olan değerlere HCl ile indirilmiştir. Deneylerde kullanılan sodyum bisülfid, altını çöktürmek için gereken stokiyometrik ve stokiyometrik miktarının iki katı kadar çözeltilere eklenmiştir.

Sodyum bisülfidin değişen sıcaklıkla altını çöktürme verimi incelenirken sıcaklık 40°C 'den 80°C 'ye kadar 10°C arttırılarak yükseltilmiştir. Deneylerde kullanılan sodyum bisülfid, altını çöktürmek için gereken stokiyometrik ve stokiyometrik miktarının iki katı olarak çözeltilere eklenmiştir. Çözeltinin pH'ı 2,30 olarak tespit edilmiştir.

Çökmenin zamana bağlı olarak nasıl gerçekleştiğini tespit etmek amacıyla 300rpm karıştırma hızı ile 1, 3, 5, 7, 9, 15, 20, 40, 45 ve 60 dakikalık sürelerdeki sodyum bisülfidin performansı incelenmiştir. Aynı sürelerdeki deneyler, karıştırma olmadan tekrar edilmiştir. Deneylerde kullanılan sodyum bisülfid altını çöktürmek için gereken stokiyometrik miktarı kadar çözeltilere eklenmiştir.

1g/l altın konsantrasyonuna sahip, tamamen kral suyunda çözdürülen altın çözeltisi ve pH'ı 0 ve -0,65'e kral suyu ile indirilen çözeltilerden altın geri kazanımında sodyum bisülfidin stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında kullanılarak çöktürme verimi incelenmiştir.

3.2.5 Direkt Ergitmeyle Altın Geri Kazanımı

Kapalıçarşı'da yapılan deneylerde, ramat külünü 1300°C sıcaklıkta, Şekil 3.1'de görüldüğü gibi potada ergiterek altının geri kazanımı çalışmaları yapılmıştır. Potaya ramat külü, bakır tel ve bir miktar sodyum karbonat eklendi. Ateşe konan potaya bir süre sonra viskoziteyi düşürmek amacıyla sodyum nitrat eklendi. Yaklaşık 1 saatte eriyen malzemeler Şekil 3.2'de görüldüğü gibi potadan kalıba döküm yapıldı. Döküm kalıbının en alt tabanından bakır altın alaşımı cüruftan ayrıldı. Elde edilen alaşımın, ayar evinde titrasyon ve küpelyasyon ile analizi yapıldı. Geriye kalan cüruf, kral suyunda çözdürülerek AAS ile içindeki altın oranı tespit edildi.



(a) ergitme ocağındaki pota



(b) ergitme ocağı yanarken

Şekil 3.1: Ergitme ocağında pota görüntüsü (a) ocaktaki pota ve (b) ergitme ocağı yanarken



Şekil 3.2: Ergitilen metalin potadan kalıba dökümü yapılırken

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

4.1 Cila Ramatından Altın Çözeltiye Alma Deneyleri

Bu grup deneylerde, küpelasyon yöntemi ile altın miktarı %16,11 olduğu tespit edilen cila ramatının 5ml HCl sabit tutularak değişen miktarlarda HNO₃ ve H₂O₂ ile liç işlemleri optimize edilmiştir. Deneylerde kullanılan asit miktarı temel değişken olup liç işleminin süresi de araştırılmıştır. Tüm deneyler oda sıcaklığında, 200rpm karıştırma hızında manyetik karıştırıcıda ve 1000mg ramat külü kullanılarak yapılmıştır.

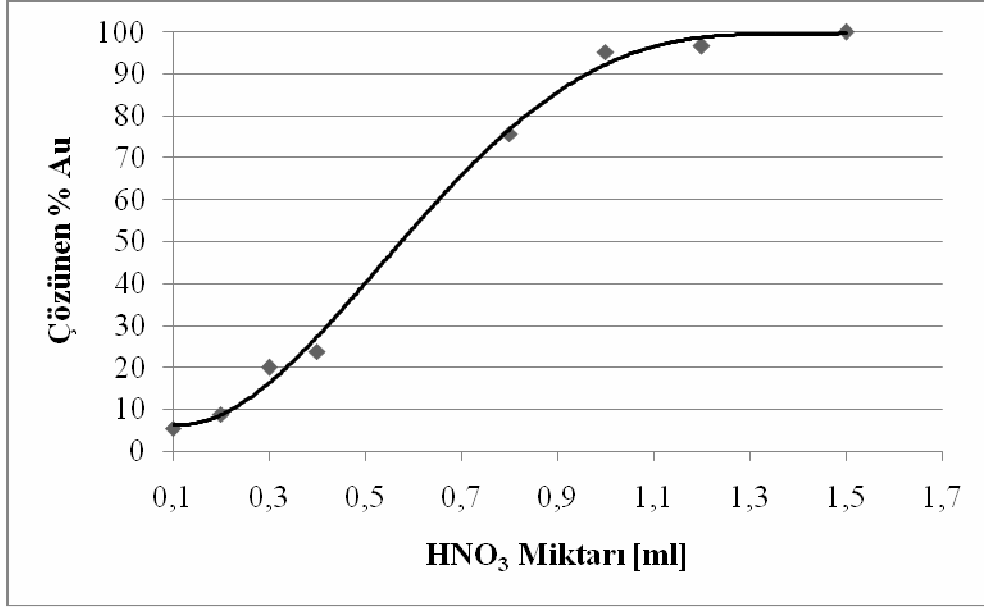
4.1.1 HNO₃ ve H₂O₂ Miktarının Liç İşlemine Etkisi

15 dakika deney süresi ve 5ml HCl miktarı sabit tutularak, HNO₃ ve H₂O₂ miktarlarındaki değişimin liç işlemine etkisi ve altının çözeltiye alınması için gerekli olan minimum HNO₃ ve H₂O₂ miktarları belirlenmeye çalışılmıştır.

Değişen HNO₃ miktarı ile çözeltiye geçen altın miktarı tespit etmek için HNO₃ miktarı 0,1ml, 0,2ml, 0,3ml, 0,4ml, 0,8ml, 1ml, 1,2ml ve 1,5ml olan deneyler yapılmıştır. Değişen HNO₃ miktarına göre altının çözünme verimi Tablo 4.1 de görüldüğü gibi nitrik asit miktarı artırıldıkça çözelti içindeki oksitleyici ajan artmasından dolayı çözeltiye geçen altın miktarı yükselmiştir.

Tablo 4.1: Değişen HNO₃ miktarı ile çözeltiye geçen altın miktarı

HNO ₃ Miktarı [ml]	Çözünen Au Miktarı [mg]	Çözünen %Au
0,1	8,8	5,44
0,2	14,3	8,88
0,3	32,2	19,98
0,4	38,4	23,86
0,8	122,1	75,81
1,0	153,4	95,21
1,2	155,8	96,68
1,5	161,1	100,00



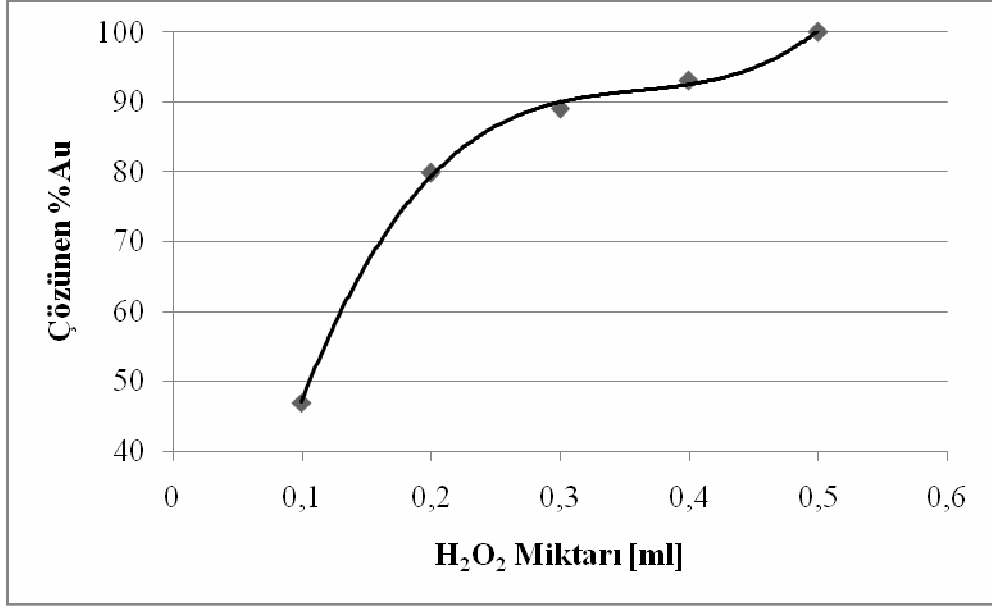
Şekil 4.1: HNO₃ miktarı ile çözünen altın verimi

Şekil 4.1 de görüldüğü gibi 1,5ml HNO₃ kullanıldığında altının tamamı çözeltiliye geçtiği görülmektedir. %16,11 altın içeren ramat, kral suyu ile liç yapıldığında hacimce HNO₃/HCl oranı 1:3,33 olduğu tespit edilmiştir.

Değişen H₂O₂ miktarı ile çözeltiliye geçen altın miktarı tespit etmek için H₂O₂ miktarı 0,1ml, 0,2ml, 0,3ml, 0,4ml ve 0,5ml olan deneyler yapılmıştır. Değişen H₂O₂ miktarına göre altının çözünme verimi Tablo 4.2 de görüldüğü gibi hidrojen peroksit miktarı artırıldıkça, çözeltiliye geçen altın miktarı artmıştır. Hacimce daha az kullanılan hidrojen peroksit, güçlü oksitleyici özelliğinden dolayı nitrik asitten daha fazla tesir etmiştir.

Tablo 4.2: Değişen H₂O₂ miktarı ile çözeltiliye geçen altın miktarı

H ₂ O ₂ miktarı [ml]	Çözünen Au Miktarı [mg]	Çözünen %Au
0,1	75,6	46,94
0,2	128,6	79,84
0,3	143,4	89,01
0,4	149,9	93,03
0,5	161,1	100,00



Şekil 4.2: H₂O₂ miktarı ile çözünen altın verimi

Şekil 4.2 de görüldüğü gibi 0,5ml H₂O₂ kullanıldığında altının tamamı çözeltiliye geçtiği görülmektedir. Hacimce H₂O₂/HCl oranı 1:10 olduğu tespit edilmiştir.

4.1.2 Sürenin Etkisi

5ml HCl, 1ml HNO₃ ve 0,3ml H₂O₂ miktarları sabit tutularak zamanın liç verimine etkisi araştırılmıştır. Daha önce yapılan 15 dakikalık deney süresinde 1ml HNO₃ kullanıldığında %95,21'lik verim, 0,3ml H₂O₂ kullanıldığında %89'lik verim olduğu tespit edilmiştir. Sürenin altının çözünmeye etkisi araştırılırken seçilen nitrik asit ve hidrojen peroksit değerleri tam çözünme elde edilemeyen değerler seçilmiştir. Bunun sebebi zaman bağlı olarak ramattaki altının çözünme verimini daha rahat tespit edebilmektir. Tablo 4.3 de zamana bağlı olarak 1ml HNO₃ kullanıldığında altının çözünme verimi gösterilmiştir.

Tablo 4.3: 1ml HNO₃ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi

Karışım Zamanı [dk]	Çözünen %Au
5	95,59
10	96,12
20	96,89
30	100,00

Şekil 4.3 de 1ml HNO₃ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi gösterilmiştir.



Şekil 4.3: 1ml HNO₃ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi

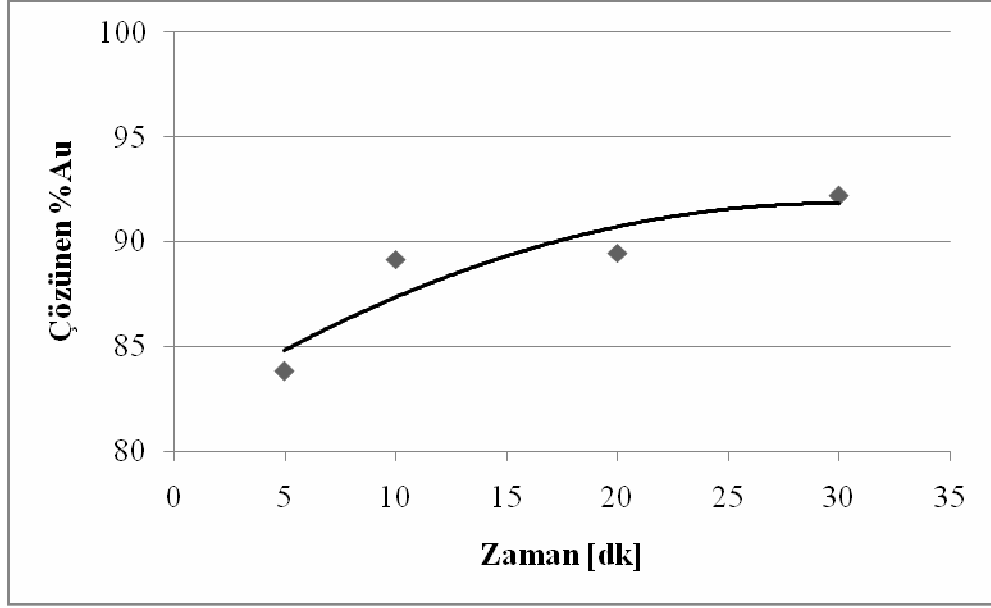
İlk 5 dakikalık sürede altının çözeltiye çok hızlı bir şekilde geçtiği gözlenmiştir. 30 dakikada tüm altın çözeltiye geçmiştir.

Aşağıda gösterilen Tablo 4.4 de zamana bağlı olarak 0,3ml H₂O₂ kullanıldığında altının çözünme verimi araştırılmıştır.

Tablo 4.4: 0,3ml H₂O₂ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi

Karışım Zamanı [dk]	Çözünen %Au
5	83,80
10	89,15
20	89,46
30	92,18

Şekil 4.4 de 0,3ml H₂O₂ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi gösterilmiştir.



Şekil 4.4: 0,3ml H₂O₂ kullanıldığında zamana bağlı altının çözünme verimi

İlk 5 dakikada reaksiyon çok hızlı olurken, 30 dakika sonunda tüm altının çözeltiliye geçmediği tespit edilmiştir. Hidrojen peroksit güçlü bir oksitleyici olmasına rağmen uzun süre oksijenle temasında etkisini kaybetmektedir. Reaksiyon sırasında açığa çıkan ısı, hidrojen peroksitin etkisini kaybetmesinde önemli rol oynamaktadır.

Nitrik asit ve hidrojen peroksitin zamana bağlı olarak verimlerin tespitinde deneylerin ilk dakikalarında hızlı bir reaksiyon gözlenmiştir. HCl miktarı sabit tutulduğu bu deneylerde, zamanla orantılı olarak nitrik asit etkili bir şekilde ramattaki altını çözeltiliye geçirirken, hidrojen peroksit ile yapılan liç işlemleri ilk beş dakika gerçekleşmekte ve 30 dakika sonra sonuç değişmemektedir. Elde edilen sonuçlara bakıldığında nitrik asit altını çözeltiliye daha yavaş geçirirken, hidrojen peroksit ile altının çözeltiliye çok hızlı bir şekilde geçtiği görülmüştür.

4.2 Altının Çözünme Kinetiğinin Hesaplanmasına Yönelik Deneyler

Altını çözeltiliye alma işlemlerinde en uygun şartlar tespit edildikten sonra, en uygun koşullarda kral suyunda %99,99 safiyetteki altının çözünme kinetiği incelenmiştir. Bu deneylerde sıcaklık 40°C' den 80 °C ' ye kadar 10'ar °C arttırılarak yükseltilmiştir. Kinetik hesaplamalarda,

$$k = \ln (1 - \alpha) \quad (5.1)$$

(1. dereceden çözünme hız denklemi, k: çözünme hız sabiti (1/zaman), α : çözünme verimi)

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (5.2)$$

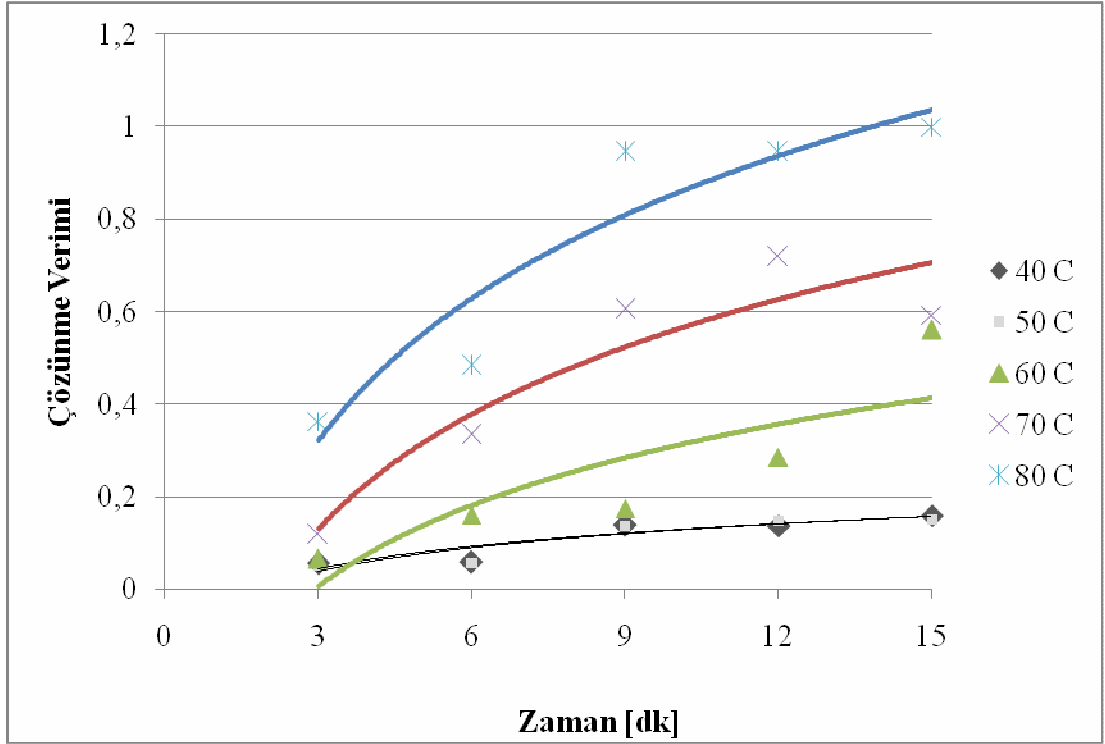
(Arrhenius denklemi, A: sabit, E_a : Aktivasyon enerjisi (kJ/mol), R: gaz sabiti, T: sıcaklık ($^{\circ}\text{K}$)) [39]

formüllerinden yararlanılmıştır.

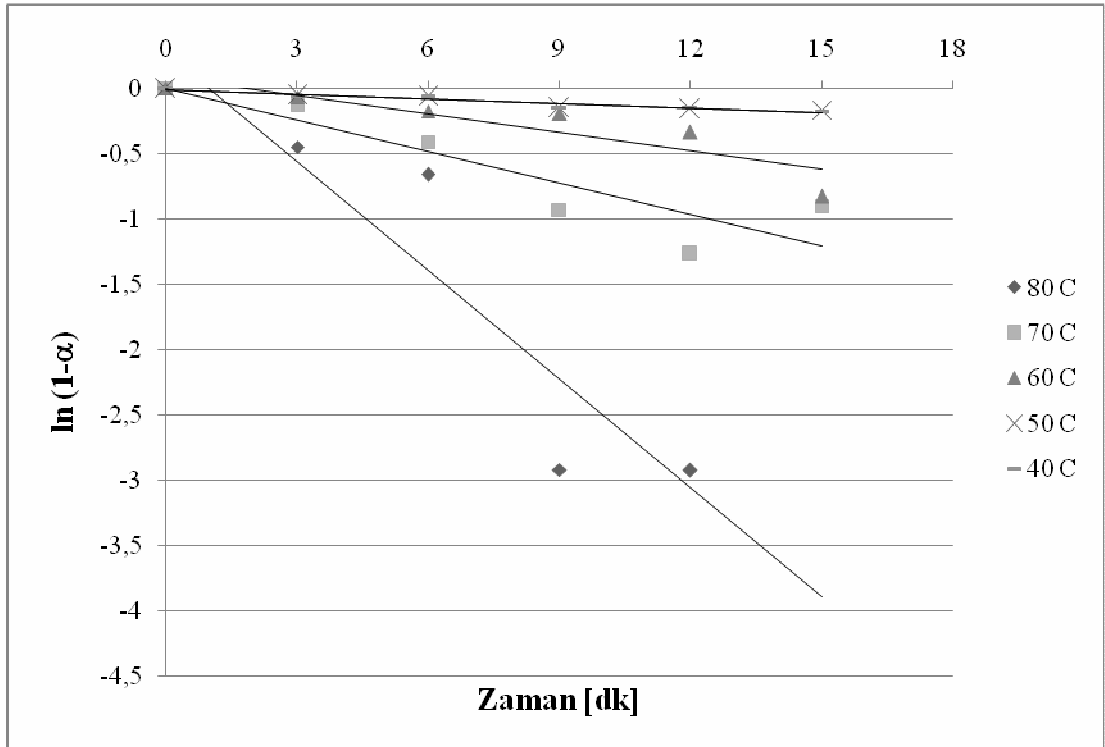
Bu grup deneyler için sıcaklığa bağlı reaksiyon sabitinin hesaplanması için çizilen çözünme veriminin zamana göre değişimi Şekil 4.5’de ve zaman- $\ln(1 - \alpha)$ değişimi Şekil 4.6’de gösterilmiştir. Tablo 4.5’de de her bir sıcaklık için zaman çözünme oranı (α) ilişkisi yer almaktadır.

Tablo 4.5: Her bir sıcaklık için zaman - α değişimi (α =Çözünme oranı)

	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
Zaman[dk]	α Değeri	α Değeri	α Değeri	α Değeri	α Değeri
3	0,0563	0,0509	0,0647	0,1185	0,3627
6	0,0578	0,0567	0,1608	0,3337	0,4832
9	0,1380	0,1375	0,1742	0,6051	0,9459
12	0,1378	0,1480	0,2848	0,7186	0,9463
15	0,1600	0,1510	0,5616	0,5925	1,0000



Şekil 4.5: Çözünme veriminin zamana göre değişimi

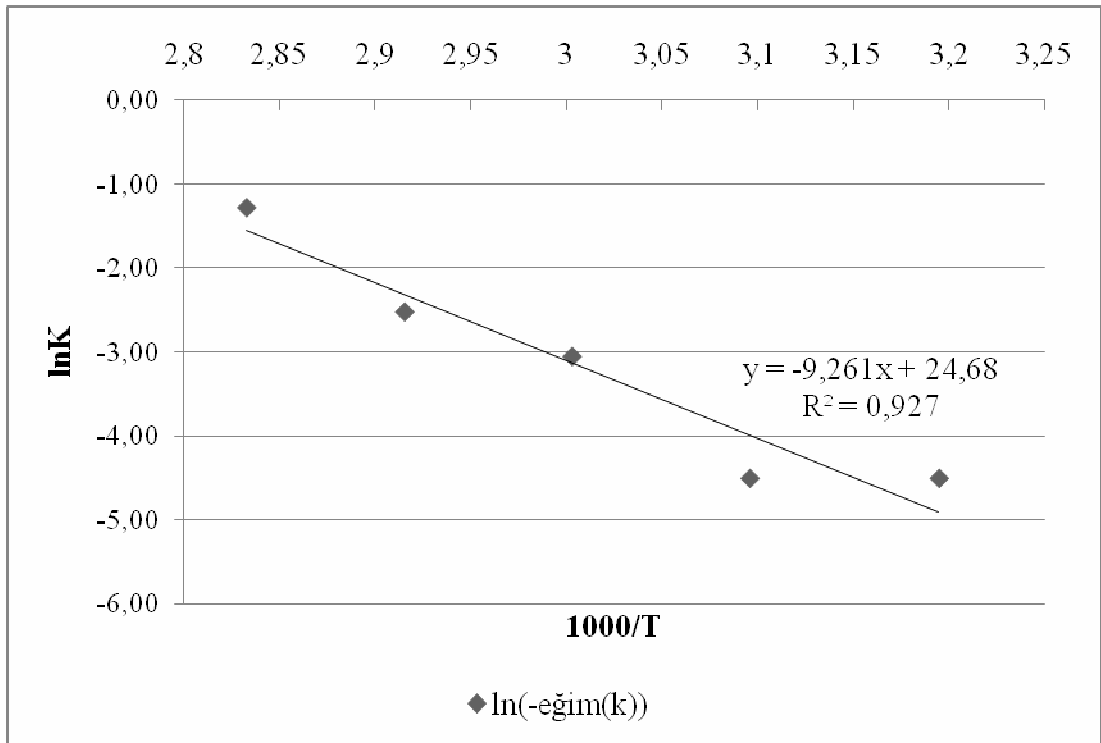


Şekil 4.6: $\ln(1-\alpha)$ 'nın zamana bağlı olarak değişimi

Sıcaklık ve eğimin ilişkisi Tablo 4.6 da gösterilmiştir. Bu şekilde bulunan reaksiyon hız sabitlerinin Arrhenius denkleminde yerine konulmasıyla elde edilen $\ln(k)-1000/T$ değişimi ise Şekil 4.7’dadır.

Tablo 4.6: Sıcaklık-eğim(k) ilişkisi

Sıcaklık(T)[°C]	Eğim(k)[1/dak]	lnk
40	-0,011	-4,5099
50	-0,011	-4,5099
60	-0,047	-3,0576
70	-0,08	-2,5257
80	-0,277	-1,2837



Şekil 4.7: lnk -1000/T değişimi

Şekil 4.6’da bulunan eğrinin eğiminden hesaplanan aktivasyon enerjisi ise şu şekilde hesaplanır.

$E_a = 9,261 * 8,314 = 76,996$ kJ/mol’dür. Bu aktivasyon enerjisi kral suyunda %99,99 safiyetteki altının çözünme kinetiğinin kimyasal kontrollü ve hızlı bir reaksiyon şeklinde geliştiğini göstermektedir [39].

4.3 Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Kimyasal çöktürme deneyleri için öncelikle altın safiyeti %52 olan AuCl_3 tozu saf su içinde çözülerek 100ml'lik balon jöjelerde altın derişimi 1g/l olan çözeltiler hazırlanmıştır.

4.3.1 HCl ve HNO_3 'in Etkisi

Yapılan kimyasal çöktürme işlemlerinde çeşitli miktarlardaki HCl ve HNO_3 varlığının sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın çöktürme verimlerine etkisi incelenmiştir. Eklenen asit miktarına göre çözeltinin pH'ını tespiti için deney serileri gerçekleştirilmiştir. Bu deney sonuçlarına göre eklenecek asit miktarları belirlenmiştir. Çözeltinin asit eklenmeden önceki pH'ı 2,36 olarak ölçülmüştür. Tablo 4.7 ve Tablo 4.8'de HCl ve HNO_3 miktarlarına göre 10ml'lik çözeltinin pH değışimi gösterilmiştir.

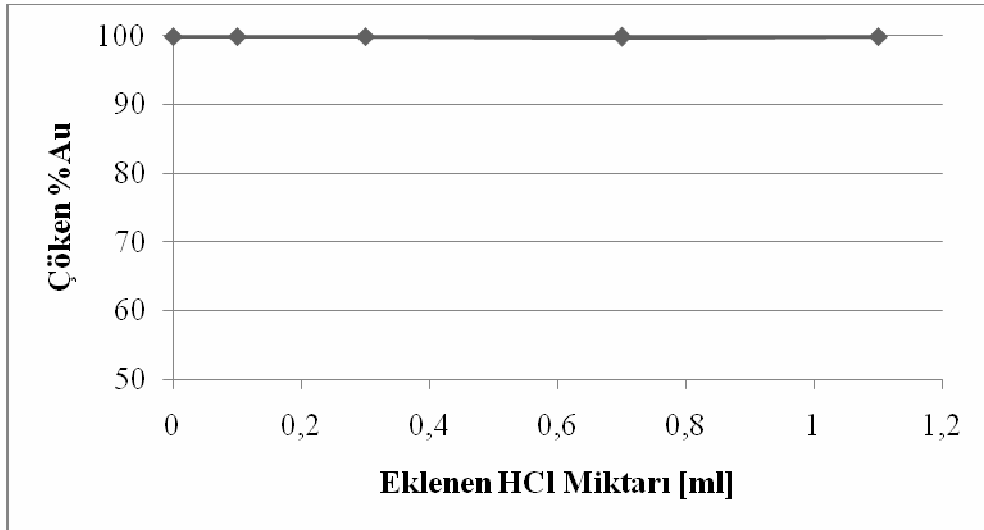
Tablo 4.7: HCl miktarına göre çözeltinin pH'ı

HCl Miktarı [ml]	pH
0	2,36
0,1	1,16
0,3	0,64
0,5	0,4
0,7	0,29
0,9	0,2
1,1	0,18
1,5	0,11
2	-0,02
2,5	-0,09
4	-0,27
5	-0,36
6	-0,42
7	-0,57

Tablo 4.8: HNO₃ miktarına göre çözeltinin pH'ı

HNO ₃ Miktarı [ml]	pH
0	2,36
0,1	0,78
0,3	0,48
0,5	0,32
0,7	0,2
0,9	0,12
1,1	0,05
1,3	0,01
1,5	-0,04
2	-0,15
2,5	-0,21
3	-0,29
3,5	-0,35
4	-0,4
4,5	-0,45

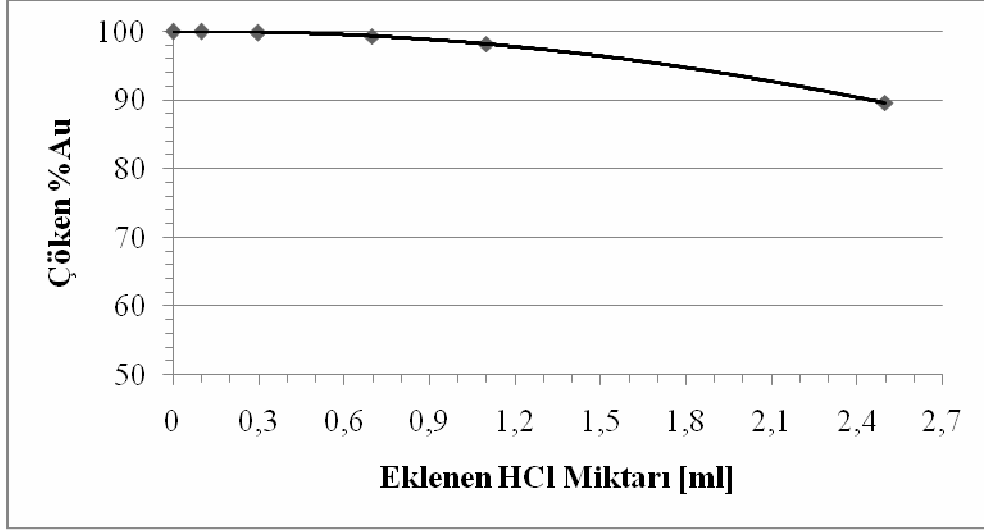
Çözeltide HCl kullanımının artışıyla beraber altını çöktürmek için amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı kadar çözeltide kullanıldığında, Şekil 4.8'de görüldüğü gibi altının çökme verimi değişmemektedir. Kullanılan tüm HCl miktarlarında amonyum demir sülfat %99'un üzerinde çöktürme verimi göstermiştir.



Şekil 4.8: Eklene HCl miktarına göre amonyum demir sülfat ile çöktürme verimi

Çözeltide HCl bulunması durumunda, sodyum bisülfitin stokiyometrik miktarı kadar çözeltide kullanıldığında çöktürme verimi Şekil 4.9 de görüldüğü gibidir. Çözeltiye HCl eklenmeden önce ve 0,1ml HCl eklendiğinde %100 çökme verimi elde edildi.

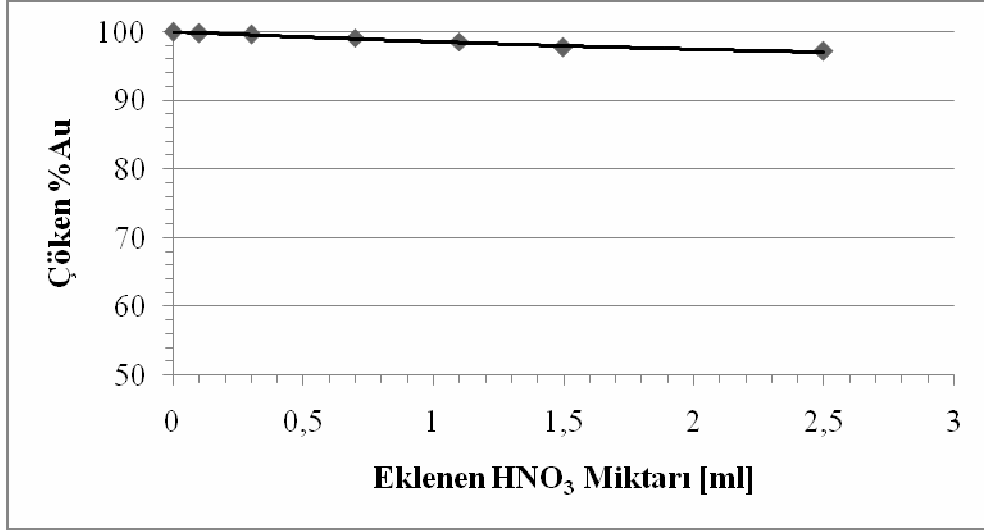
Eklenen HCl miktarı arttırıldığında çökme veriminde az da olsa düşüş gözlenmiştir. Çözeltiye, 0,3ml HCl eklendiğinde %99,85 verim, 0,7ml HCl eklendiğinde %99,30 verim, 1,1ml HCl eklendiğinde %98,20 verim elde edilmiştir. 2,5ml HCl eklendiğinde pH değeri -0,09 olmasına rağmen %89,66 çökme verimi elde edilmiştir. Çözeltide HCl asit bulunmasına rağmen sodyum bisülfid ile çözeltideki altının %90'dan fazlası 30 dakika sürede alınabilmektedir.



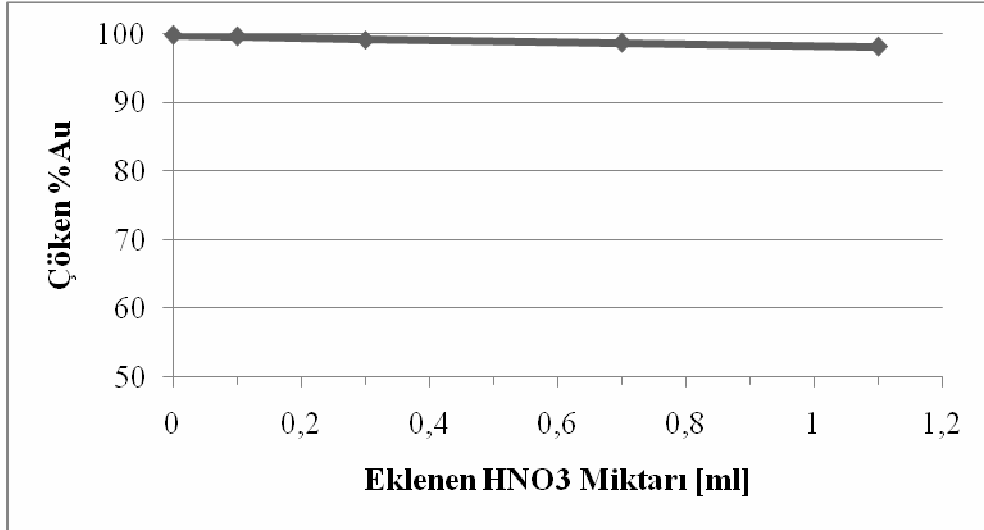
Şekil 4.9: Eklenen HCl miktarına göre sodyum bisülfid ile çöktürme verimi

Çözeltide 1,1ml HCl eklendiğinde amonyum demir sülfat ile çöktürme yapıldığında %99,93 çökme verimi elde edilirken sodyum bisülfid ile %98,20 çökme verimi elde edildi. Çözeltideki HCl artması durumunda amonyum demir sülfat, sodyum bisülfitten daha iyi çöktürme verimi elde etmiştir.

Şekil 4.10 da görüldüğü gibi nitrik asitin çözeltide bulunması durumunda sodyum bisülfidin çöktürme verimi görülmekte. Oksitleyici bir ajan olan nitrik asitin çözeltide bulunması durumunda sodyum bisülfidin çöktürme verimi az da olsa düşmektedir. Çözeltiye eklenen nitrik asit miktarı 0,1ml olduğunda verim %99,81, 0,3ml olduğunda verim %99,62, 0,7ml olduğunda verim %99,21, 1,1ml olduğunda verim %98,6, 1,5ml olduğunda verim %97,80 olarak bulunmuştur. 2,5ml nitrik asit eklenmesi durumunda çözeltinin pH değeri -0,21 olmasına rağmen sodyum bisülfid ile %97,21 çökme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.10: Eklenen HNO₃ miktarına göre sodyum bisülfid ile çöktürme verimi



Şekil 4.11: Eklenen HNO₃ miktarına göre amonyum demir sülfat ile çöktürme verimi

Çözeltide HNO₃ kullanımının artışıyla beraber altını çöktürmek için amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı çözeltide kullanıldığında çöktürme verimi Şekil 4.11 da görüldüğü gibi altının çökme verimi yüksek oranda değişmemektedir. Çözeltiye HNO₃ eklenmeden önce verim %99,80'dir. Çözeltide 0,1 ve 0,3ml HNO₃ varken çökme verimi %99'un üzerinde iken, 0,7ml ve 1,1ml miktarında HNO₃ içeren çözeltide çökme verimi %98'e düşmüştür.

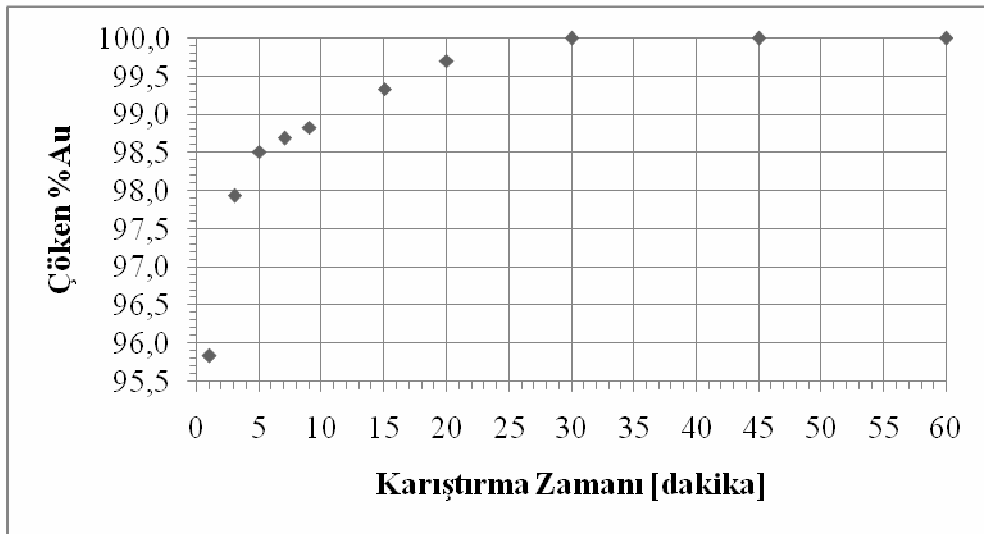
Çözeltide nitrik asit bulunması durumunda amonyum demir sülfatın çöktürme verimi sodyum bisülfitten iyi olduğu tespit edilmiştir. Çözeltide nitrik asit miktarı artmasına

rağmen amonyum demir sülfat ile en düşük %98 verimle altın alınırken, sodyum bisülfitin verimi %97'ye düşmektedir.

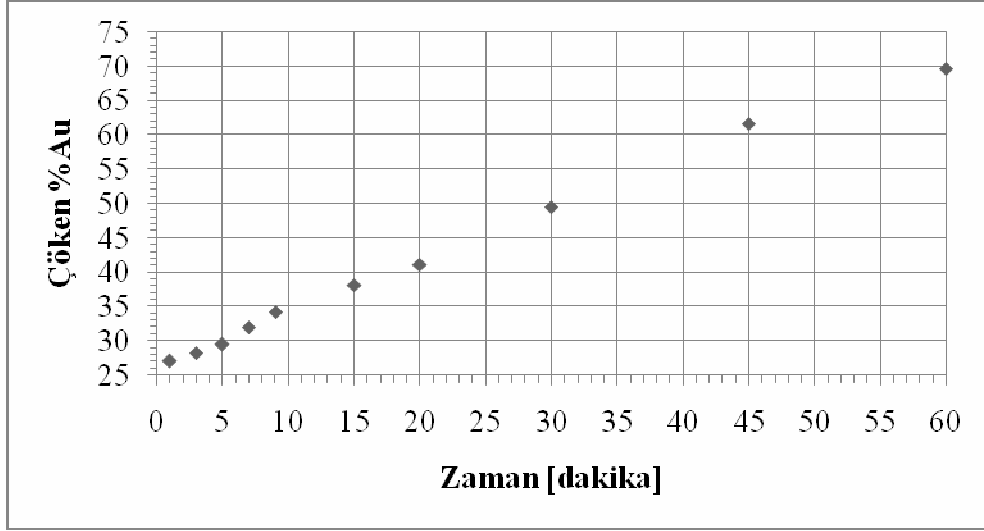
Sodyum bisülfitin redüksiyon ajanı olarak ve fazla kral suyunu elimine edilmesi için kullanılmasına rağmen nitrik asit ve HCl asit bulunan çözeltilerde amonyum demir sülfat ile daha yüksek verim elde edilmiştir.

4.3.2 Sodyum Bisülfit ile Çöktürmede Zamanın ve Karıştırmanın Etkisi

Sodyum bisülfit ile yapılan çöktürme deneylerinde zamanın ve karıştırmanın fonksiyonu incelendiğinde çökmenin çok çabuk gerçekleştiği gözlenmiştir. Şekil 4.12'de görülüşü gibi 300rpm karıştırma hızında gerçekleştirilen deneylerde 1 dakika süren deney sonucunda çözeltideki altının %95,84'ünün çöktüğü görülmektedir. 3, 5, 7, 9, 15 ve 20 dakika süren deneylerin ortalama çöktürme verimleri %99 civarındadır. 30, 45 ve 60 dakika süren deneylerde ise %100 verim alınmıştır.



Şekil 4.12: Karıştırma hızı 300rpm iken sodyum bisülfitin zaman bağı olarak çözeltiden altını alma verimi



Şekil 4.13: Karıştırma yapmadan sodyum bisülfitin zaman bağı olarak çözeltilerden altını alma verimi

Karıştırma yapmadan olmadan zamana bağı olarak yapılan deneylerde sodyum bisülfitin çözeltilerdeki altını çöktürme verimi Şekil 4.13 de gösterilmiştir. 1 dakikalık deney süresinde %27,08 çöktürme verimi görülürken, çöktürme verimi karıştırma olmamasına rağmen 60 dakika süren deneyde %69,66'ya kadar çıkmıştır.

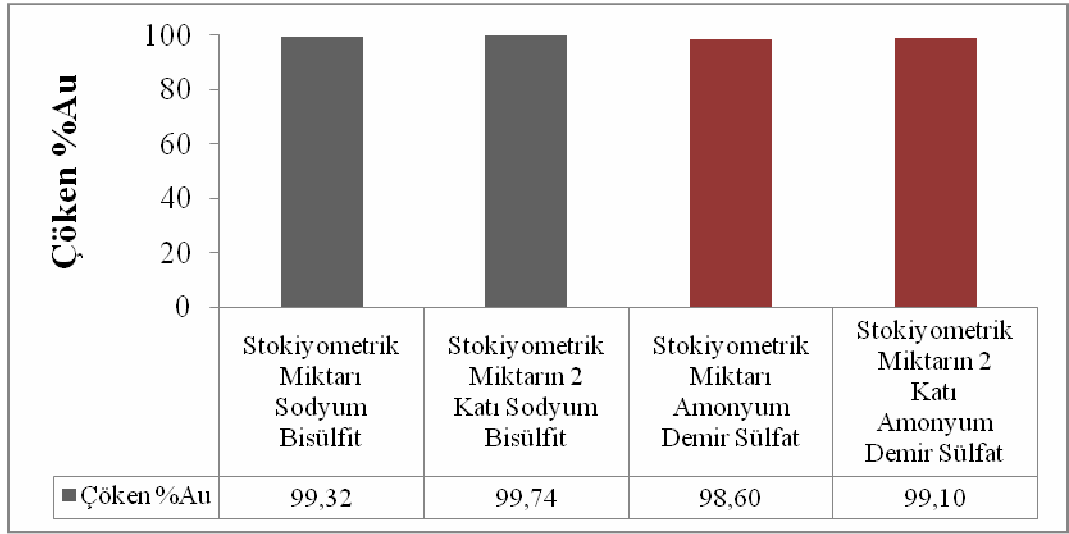
Karıştırmanın yapıldığı deneylerde çökme çok hızlı olur iken karıştırma yapılmadığında çöktürme verimi düşük olsa da altın tanelerinin çökmesi daha rahat gözlenmiştir. Altın kahvesindeki altın tanelerinin çoğu aglomeler oluşturarak cam beherin dibinde toplanmıştır. Çok küçük boyutlu oldu gözlenen bazı altın taneleri yine aglomere oluşturarak çözeltinin içinde askıda kalmış ya da yüzeyinde yüzdüğü gözlenmiştir.

4.3.3 Çözelti pH'ının Çöktürme Verimine Etkisi

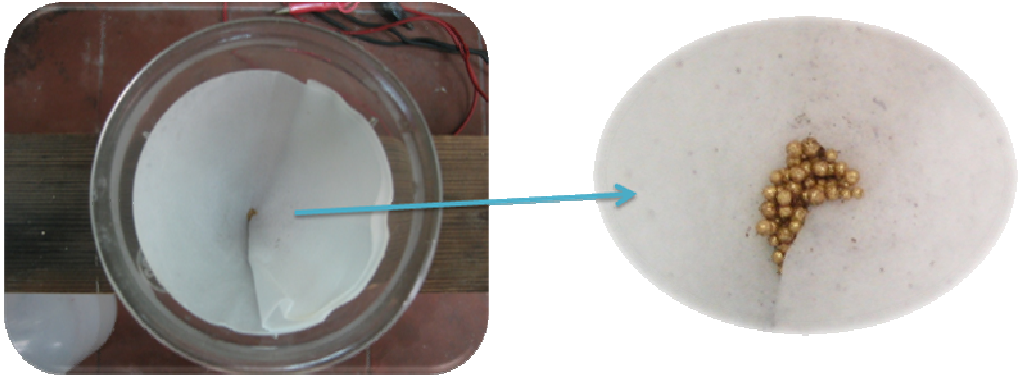
Sodyum bisülfitin ve amonyum demir sülfatın pH'ı ayarlanmış olan çözeltilerdeki altını çöktürme performanslarını incelemek amacıyla altın konsantrasyonu 1g/l olan çeşitli pH'larda (-0,65, 0, 3, 5, 7) çözeltiler hazırlanmıştır.

Çözelti pH'ı 3 olan deney sonuçları Şekil 4.14'de görüldüğü gibi sodyum bisülfid stokiyometrik miktarları ve iki katı kullanılmasında %99,32 ve %99,74 verimleri elde edilmektedir. Amonyum demir sülfatı stokiyometrik miktarında kullanıldığında %98,60 verim elde edilirken iki katı stokiyometrik miktar kullanıldığında verimin %99,10'e çıktığı görülmektedir.

Sodyum bisülfid ile pH=3' de yapılan çöktürme deneylerinde çöken altınların küresel şeklinde olduğu gözlenmiştir. Şekil 4.15'de çökelen altın küreleri resmedilmiştir.

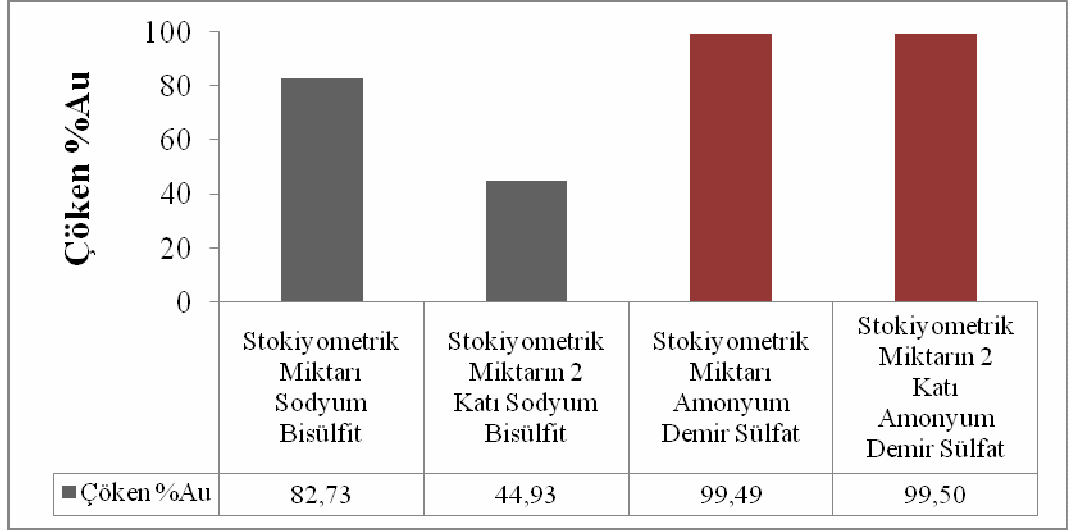


Şekil 4.14: pH=3 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri



Şekil 4.15: pH=3'de sodyum bisülfid ile yapılan deneyde çökelen altın

Şekil 4.16'de çözeltinin pH değeri 5 olduğunda sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın çöktürme verimleri görülmekte. Sodyum bisülfidin stokiyometrik değerinin iki katı miktarda kullanılmasına rağmen çöktürme %44,93 verimle stokiyometrik miktar kullanımından daha az çöktürme elde edilmiştir. Amonyum demir sülfatı stokiyometrik miktarında ve iki katı kullanıldığında %99,49 ve %99,50 verimleri elde edilmektedir.



Şekil 4.16: pH=5 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri

Çözeltinin pH'ı 7 olan çöktürme deneylerinde sodyum bisülfid ile deney süresince altın çökmesi gözlenmemiştir. Ancak çökeltmenin tamamlanması 24 saat sonra gerçekleşmiştir. Çökeltme ince partiküller şeklinde değil, Şekil 4.17'de görüldüğü gibi levhasal şekilde altın çözeltinin içinde bulunduğu beherin iç yüzeyine yapışması ile gerçekleşmiştir. Amonyum demir sülfat stokiyometrik miktarında ve iki katı kullanımında %99,40 verim elde edilmiştir. Şekil 4.18' de deney sonuçları gösterilmiştir.

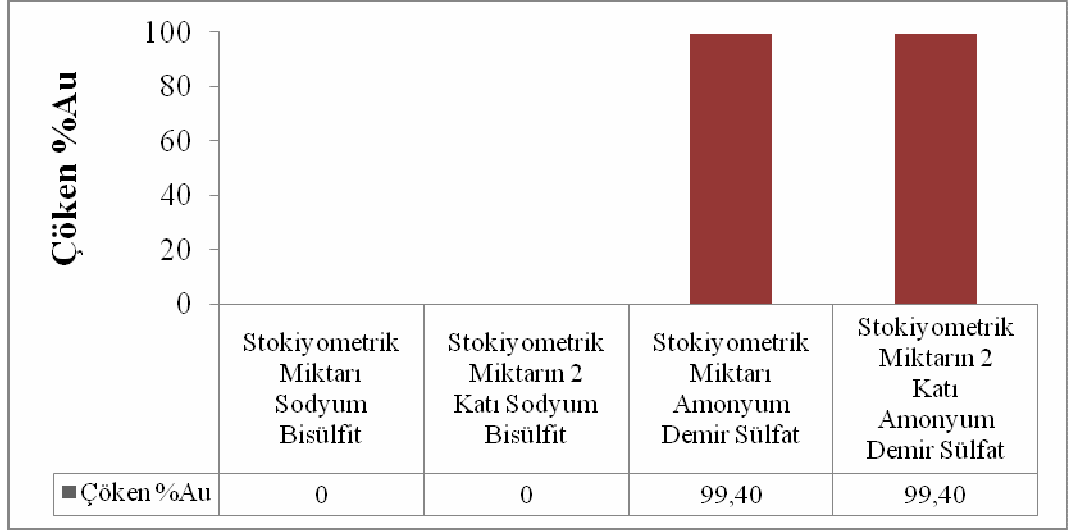


(a) önden görünüm

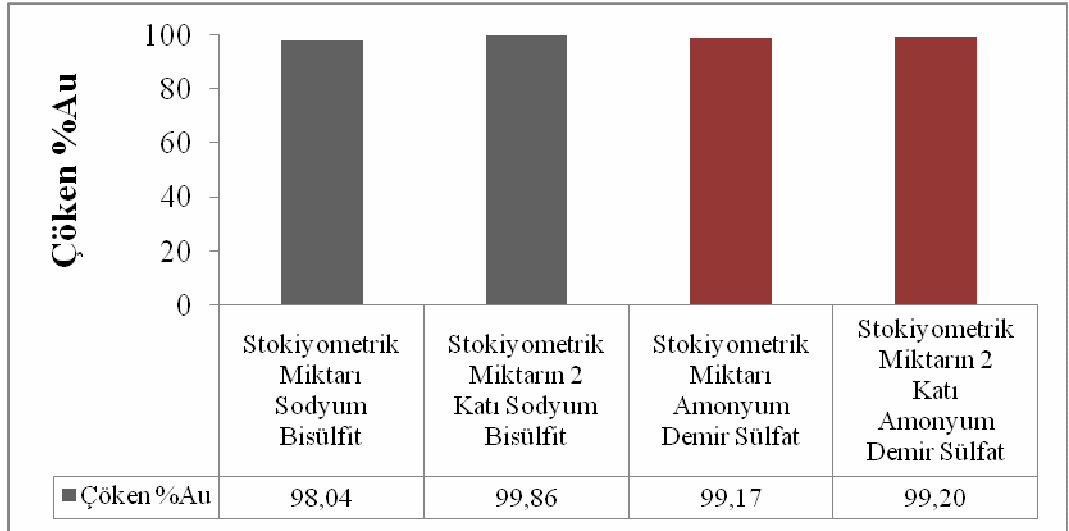


(b) üstten görünüm

Şekil 4.17: pH=7'de sodyum bisülfid ile yapılan çöktürme deneyinde 24 saat sonra meydana gelen çökeleğin önden (a) ve üstten (b) görünümü



Şekil 4.18: pH=7 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri

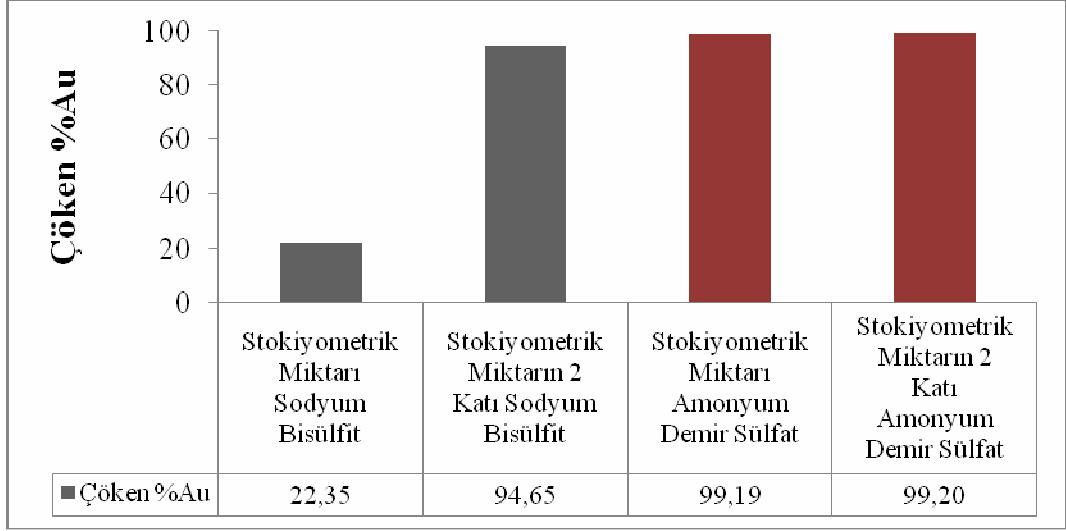


Şekil 4.19: pH=0 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri

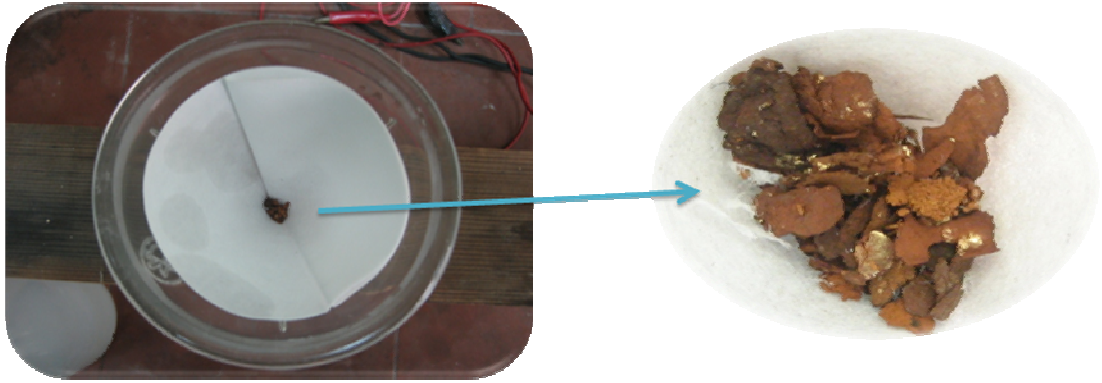
Çözeltinin pH'ı 0 iken Şekil 4.19'de görüldüğü gibi amonyum demir sülfat stokiyometrik katı kadar kullanıldığında %99,17 verim, stokiyometriğinin iki katı kullanıldığında altının %99,20 verim olmaktadır. Sodyum bisülfidi stkiyometrik miktarı kullanıldığında %98,04 çöktürme, stokiyometriğinin iki katı kullanıldığında %99,86 çöktürme verimi elde edilmiştir.

Çözeltinin pH'ı -0,65 değerinde iken yapılan kimyasal çöktürme deney sonuçları Şekil 4.20' da gösterilmiştir. Sodyum bisülfid stokiyometrik miktarda kullanıldığında %22,35 verimle çöktürürken, stokiyometrik miktarının iki katı kullanıldığında

%94,65'lik çöktürme verimi elde edilmiştir. Çözeltinin çok asidik bir değerde olmasına rağmen sodyum bisülfid ile yapılan çöktürmede altın ince partiküller halinde Şekil 4.21' de görüldüğü gibi çökmüştür.



Şekil 4.20: pH= -0,65 iken sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatin stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarında çöktürme verimleri

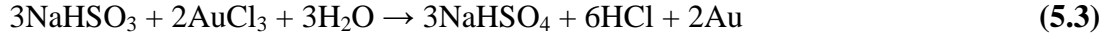


Şekil 4.21: pH= -0,65'de sodyum bisülfid ile yapılan deneyde çökelen altın

Amonyum demir sülfat pH= -0,65'de gerekli olan stokiyometri miktarı kullanıldığında %99,19 verimle çökme meydana gelir iken stokiyometrisinin iki kadarı kullanıldığında %99,20 verimle çökme verimi elde edilmektedir.

Tüm pH değerleri arasında dikkat edilen nokta pH=3 ve düşük pH'da sodyum bisülfidin çöktürme verimi %99 değerine ulaşırken, pH 5 ve 7'de sodyum bisülfid miktarında kullanım arttıkça çöktürme veriminin düştüğü hatta hiç gerçekleşmediği

tespit edilmiştir. Sodyum bisülfid yüksek pH'larda NaHSO₃ formundan NaHSO₄ formuna geçtiği bilinmektedir [40]. Bu durumdan dolayı altın çökmesi yüksek pH'larda gerçekleşmemektedir. Denklem 5.3'de sodyum bisülfidin altını çöktürme reaksiyonu gösterilmiştir [40].



Amonyum demir sülfat tüm pH değerlerinde ortalama %99 ile yüksek çöktürme verimi göstermiştir. pH -0,65, 0 ve 3 değerlerinde çöken altın küreler halinde olurken, pH 5 ve 7 de altın ince toz halinde çökmüştür. Amonyum demir sülfattaki Fe⁺⁺ iyonu ile çözeltildeki Au⁺⁺⁺ iyonun, reaksiyonu 5.4' verilmiştir.



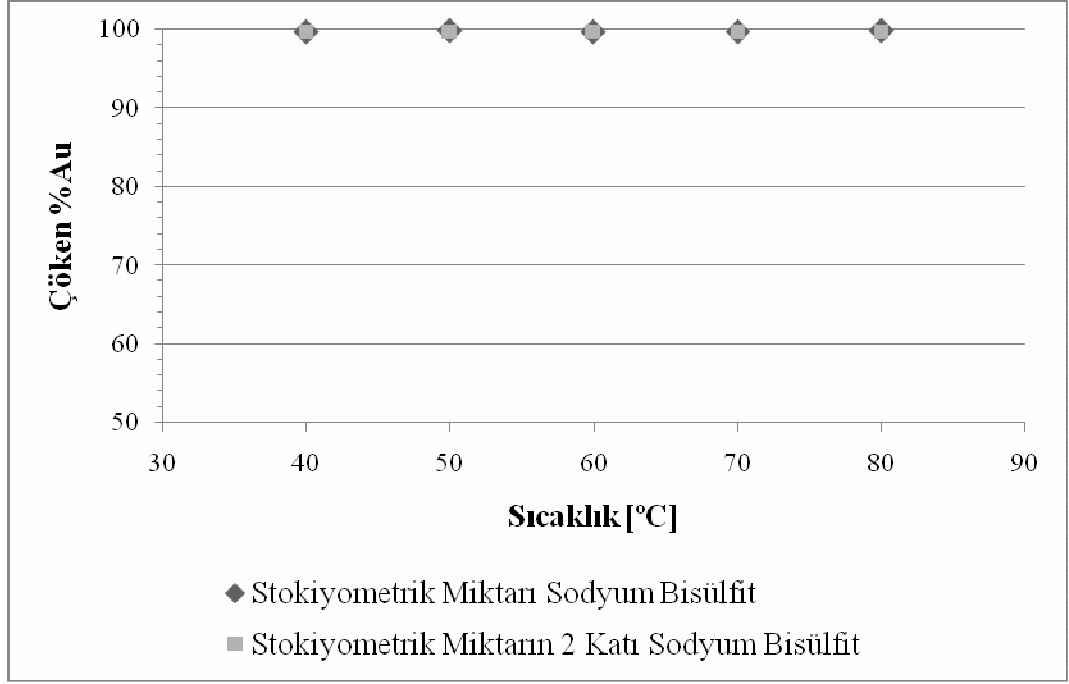
Bu reaksiyon sonucunda demir bir üst seviyeye oksitlenirken çözeltildeki altın iyonları redüklenerek toz şeklinde çökmektedir.

4.3.4 Sıcaklığın Etkisi

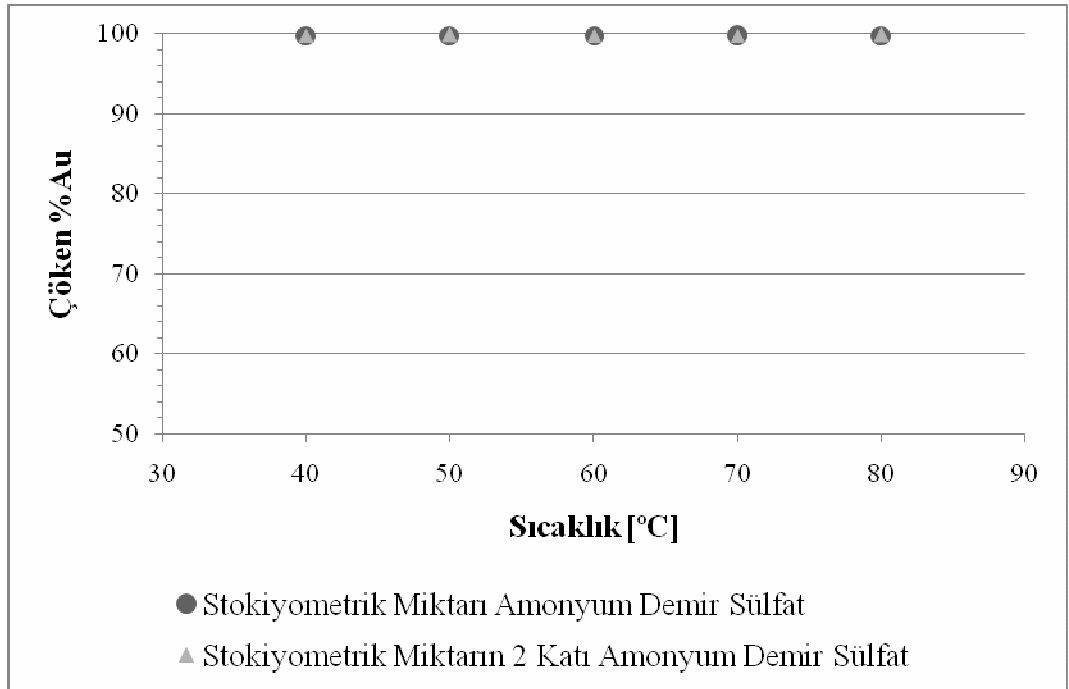
Amonyum demir sülfatın ve sodyum bisülfidin sıcaklıkla çöktürme verimlerini incelenen deney serilerinde sıcaklık 40°C'den 80°C'ye kadar 10'ar °C arttırılarak yükseltilmiştir. Çöktürme deneylerinde kimyasalların stokiyometrik ve stokiyometrilerinin iki katı miktarlarında kullanılarak sonuçlar elde edilmiştir.

Sodyum bisülfid ile yapılan tüm sıcaklık deneylerinde yüksek verimle altını çözeltilden alırken, kullanılan miktar sonuçlar arasında farklılık yaratmadığı görülmüştür. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi sodyum bisülfidin stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarları tüm sıcaklıklarda altını %99 verimle almaktadır.

Amonyum demir sülfat ile yapılan sıcaklık deneyleri pH ayarlanarak yapılan çöktürme deneyleri ile benzer sonuçlar elde edilmiştir. Amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı kullanılması durumunda Şekil 4.23'de görüldüğü gibi tüm sıcaklıklarda %99 verimle altın çöktürülmektedir.



Şekil 4.22: Sıcaklığın sodyum bisülfitin stokiyometrik ve stokiyometrik miktarın iki katı kullanımdaki çöktürme verimine etkisi

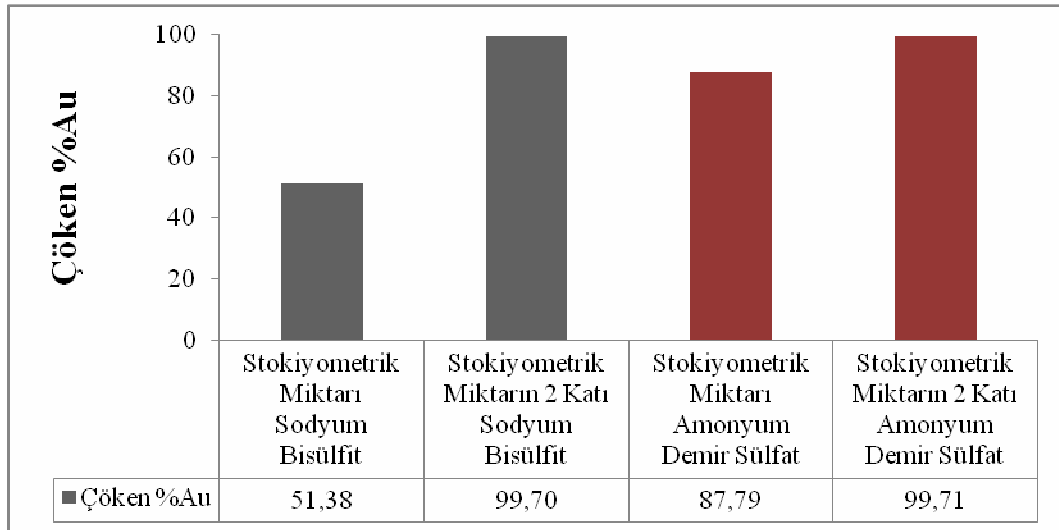


Şekil 4.23: Sıcaklığın amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometrik miktarın iki katı kullanımdaki çöktürme verimine etkisi

4.3.5 Çözeltide Bulunan Kral Suyunun Çöktürme Verimine Etkisi

Altının tamamen kral suyunda çözdürülmesiyle elde edilen çözeltide yapılan çöktürme işleminde sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı ve stokiyometriğinin iki katı miktarlarında kullanılan deneyler sonucunda altın çöktürülemediği. pH'ı -1,79 olan kral suyundan altın geri kazanılabilmesi için nitrik asidin çözeltiden uzaklaştırılması ve çözeltinin pH'ı yükseltilmesi gerektiği tespit edilmiştir.

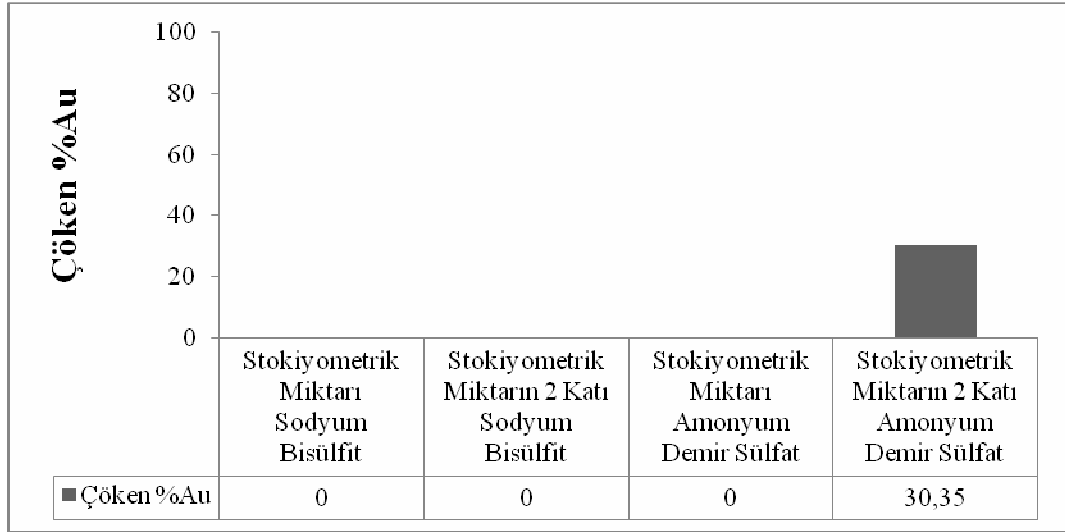
pH değeri 0'a kral suyu ile indirilen çözeltiden amonyum demir sülfat ve sodyum bisülfid ile altın geri kazanımı deneylerinde elde edilen sonuç Şekil 4.24'de gösterilmiştir. Amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarda kullanıldığında %87,79 verim elde edilirken, stokiyometriğinin iki katında verim %99,71'e çıkmaktadır. Sodyum bisülfid stokiyometrik miktarda kullanıldığında verim %51,38, stokiyometriğinin iki katı kullanıldığında verim %99,70'e çıkmaktadır. Amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı ile sodyum bisülfidin stokiyometrik miktarı karşılaştırılırsa amonyum demir sülfatın çöktürme verimi daha iyi olduğu görülmektedir. Her iki çöktürücüden de stokiyometriğinin iki katı miktarı kullanılması durumunda pH 0 için verim değişmemektedir.



Şekil 4.24: Kral suyu ile pH= 0'a ayarlanmış çözeltideki altının sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarlarında kullanılarak çöktürme verimleri

pH değeri -0,65'e kral suyu ile indirilen çözeltiden amonyum demir sülfat ve sodyum bisülfid ile altın geri kazanımı deneylerinde elde edilen sonuç Şekil 4.25'de

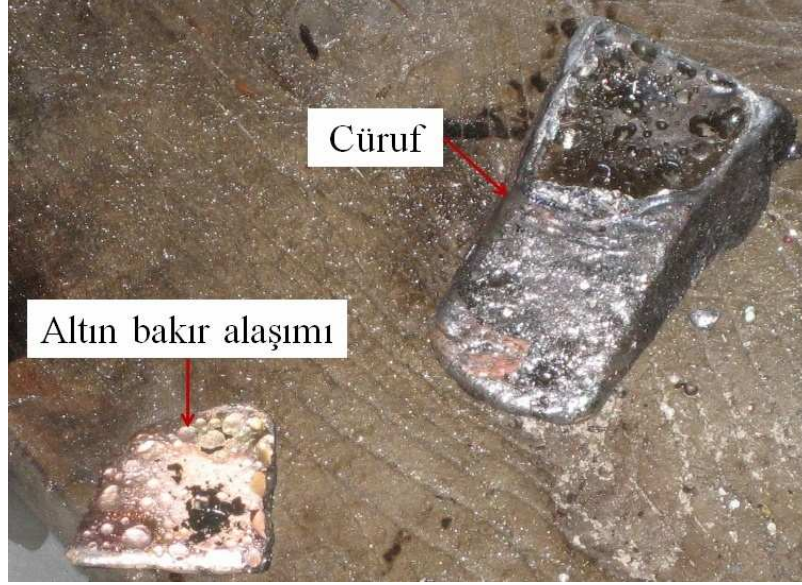
gösterilmiştir. Deneyler sonucunda sodyum bisülfid ve stokiyometrik miktarda amonyum demir sülfat ile hiç çökme görülmezken amonyum demir sülfatın stokiyometriğinin iki katı kullanımında %30,35 çökme verimi elde edilmiştir.



Şekil 4.25: Kral suyu ile pH= -0,65'a ayarlanmış çözeltideki altının sodyum bisülfidin ve amonyum demir sülfatın stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarlarında kullanılarak çöktürme verimleri

4.4 Direkt Ergitmeyle Altın Geri Kazanımı

Kapalıçarşı'da bulunan ergitme atölyesinde gerçekleştirilen deneylerde ramat külü, 1300°C'de ergitilip kalıba dökülmüştür. Potaya konan %8,81 altın içeren ramat külünün ağırlığı 100,033 gr, alaşım oluşturması amacıyla ilave edilen %99,99 safiyetteki katodik bakır telin ağırlığı 43,90 gr dır. Ergitme sonunda elde edilen alaşımının (takoz) ağırlığı 51,48 gr olarak ölçülmüştür. Şekil 4.26'da elde edilen alaşım ve cürufun fotoğrafı yer almaktadır.



Şekil 4.26: Ergitme sonunda elde edilen altın bakır alaşımı ve cüruf

Ramat külünün ergitilip, dökümü yapıldıktan sonra Şekil 4.27’de görülen 51,48 gr ağırlığındaki elde edilen altın bakır alaşımına ayar evinde yapılan küpelasyon ve titrasyon analizleri yapılmıştır. Bu analizler sonucunda içindeki altın miktarı %11,18 çıkmıştır. Ramat külünün içindeki altın miktarı %8,82 olarak bilindiğinden, yapılan hesaplamalar sonucunda %32,917 altın miktarı alaşıma alınmıştır. Geri kazanılan altın miktarı 5,91 gr iken, ergitme yöntemi ile 2,9 gr altın cürufa kaçmıştır.



Şekil 4.27: Ergitme sonucu elde edilen bakır altın alaşımı

Egitme sonucu elde edilen cüruf, kral suyu ile liç yapıldı ve AAS cihazı ile içindeki altın miktarınının 2,26 gr olduğu tespit edildi. Yapılan hesaplamalar sonucunda cürufta bulunan altın miktarı %2,46 olarak bulundu.

Ergitme yöntemi ile altın geri kazanımı yönteminde altının %32,917'si kaybolurken, kral suyu ile yapılan deneylerde ramat külündeki tüm altını alabilmekteyiz. Deney sonuçları göstermiştir ki, eritme yöntemi oldukça ilkel olmasının yanında ekonomik açıdan da büyük kayıplara sebep olan bir yöntemdir.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans çalışması kapsamında endüstriyel uygulamada elde edilen cila ramatı, altın geri kazanımı yapılabilmesi için ön işlemlere tabi tutulmuştur. Kral suyu ve HCl + H₂O₂ kombinasyonu ile altının çözeltiliye geçme verimleri incelenmiştir. AuCl₃ ile hazırlanan 1g/l'lik çözeltiler ile çeşitli koşullardaki sodyum bisülfid ve amonyum demir sülfat ile altının geri kazanım verimleri araştırılmıştır. Bu deney serileri sonrası elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

1. İçindeki altın miktarı %16,11 olan ramattaki altının kral suyu ile çözeltiliye geçmesi deneylerinde oda sıcaklığında, 200rpm karıştırma hızında, 15 dakika süren deneylerde hacimce HNO₃/HCl oranı 1:3,33 olduğu tespit edilmiştir.
2. İçindeki altın miktarı %16,11 olan ramattaki altının kral suyu ile çözeltiliye geçmesi deneylerinde oda sıcaklığında, 200rpm karıştırma hızında, 15 dakika süren deneylerde hacimce H₂O₂/HCl oranı 1:10 olduğu tespit edilmiştir.
3. 5ml HCl + 1ml HNO₃ miktarlarındaki kral suyunun altını çözünmeye süre değişiminin etkisi araştırılmıştır. 5 dakika süren deneyde %95,59 verim elde edilirken, 30 dakikalık deney sonunda %100 verim elde edilmiştir.
4. 5ml HCl + 0,3ml H₂O₂ kombinasyonun 5 dakika süren deneyinde %83,8 verim elde edilirken, 30 dakikalık deney sonunda bu verim %92,2 ye çıkmıştır. Çözeltideki tüm altın 30 dakika süresinde alınamamış, diğer zamanlardaki çözünme verimleri birbirine yakın sonuçlar çıkmıştır. Dolayısıyla çözünme reaksiyonunun ilk 5 dakikada ve çok hızlı gerçekleştiği tespit edilmiştir.
5. Kral suyunda %99,99 safiyetteki altının çözünme kinetiğinin araştırılması deneyleri sonucunda aktivasyon enerjisi 76,996 kJ/mol olarak hesaplanmıştır. Bu aktivasyon enerjisi kral suyunda %99,99 safiyetteki altının çözünme kinetiğinin kimyasal kontrollü ve hızlı bir reaksiyon şeklinde geliştiğini göstermektedir.

6. Çözeltide 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml ve 1,1ml HCl eklenmesi durumunda altını çöktürmek için amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı kullanıldığında çöktürme verimleri sırasıyla %99 ve üzeri olarak bulunmuştur.
7. Çözeltide 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml, 1,1ml ve 2,5ml HCl bulunması durumunda, sodyum bisülfitin stokiyometrik miktarı kadar çözeltide kullanıldığında çöktürme verimleri sırasıyla %100, %99,85, %99,3, %98,2 ve %89,66 olarak bulunmuştur. Tüm asit miktarları için deney süresi 30 dakika tutulmuştur.
8. Çözeltide 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml, 1,1ml, 1,5ml ve 2,5ml HNO₃ bulunması durumunda, sodyum bisülfitin stokiyometrik miktarı kadar çözeltide kullanıldığında çöktürme verimleri sırasıyla %99,81, %99,62, %99,21, %98,6, %97,8 ve %97,21 olarak bulunmuştur. Tüm asit miktarları için deney süresi 30 dakika tutulmuştur.
9. Çözeltide 0,1ml, 0,3ml, 0,7ml ve 1,1ml HNO₃ eklenmesi durumunda altını çöktürmek için amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı kullanıldığında çöktürme verimleri sırasıyla %99,80, %99,60, %98,70 ve %98,10 olarak bulunmuştur.
10. Sodyum bisülfit ile yapılan çöktürme deneylerinde zamanın fonksiyonunu incelemek için yapılan deneylerde, 300rpm karıştırma hızında gerçekleştirildi. 1 dakika süren deneyde altının %95,84 çökerken, 3, 5, 7, 9, 15 ve 20 dakika süren deneylerin ortalama çöktürme verimleri de %99 civarındadır. 30, 45 ve 60 dakika süren deneylerde ise %100 verim alınmıştır.
11. Karıştırma eylemi olmadan 1, 3, 5, 7, 9, 15, 20, 30, 45 ve 60 dakika süren deneylerde sodyum bisülfitin çözeltideki altını çöktürme verimi sırasıyla %27,08, %28,31, %29,51, %32,03, %34,2, %38,2, %41,09, %49,49, %61,63 ve %69,66 olarak bulunmuştur.
12. Çözelti pH değeri 3 olduğunda sodyum bisülfit stokiyometrik miktarları ve iki katı kullanılmasında %99,32 ve %99,74 verimleri elde edilmektedir. Amonyum demir sülfatı stokiyometrik miktarında kullanıldığında %98,60 verim, iki katı stokiyometrik miktar kullanıldığında verimin %99,10'na çıkmıştır.

13. Çözelti pH değeri 3 olduğunda sodyum bisülfid stokiyometrik miktarları ve iki katı kullanılmasında %82,73 ve %44,93 verimleri elde edilmektedir. Amonyum demir sülfatı stokiyometrik miktarları ve iki katı kullanılmasında %99,49 ve %99,50 verimleri elde edilmektedir.
14. Çözeltinin pH'ı 7 olan çöktürme deneylerinde sodyum bisülfid ile deney süresince altın çökmezken, 24 saat sonra levhasal şekilde çözeltinin içinde bulunduğu beherin iç yüzeyine yapışması ile gerçekleşmiştir. Amonyum demir sülfat stokiyometrik miktarında ve stokiyometrik miktarının iki katı kullanımında %99,40 verimle yüksek sonuç elde edilmiştir.
15. Çözeltinin pH'ı 0 iken amonyum demir sülfat stokiyometrik katı kadar kullanıldığında %99,17, stokiyometriğinin iki katı kullanıldığında altının %99,20'sini çöktürebilmektedir. Sodyum bisülfidi stokiyometrik miktarı kullanıldığında %98,04 çöktürme, stokiyometriğinin iki katı kullanıldığında %99,86 çöktürme verimi elde edilmiştir.
16. Çözelti pH'ı 0 değerine kral suyu ile getirildiğinde sodyum bisülfid stokiyometrik miktarda kullanıldığında %51,38 verimle, stokiyometrik miktarının iki katı kullanıldığında %99,70'lik çöktürme verimi elde edilmiştir. Amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı kullanıldığında %87,79 çökme meydana gelmiştir, stokiyometrisinin iki kadarı kullanıldığında %99,71 çökme verimi elde edilmiştir.
17. Çözeltinin pH'ı -0,65 değerinde iken sodyum bisülfid stokiyometrik miktarda kullanıldığında %22,35 verimle, stokiyometrik miktarının iki katı kullanıldığında %94,65'lik çöktürme verimi elde edilmiştir. Amonyum demir sülfatın stokiyometrik miktarı kullanıldığında %99,19 çökme meydana gelmiştir, stokiyometrisinin iki kadarı kullanıldığında %99,20 çökme verimi elde edilmiştir.
18. Çözelti pH'ı -0,65 değerine kral suyu ile getirildiğinde Amonyum demir sülfatın stokiyometrisinin iki kadarı kullanıldığında %30,35 verim elde edilirken, amonyum demir sülfatın stokiyometrik katı ve sodyum bisülfidin stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı kullanıldığında çökme gözlenmemiştir.

19. Sodyum bisülfidin stokiyometrik ve stokiyometriğinin iki katı miktarları kullanıldığı çöktürme deneylerinde, tüm sıcaklıklarda (40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C) altını %99 verimle almaktadır.
20. Amonyum demir sülfat ile yapılan sıcaklık deneylerinde stokiyometrik miktar ve stokiyometriğinin iki katı miktar kullanıldığında çöktürme deneylerinde, tüm sıcaklıklarda (40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C) altını %99 verimle almaktadır.
21. Çözeltideki altını geri kazanırken amonyum demir sülfat , sodyum bisülfitten daha fazla kullanılmaktadır ve ekonomik açıdan altın çöktürme işlemi daha pahalı olmaktadır.
22. Ramat külünün direkt ergitilmesi ile yapılan deneylerde, altının %32,917'si geri kazanılamamıştır. Diğer bir deyişle altın geri kazanım verimi %70'in altında kalmaktadır ve büyük ekonomik kayıplar söz konusu olmaktadır. Öte taraftan, kral suyu ile yapılan liç yöntemlerinde ramat külündeki altının tamamı çözültüye alınabilmektedir ve altın ramatlarından altın geri kazanımında kimyasal yöntemlerin kullanılmasının hem daha kolay hem de daha ekonomik olduğu yapılan deneylerle ispatlanmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Çıtak, S.**, 2004. Altın, Destek Yayınları, Ankara.
- [2] **Habashi, F.**, 1997. Handbook of extractive Metallurgy, Willey-VCH, Germany.
- [3] **Önal, G.**, 1995. Altın üretimi ve çevre, *Metal Dünyası*, Nisan, 24-25.
- [4] www.biltek.tubitak.gov.tr, Mart, 2007.
- [5] **Özenbaş, M.**, 1993 Çağlar boyunca altın, *Metalurji Dergisi*, **87**, 6-12
- [6] www.turkishtime.org, 2007.
- [7] **Altın Madencileri Derneği**, 2007. Türkiye'deki Altın Madenciliğine İlişkin İddialar ve Cevaplar, *Altın Madencileri Derneği*, Kasım, 24.
- [8] AA haber, Haziran, 2007.
- [9] **Erler, A.**, 1997, Türkiye Altın Potansiyeli ve Maden Kaynaklarını Kestirme Yöntemleri.
- [10] www.turkcebilgi.com, Mayıs, 2007.
- [11] **Kinneberg, D. Mooiman, M. and Mueller W.**, 1996. Gold Refining – Past, present and future, *Proceeding of the 20th International Precious Metals Conference*, California, U.S.A., June 1996, 433-445
- [12] **Adak, L.**, 1987. Altın, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği, İstanbul
- [13] **Othmer K.**, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, Volume 11.
- [14] **Roberts. S.**, The Encyclopedia Americana, International Edition, Volume 13.
- [15] **Bard A., Bishop M.**, Gold and Gold Alloys, ASM Metals Handbook. 10th Edition, Volume 2
- [16] **Altıntepe, M.**, 2003. Altının farklı liç çözeltilerinde çözünme davranışı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [17] **Saygıner, K.**, 1993. Altın ile İlgili Genel Bilgiler ve Altında Standardizasyon, *Metalurji Dergisi*, **87**, 13-19.
- [18] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Completely Revised Edition, Volume A12, 500-532
- [19] **Yannopoulos, J.C.**, 1991, The Extractive Metallurgy Of Gold, Van Nostrand Reinhold, New York.
- [20] **Emre, M.**, 2000. Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir birleşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [21] **Diego Pinton**, 2001. Jewellery Technology, Processes of Production Methods Tools and Instruments, Colorado.

- [22] **Yasuda K.**, 1987. Age-Hardening and Related Phase Transformations in Dental Gold Alloys, *Gold Bulletin*, **20**, 90-103
- [23] www.goldinstitute.org, The Uses of Gold, Nisan, 2007.
- [24] **Arslan, F., Yüce, E.**, 1995. Türkiye' de Altın ve Çevre, *Metalurji Dergisi*, **24**, 27-32.
- [25] **Manziek, L.**, 1990. Precious Metals Recovery and Refining, Ilse V. Nilsen, U.S.A.
- [26] **Kalkavan, M.**, 1996. Altın üretimine genel bir bakış, *Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği, İstanbul.
- [27] www.ganoksin.com, Mayıs, 2007.
- [28] Metalurjik Atık ve Hurda Değerlendirme Prosesleri Ders Notları
- [29] **Loewen, R.**, 1989. Small Scale refining of jewelers wastes, Precious Metals' 89, Las Vegas, Nevada, U.S.A, March 443-464
- [30] **Corti, C.**, 1997. Recovery and Recycling in gold jewellery production, *Gold Technology*, **21**, 9-14
- [31] **Corti, C.**, 2001. Assaying of gold jewellery-Choice of technique, *Gold Technology*, **32**, 20-30.
- [32] **Corti, C.**, 1997. In-house Gold Refining: The opinions, *Gold Technology*, **21**, 29-32.
- [33] **Erdem, B.**, 2006. İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanım Ve Rafinasyon Prosesinin Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [34] **Albora, N.**, 2007. Kişisel görüşme. Metod Modern Ayar Evi, İstanbul.
- [35] **Alcantara, F., Estrada, F., and Herrera, A.**, 1999. An Alternative Process For Refining Dore Liquid Metals, *Materials Research Innovations*, Vol. 4, 237-240, Springer Berlin, Heidelberg.
- [36] **Rose, T. and Newman, A.**, 1986. The Metallurgy of Gold, Met-Chem Research Inc., Colorado.
- [37] **Eddi, B.**, 2004. Controlling melt loss when melting gold alloys, *1st International conference on jewelery production technology*, Vicenza, Italy, June 2004, 196-211
- [38] **Gözüak, B.**, 2007. Soy metal içeren çözeltilerin bitkisel atıklar ile işlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [39] **Demirkesen, M.**, 1999. Bakır Sementatlarının Temizlenmesi ve Çinko Tozu ile Kadmiyum Sementasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [40] **Loewen, R.**, 1995. Small Scale Refining of Jewellery Waste, Jean Wilson Word Processing Services, Texas.

ÖZGEÇMİŞ

1982 yılında Eskişehir’de doğan Burcu GÜRDAL, Atatürk Lisesi’nden 1999 yılında mezun olduktan sonra aynı yıl Anadolu Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Malzeme Bilimi ve Mühendisliği’nde Lisans öğretime, 2005 senesinde İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı’nda Yüksek Lisans öğretime başlamıştır.