

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİNCİL KAYNAKLARDAN ALTIN GERİ KAZANIM
VE RAFİNASYON PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Barış ERDEM

**Anabilim Dalı : METALURJİ ve MALZEME
MÜHENDİSLİĞİ**

HAZİRAN 2006

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**İKİNCİL KAYNAKLARDAN ALTIN GERİ KAZANIM VE
RAFİNASYON PROSESİNİN OPTİMİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Met. Müh. Barış ERDEM
(506031102)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 8 Mayıs 2006
Tezin Savunulduğu Tarih : 12 Haziran 2006**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. Servet TİMUR
Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Cüneyt ARSLAN (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)**

HAZİRAN 2006

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın başından sonuna kadar bana gösterdikleri sabır, anlayış ve destekleri için aileme teşekkür ederim. Onlara olan borçlarımı bir gün ödeyebilmeyi çok isterim.

Bugüne kadar bana her konuda yol gösteren, mühendisliği ve mühendislik yaşam felsefesini her fırsatta öğrencilerine aşlamaya çalışan, en sıkıntılı ve yalnız olduğumuzu düşündüğümüz zamanlarda kuyunun dibinden elimizden biz farkına varmadan tutup çıkaran sayın hocam Prof. Dr. Servet TİMUR'a teşekkür ederim.

Kapısının bana ve diğer tüm öğrencilere her daim açık olduğunu bildiğim ve engin bilgilerinden faydalandığım sayın hocam Prof. Dr. İsmail DUMAN'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım sırasında sürekli olarak yardımlarını gördüğüm ve sıkıntılı dönemlerimde beni rahatlatan Met. Yük. Müh. Güldem KARTAL, Özgenur KAHVECİOĞLU, Selim ERTÜRK ve de Aybars GÜVEN'e teşekkür ederim.

Altınbaş Kuyumculuk ve Mücevherat Sanai A.Ş.'ye tez çalışmalarım sırasında göstermiş oldukları kolaylık ve yaptıkları yardımlar için teşekkür ederim.

Yüksek lisansım sırasımıda ve her anımda benden desteğini ve sevgisini esirgemeyen Emek AKKUŞ'a teşekkür ederim.

Alican dostum ve kardeşime bu yolda bana destek olduğu ve en zor anlarımda bana değişik espirileri ve konuşmaları ile moral verdiği için teşekkür ederim. Umarım uzakların kısa zamanda yakın olur. Murat ESKİCİ seninlede aynı yollardan yürüdük ve beraber uykusuz kaldık bu günlerdeki desteğin için teşekkür ederim. Diğer metalurji mühendisi arkadaşlarım Barış DARYAL, Barış GÖZÜAK, Ahmet ÇETİN, Kemal GEÇİM, Orkun ORHAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca uzun analiz tempomda bana olan yardımlarını unutamayacağım Kim. Müh. İnci KOL'a, Kim. Müh. Mahpare DEMİRKESEN'e, Kim. Müh. Müberra ARSLAN'a ve kimyager arkadaşım Hakan MORÇALI'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Haziran 2006,

Metalurji Müh. Barış ERDEM

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	viii
SUMMARY	ix
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK BİLGİLER	2
2.1. Altının Tarihçesi	2
2.2. Altının Doğada Bulunuşu	3
2.3. Türkiye’de Altın Sektörü	4
2.4. Altının Genel Özellikleri	5
2.5. Altının Fiziksel Özellikleri	6
2.6. Altının Kimyasal Özellikleri	7
2.7. Altın İçeren Birincil ve İkincil Kaynaklar	9
2.7.1. Birincil Kaynaklar	9
2.7.2. İkincil Kaynaklar	12
2.8. İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanımında (Rafinasyon) Kullanılan Yöntemler	15
2.8.1. Küpelyasyon	15
2.8.2. Çeyrekleme	17
2.8.3. Miller Prosesi	18
2.8.4. Wohlwill Elektrolizi	20
2.8.5. Fizzer Hücre İşlemi	22
2.8.6. Solvent Ekstraksiyon	23
2.8.7. Selektif Oksidasyonla Rafinasyon Yöntemi	23
2.8.8. Kral Suyu Prosesi	25
2.9. Türkiye’de Altın Geri Kazanım Uygulamaları	26
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	30
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	43
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Deney Düzenegi	43
4.2. Deneylelerin Yapılışı	45
4.2.1. Kral Suyunda Çözümlendirme Deneyleleri	46
4.2.2. Kimyasal Çöktürme Deneyleleri	47
4.2.3. Tam Çevrimli Sistemde Rafinasyon Deneyleleri	48
4.2.4. Geri Kazanım Deneyleleri	50

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	53
5.1. Laboratuvar Ölçekli Rafinasyon Deney Sonuçları	53
5.1.1 Kral Suyunda Çözümleme Deney Sonuçları	53
5.1.2. Kimyasal Çöktürme Deneyleri	70
5.2. Tam Çevrimli Sistemde Rafinasyon Deney Sonuçları	79
5.3. Geri Kazanım Deneyleri	81
6. GENEL SONUÇLAR	84
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	91

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1 Altının fiziksel özellikleri	6
Tablo 2.2 Çeşitli atıklar içinde altın oranının değişimi	14
Tablo 2.3 Korürlerin kaynama. Sıcaklıkları	19
Tablo 3.1 El yıkama çamurlarından gelen organik malzemenin oksitlenmesinden önce ve sonra farklı tane boyutu sınıflarına göre altın dağılımı	36
Tablo 3.2 Düşük kaliteli tezgah hurdasının ön-nitrik asit çözümlendirmeli ve çözümlendirmesiz kral suyu çözeltilerinden altının çöktürme sonucu geri kazanımı	39
Tablo 4.1 Beyaz, kırmızı, yeşil altın alaşımların ağırlıkça yüzde bileşim aralıkları	43
Tablo 5.1 Beyaz, kırmızı, yeşil altın alaşımların ağırlıkça yüzde bileşimleri	57
Tablo 5.2 Kullanılan yeni alaşımların bileşimi.....	64
Tablo 5.3 Elek analizi sonucu tane boyut dağılımı ve altın içeriği.....	82

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1	: İnce altın levhanın çeşitli oksidan çözeltiler içinde ki çözünme hızı8
Şekil 2.2	: Küpelyasyon işleminin kademeleri17
Şekil 2.3	: Klorlama zamanının bir fonksiyonu olarak empürite konsantrasyonundaki azalma20
Şekil 2.4	: Wohlwill hücresinin şematik gösterimi21
Şekil 2.5	: Fizzer Hücresinin Şematik gösterimi22
Şekil 2.6	: Direkt oksitleyici rafinasyon işleminin şematik olarak gösterimi24
Şekil 2.7	: Oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri.....24
Şekil 2.8	: Merdivenaltı işletmelerde uygulanan ve altın rafinasyon ve atölye atıklarından altın geri kazanımının genelleştirilmiş akış şeması ve oluşan atıklar27
Şekil 4.1	: Ramat geri kazanım ve rafinasyon prosesinin akım şeması.....46
Şekil 4.2	: Laboratuar ölçekli liç sistemi47
Şekil 4.3	: Laboratuar ölçekli çöktürme deney sistemi48
Şekil 4.4	: Tam çevrimli sistem.....50
Şekil 4.5	: Ramatın yakılması51
Şekil 4.6	: 3 eksenli hareket edebilen toz karıştırma cihazı52
Şekil 5.1	: Farklı metalleri içeren kral suyu çözeltilerinin renk farklılıkları54
Şekil 5.2	: Kral suyundaki HCl miktarının altının çözünme davranışına etkisi.....55
Şekil 5.3	: Azami miktarda HCl bulunan kral suyundaki HNO ₃ miktarının altının çözünme davranışına etkisi56
Şekil 5.4	: Azami miktarda HCl bulunan kral suyunda, beyaz altın alaşımının sıcaklığa bağlı olarak çözünme verimi değişimi57
Şekil 5.5	: Azami miktarda HCl'in bulunduğu kral suyunda kırmızı altın alaşımının sıcaklığa bağlı olarak çözünme verimi58
Şekil 5.6	: Azami miktarda HCl'in bulunduğu kral suyunda yeşil altın alaşımının sıcaklığa bağlı olarak çözünme verimi59
Şekil 5.7	: Üç alaşımın sıcaklığa bağlı olarak altın çözünme verimlerinin karşılaştırılması60
Şekil 5.8	: Azami miktarda HCl kullanımında beyaz altın alaşımının süreye bağlı olarak çözünme davranışı61
Şekil 5.9	: Azami miktarda HCl'in bulunduğu kral suyunda kırmızı altın alaşımının süreye bağlı olarak çözünme verimi grafiği.....61
Şekil 5.10	: Azami miktarda HCl'in bulunduğu kral suyunda yeşil altın alaşımının süreye bağlı olarak çözünme verimi grafiği.....62
Şekil 5.11	: Üç alaşımın zamana bağlı olarak altın çözünme verimlerinin değişimi63
Şekil 5.12	: 80 °C sıcaklık ve 4,5 ml HNO ₃ miktarında, saf altın kullanılarak

	yapılan çözümlendirme deneylerinde HCl/HNO ₃ oranlarına göre çözeltiliye geçen altın miktarında ki değişim.....	65
Şekil 5.13	: 80 °C sıcaklık ve 3 ml HNO ₃ miktarında, saf altın kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde, HCl/HNO ₃ oranlarına göre çözeltiliye geçen altın miktarında ki değişim	66
Şekil 5.14	: 80 °C sıcaklık ve 4,5 ml HNO ₃ miktarında, altın alaşımları kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde, HCl/HNO ₃ oranlarına göre çözeltiliye geçen altın miktarında ki değişim.....	67
Şekil 5.15	: 80 °C sıcaklık ve 3 ml HNO ₃ miktarında, altın alaşımları kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde, HCl/HNO ₃ oranlarına göre çözeltiliye geçen altın miktarında ki değişim.....	68
Şekil 5.16	: Stokiyometrik miktarının 16 katı miktarında sodyum bisülfid ilavesinde çökelen altın	70
Şekil 5.17	: 5, 10, 15 dakika ve 24 saat sonunda çökme işleminin olduğu çözeltili ...	71
Şekil 5.18	: Sodyum bisülfid ilavesi ile saf altın çözümlendirilmesi ile hazırlanan kral suyunda Au miktarının değişimi	72
Şekil 5.19	: Çökeltmenin % 100 verimle tamamlandığı çözeltilide fazla klorik asidin(1,75 ml ve 5,25 ml fazla klorik asit miktarlarında) çözeltilideki Au miktarına etkisi	74
Şekil 5.20	: Farklı hacimlerde fazla HCl kullanılması durumunda kral suyundaki renk değişiminin gözlemlenmesi.....	75
Şekil 5.21	: Çökeltmenin % 100 verimle tamamlandığı çözeltilide fazla nitrik asidin (0,75-1-1,125-1,2-1,275-1,3-1,35 ml fazla nitrik asit ilavelerinde) çözeltilideki Au miktarına etkisi	75
Şekil 5.22	: Değişen bisülfid miktarlarına göre altın kahvesini oluşturan tanelere ait SEM mikrografları.....	76
Şekil 5.23	: Alaşım ile çözümlendirme sonunda elde edilen çözeltiliden bisülfid ile çöktürme sonrasında oluşan katı altın telvesi görünümü.....	77
Şekil 5.24	: Sodyum bisülfid ilavesi ile beyaz altın alaşımının çözümlendirilmesi ile hazırlanan kral suyunda Au miktarının değişimi	78
Şekil 5.25	: Kırmızı alaşımın çözümlendirildiği kral suyu çözeltilisinde kimyasal çöktürme sırasında çözeltilideki altın miktarının zamana bağlı olarak değişimi.....	80
Şekil 5.26	: Manyetik ayırma ve gözle kontrol sonucu elde edilen parçalar.....	81
Şekil 5.27	: Manyetik ayırma sonucu mıknatıs görüntüsü	82
Şekil 5.28	: Döküm sonrasında elde edilen curuf görüntüleri	83

İKİNCİL ALTIN KAYNAKLARINDAN ALTIN GERİ KAZANIM VE RAFİNASYON PROSESİNİN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Altın eski çağlardan beri insan oğlu için güç ve zerafet simgesi sayılmış ve bu yüzden de çok yüksek miktarlarda kullanılmıştır. Bu yüksek talebin karşılanabilmesi için çok büyük miktarlarda üretim yapılmakta ve üretim sırasında çeşitli oranlarda altın içeren atıklar oluşmaktadır.

Bu çalışmanın amacı; ülkemizde altın geri kazanımı sırasında çevresel faktörler hiçe sayılarak ve ilkel metotlar kullanılarak, altın kaybı pahasına uygulanan yöntemlere alternatif bir proses geliştirmek ve optimizasyonunu sağlamaktır. Çalışmada karmaşık yapısı dolayısıyla geri kazanım işleminin zor olduğu cila ramatından altının tekrar elde edilmesi amaçlanmaktadır.

Yapılan deneysel çalışmalar neticesinde; altının kral suyu ortamında çözümlendirilmesi için, 60-100 °C sıcaklık aralığında saf altın ve beyaz, kırmızı ve yeşil altın alaşımları ile çalışılmış ve uygun klorik ve nitrik asit oranları belirlenmiştir. Çalışılan asit miktarlarına göre çözümlendirme süresi 2-2,5 saat aralığında değişmektedir. Kral suyunu oluşturan asit miktarları ve oranları belirlendikten sonra sodyum bisülfid kullanılarak çöktürme deneyleri yapılmıştır. Optimum bisülfid miktarında, çözümlendirmede fazla klorik ve nitrik asit kullanımının çökme verimine etkisi incelenmiştir. Elde edilen bu veriler daha sonra yarı endüstriyel bir sistemde denenerek proses şartlarının üretime uyarlanması sağlanmıştır.

Ramatın atık olarak kompleks bir yapıda olması altın içeriğinin belirlenebilmesi için uygun numune alınmasını imkansız hale getirmektedir. Bu sorunu giderebilmek ve analiz yapılmaya uygun numune almayı sağlayabilmek amacıyla ramat külüne ön işlemler uygulanmış ve kül homojen hale getirilmiş, numune alma bu işlemleren sonra gerçekleştirilmiştir. Sürekli çalışan bir sistemin dizaynı ve bütün deneysel çalışmalar neticesinde elde edilen veriler ile altın için uygun bir geri kazanım prosesi oluşturulmuştur.

OPTIMIZATION OF RECYCLING AND REFINING PROCESS FROM SECONDARY GOLD SOURCES

SUMMARY

Gold has been utilized as the symbol of power and elegance; therefore, it has been used at enormous amount in jewellery since ancient times. In order to be able to satisfy this continuously high demand, large amount of jewel has been produced and during the production process, wastes containing different ratios of gold are formed. The aim of this study is to develop and optimize an alternate process to the primitive methods in which the environmental factors are disregarded and extreme gold losses are not taken into account.

As the result of the experiments, the convenient acid ratios were identified with a view to form the aqua regia to dissolve the pure gold and white, red and green gold alloys in the interval of 80-100 °C. According to the acids amounts that were tried in the experimental studies indicate the dissolution period between 2 and 2,5 hours. Chemically precipitation stage followed the aqua regia dissolution after determining the optimum acid ratio. Later on, the effects of the excess amounts of hydrogen chloride and hydrogen nitride on the precipitation stage are studied. The adaptation of the process conditions to industrial production was provided by studying the data obtained in a semi-industrial system.

Polishing powders has complex structure as a waste that makes sampling to obtain the included gold amount and this complexity makes analyzing impossible. In order to eliminate this problem and to provide sampling convenient to be able to analyse, pre-treatment was applied to the polishing powder's ash to homogenize, and sampling was performed after all this procedure. As the result of the designing a continuous operating system and the data gained from the experimental studies, a recycling process was generated.

1. GİRİŞ

Soy metal işleyen fabrikaların ve kuyumcu atölyelerinin çalışmaları esnasında çeşitli kademelerde farklı özelliklerde altın içeren atıklar (yolluklar, besleyiciler, döküm çapakları, askı telleri, kesim ve pres artıkları gibi) oluşur. Yüksek miktarda altın içeren bu hurdalardan altın geri kazanımından çok daha önemlisi üretim aşamalarında oluşan düşük miktarda altın içeren atıklarda bulunan (lavabo suları, atölye çöpleri, havalandırma tozları, cila ramatları, mekanik işlem tozları vb) altının geri kazanılmasıdır.

Bu tez çalışmasının amacı, geri dönüşüm teknolojisinde, bilimsel yöntemlerin uygulanması ile doğaya ve insan yaşamına saygıyı ön planda tutarak, modern çevre koruma teknoloji ve prensiplerini, günün teknolojik ve bilimsel olanaklarını da kullanarak, cila ramatından altın geri kazanımı ve rafinasyonu prosesini geliştirmek ve uygulanan geleneksel yöntemleri standardize etmektir.

Ülkemizde halihazırda merdivenaltı işletmelerde maksimum % 99.5 verimle kimyasal madde sarfiyatı hariç 4 g/kg Au civarında bir bedelle altın içeriğini kazanabilmektedir. Kazanım verimi uygulanan tekniklerin ilkelliği nedeniyle hem felaket seviyesinde çevre kirliliğine neden olmakta hem de altın kazanım verimi bazen % 96 seviyelerine kadar düşmektedir.

DeneySEL çalışmalar sırasında izlenilmiş olan yol; altın geri kazanım yöntemlerinin standardizasyonu ve de optimizasyonunu içermektedir. Tez kapsamında öncelikle cila ramatındaki organiklerden kurtulmak amacı ile yakma işlemi yapılmış,. yakma işleminin devamı olarak gelen yöntemlerdeki (kralsuyu ile liç ve bisülfid ile kimyasal çöktürme) liç süresi, sıcaklığı, çöktürme süresi gibi parameterelerinin optimizasyonu ve standardizasyonu yapılmıştır. Yakma işlemi ile elde edilen ramat külüne analiz yapıp içerdiği altın miktarını doğru bir şekilde öğrenebilmek için ön işlemler uygulanmıştır. Son olarak elde edilen veriler hazırlanmış olan yarı plot sistem üzerinde denenerek uygulanan prosesinin endüstriyel olarak uygulanabilirliği görülmüştür.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1. Altının Tarihçesi

İnsanoğlunun madenleri keşfetmesi 10-12 bin yıl öncesine dayanmaktadır. Bu süreç içerisinde altın, insanoğlunun metal olarak tanıdığı ilk element olmuştur. Altınla olan tanışıklığın bu kadar eskiye dayanması, insanın ona karşı olan tutkusunda ve hevesinde azalmaya hiç ama hiç yol açmamıştır. Altın, yumuşaklığı, herhangi bir zor işlem gerektirmeden kolay şekil alabilmesi, hemen hemen hiç kaybolmayan parlak sarı rengi nedeniyle insanların ilgisini her dönem çekmeyi başarmıştır. 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, tanrısallık iktidarın yerini siyasal iktidara bırakmasıyla, fendi değiştirmiş ve kralların madeni olmuştur. Doğada oldukça saf halde bulunan altının neolitik ve kalkolitik dönemlerde önemi artmış, madencilik teknikleriyle toprak altından çıkarılmak yerine genellikle daha kolay bir şekilde toprak yüzeyinden elde edilmiştir. Alüvyon içindeki bu doğal altın % 90-99 altın ve % 1-10 gümüş içerir. Anadolu Medeniyetleri Müzesi'nde sergilenen buluntular M.Ö. 6000'li yıllarda Cilalı Taş Devri insanının altın, bakır ve demir gibi madenlerle ilgilendiğini gösterir.

Kimyanın en ilkel şekli sayılan simya, altın elde edebilme tutkusuyla doğmuş ve gelişmiştir. Temel hedeflerinden biri, doğada bol miktarda bulunan bakırı ya da kurşunu, özellikle altına veya gümüşe döndürebilen filozof taşına erişmek olan simyacılar, M.Ö. 3. yüzyıldan beri bıraktıkları yazılı kaynaklarda rastlamak olasıdır. Hatta ünlü Kleopatra bile onca devlet işini bir kenara bırakmış, zamanını altın yapmaya çalışmakla geçirmiş ve bu konuda Chrysepora adlı bir de kitap yazmıştır.

Mısır M.Ö 1500'lerde tam bir altın şehri idi ve M.Ö 1300'lerde altının üretimi için ilk resmi tesis kurulduğu zaman altın üretiminde büyük bir patlama yaşandı. Altına ulaşmak uğruna gösterilen bunca çabaların sonucunda bir çok yeni alaşım ortaya çıkmıştır. Bunlardan bir tanesi de bakırı 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 [1].

Lidya'luların M.Ö 600 yılında ilk altın sikkeyi basmasından sonra, para basımı Pers, Makedonya krallıklarında, daha sonra Roma İmparatorluğunda ve bir çok toplumda yaygınlaşmıştır [2,3].

2.2. Altının Doğada Bulunuşu

Altın tabiatta çok dağılmış olarak bulunur ve yer kabuğunun çok cüzi bir kısmını teşkil eder. Altın, doğada genel olarak serbest halde nabit olarak veya elektrik halinde bulunur. Altının yeryüzünde bulunma miktarı çok düşüktür ve yaklaşık olarak 0,005 ppm kadardır. Yeterli miktarlarda bulunduğu yerlerde yaklaşık olarak yılda 1000 ton kadar altın elde edilir. Deniz suyunda, elde edilmesine olanak vermeyecek seyreltiklikte bulunur ve konsantrasyonlar yerine göre 0,008-4 mg/m³. 2000 m³ deniz suyundan, (yaklaşık 2200 ton), iyi bir ekstraksiyonla elde edilecek altın miktarı ancak 1 gram kadardır. Denizde altın, daha ziyade deniz diplerindeki çamurlarda ve planktonlarda adsorplanmış olarak bulunur [4].

Altın her ne kadar bir çok kayaç formasyonunda küçük miktarlarda dağılmış durumda bulunursa da ekonomik miktardaki altın, genel olarak kuvars damarlarından ve doğal atmosferik olaylar sonucu bu damarlardan türemiş yataklardan, plaser yataklardan ve çıplak kalmış formasyonlardan elde edilir. Altın, değişmez bir kaide olarak, küçük miktarlardaki gümüş ile alaşım halinde ve ekseriyetle demirli pirit, kalkopirit , galen, stibnit ve arsenopirit gibi sülfürlerle birleşik olarak bulunur [5].

2.3. Türkiye’de Altın Sektörü

Madencilikle yakından ilgilenen ve altının ihtişamını ve değerini keşfeden en eski büyük Türk devletleri zengin demir, altın ve bakır madenlerini ellerinde tutarak altını hem güç sembolü olarak kullanmışlar hem de inanılmaz güzellikte sanat eserleri meydana getirmişlerdir. Osmanlılar da altın takı üretiminin ivmelenmesi ise Fatih Sultan Mehmet’in 1453 yılında İstanbul’u fetih etmesi ve kente Ermenistan’dan Ermenileri yerleşirmesi ile başlamıştır. Altın takı üretimi İstanbul’da 1467 yılında dünyanın ilk kapalı alış veriş merkezi olarak kurulan Kapalıçarşı etrafında yoğunlaşmıştır ve günümüzde halen kuyumculuk sektörünün merkezi olma özelliğini sürdürmektedir. Kanuni zamanı, Türk kuyumculuğunun gelişmesi açısından çok önemli bir dönemdir. Dünyada ilk kuyumculuk kanunlarının yapması ve ilk kuyumculuk fuarının düzenlenmesi yine Kanuni zamanında olmuştur. Türkler, gelenek ve görenekleriyle altın kültürünü nesilden nesile aktarmışlar ve hala devam eden altın tutkusunu korumuşlardır.

Türkiye Cumhuriyeti’nin kuruluşundan 1980’li yıllara kadar daha çok tasarruf aracı olarak kullanılan altın bu dönem içinde serbest altın ticaretinin olmamasından dolayı gayri resmi yollardan karşılanmaya çalışılmıştır. 1980 yılından sonra altın sektörünün liberalleşmesi yönünde alınan kararlar ile ülkede küçük atölyeler fabrikalaşmaya, kaliteyi arttırmaya ve ihracata başlamıştır. Bu dönem içinde meydana gelen en büyük gelişme ise İstanbul Altın Borsası’nın kurulması olmuştur. Bugün yine Osmanlı zamanında olduğu gibi Ortadoğu ve Balkanlarda bir Türk altın takı ticareti hakimiyeti mevcuttur. Özellikle bu bölgelere bavul ticareti yoluyla satışlar yapılmaktadır.

Dünya altın talebinde ilk beş içerisinde yer alan ülkemizde kuyumculuk sektörü Kapalıçarşı merkezli olmak üzere sektörde olan devamlı gelişme ve büyüme sonucu çeşitli bölgelere yayılmaktadır.

Altın sektöründe, 6500 kuyumcu atölyesi, 20 büyük mücevher üretim kompleksi, 100 toptan mücevher satış mağazası, 30 binin üzerinde kuyumcu dükkanı bulunmakta ve 260 bin aktif çalışan bu sektöre emek vermektedir. Sektörde işletmelerin gittikçe büyümesi ve ihracata yönelik üretimin artması ile el emeği ağırlıklı üretimden,

teknoloji ağırlıklı üretime doğru bir yönelim söz konusudur. Bu sebepten sektörde el emeği ile çalışanların sayısında bir azalma görülmektedir.

1990'lı yıllarda bu sektörde bir ihracat patlaması yaşanmış ve buna bağlı olarak sektörün gelişimi ivme kazanmıştır. Bunun sonucunda ise kapasiteyi arttırmak amacıyla teknolojik yeniliğe gidilmiş, diğer yandan yurt içi ve yurt dışı pazarlarda söz sahibi olabilmek için takı dizaynına önem verilerek, bu alanda eğitim kurumları açılmıştır.

Diğer yandan ülkemize batı ülkelerinden gelen turistlerin ve genç nesilin aksesuar tercihi doğrultusunda mücevher sektöründe imalatta 22 ayar altın kullanımı yerine 14 ve 18 ayar altın kullanıma ağırlık kazanmaktadır.

Türkiye, günümüzde kuyumculuk sektöründe dünyada büyük söz sahibi olmuştur. İtalya'nın ardından dünyada ürettiği altın takıyı ihraç eden ülkeler arasında ikinci sırada yer almaktadır. 90'lı yılların başında 70 tonu geçemeyen altın takı üretimi 2003 senesinde 155,8 tonu bulmuştur. Yine 2003 senesinde dünyada işlenen altınların %12,9'u Türkiye'de işlenmiştir. Bu oran dünya lideri olan İtalya için %12,9 dur [6,7].

2.4. Altının Genel Özellikleri

Altın, yumuşaklığı, herhangi bir zor işlem gerektirmeden kolay şekil alabilmesi, hemen hemen hiç kaybolmayan parlak sarı rengi nedeniyle insanların ilgisini her dönem çekmeyi başarmış soy bir metaldir ve grubun göstermesi gereken özellikleri gösterir. Metalik altın, sarı parlak renkte ağır bir metaldir. 1 B grubu soy metallere olan bu ağır metalin özellikleri arasında, korozyon direnci, sülfürlenmeye ve oksitlenmeye karşı direnç, iyonlaşma serbestisi, diğer metallerle kolay alaşım yapabilme, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği sayılabilir. Altın aynı zamanda doğada elementer halde tek başına bulunma özelliğinden dolayı da diğer metaller arasında farklı bir yere sahiptir [1].

2.5. Altının Fiziksel Özellikleri

Saf altın çok yumuşak, levha haline gelme kabiliyeti en yüksek olan metaldir. 0,1 µm inceliğinde altın yaprakları elde etmek mümkündür. Tel haline gelme kabiliyeti de ayrıca oldukça yüksektir. 1 g altınla 2,5 km uzunluğunda bir tel yapılabilir [4]. Altın, yumuşaklığından ötürü çok yüksek parlatılabilirliğe sahiptir ve parlak rengi içerdiği alaşım elementlerinin miktarına bağlı olarak az veya çok değiştirilebilir. Çok ince folyolar içlerinden geçen ışık vasıtası ile mavi-yeşil renk gösterir. Altının genel fiziksel özellikleri tablo 2.1’ de gösterilmiştir [8].

Saf halde yumuşaklığı yüzünden kullanılamayan altın, bakır ile (kırmızı altın), gümüş ile (yeşil altın) ve birçok elementle alaşım halinde kullanılır [4].

Altının tıp alanında kullanılan en önemli olan izotopu ^{195}Au ’dır. ϵ ve γ ışınları yayar ve yarılanma ömrü 183 gündür. Altının elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}] 4f^1 5d^{10} 6s^1$ şeklindedir. Altının doğada bulunduğu şekilde kristalin bir görüntüsü yoktur. Kübik, oktahedral ve dodekahedral görülebilen yüzeyler üzerinde ipliğimsi, yaprağimsi ve küresel şekiller sergilerler [1].

Tablo 2.1: Altının fiziksel özellikleri [8]

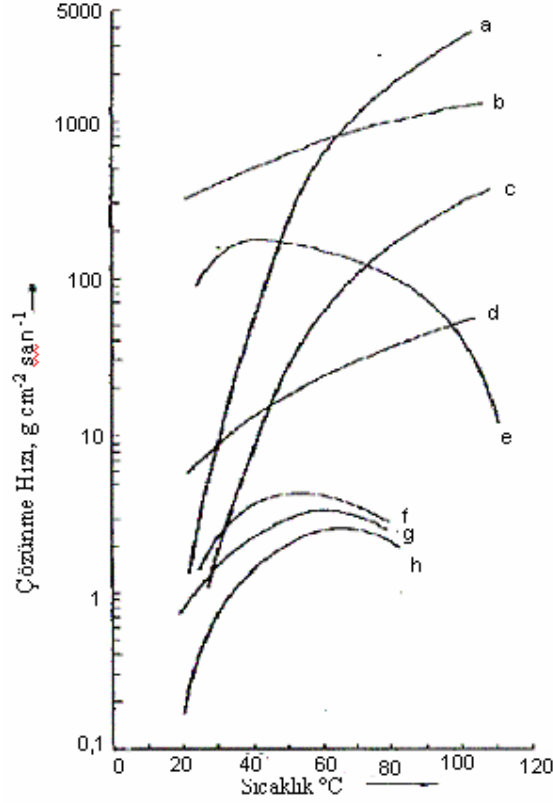
Özellik	Birim	Değer
Atom Numarası		79
Atomik Ağırlık	[g]	196,9665
Ergime Sıcaklığı	[°C]	1064,43
Kaynama Sıcaklığı	[°C]	2808
Atomik Yarıçap	[nm]	0,1422
Kristal Yapısı		YMK
Latis Sabiti	[nm]	0,407
Atomlar Arası Mesafe	[nm]	0,2878
Yoğunluk, 273 °K	[g/cm ³]	19,32
Sertlik, Brinell (10/500/90)	[kgf/mm ²]	25
Elastisite Modülü, 293 °K		$7,747 \times 10^4$
Poisson Oranı		0,42
Uzama	[%]	39-45
Sıkıştırılabilirlik, 300	[Pa ⁻¹]	$6,01 \times 10^{-12}$
Füzyon Isısı	[J/mol]	$1,268 \times 10^4$
Buharlaşma Isısı, 289 °K	[J/mol]	$3,653 \times 10^5$
Buhar Basıncı	1000 °K	$5,5 \times 10^{-8}$
	1500 °K	$8,5 \times 10^{-2}$
	2500 °K	$4,9 \times 10^3$
	3000 °K	$7,1 \times 10^5$

298 °K'de Spesifik Isı	[J/(g. °K)]	0,1288
Termal İletkenlik, 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

2.6. Altının Kimyasal Özellikleri

Altın normal koşullar altında, suyla, kuru ve nemli hava ile, ozon ile, azotla, hidrojenle, florla, iyotla, kükürtle, hidrojen sülfürle ve yüksek sıcaklıklarda olması durumunda dahi oksijen ile reaksiyon vermez.

Sülfürik asit, hidroflorik asit, fosforik asit, çok yüksek konsantrasyonlar hariç halojeniz nitrik asit ve pratikte tüm organik asitlerin seyreltik ya da derişik çözeltileri kaynama sıcaklığında olsalar dahi altına etki etmezler. Hidrohalojenik asit, nitrik asit, hidrojen peroksit ve kromik asit, serbest halojen gibi bir oksidan ile birleştirildiği takdirde elde edilen çözelti içinde altın çözünür. Ayrıca altın, su ve halojen karışımlarında ve selenik asitte de çözünebilir. Şekil 2.1'de çeşitli endüstriyel çözeltiler içindeki altının çözünürlük hızları belirtilmiştir.



Şekil 2.1: İnce altın levhannın çeşitli oksidan çözeltiler içinde ki çözünme hızı: a)Kral suyu, 6 mol/L; b) HCl, 6 mol/L + Br₂, 0,2 mol/L; c) NaCN, 0,45 mol/L + 4-nitrobenzoik asit, 0,1 mol/L + NaOH, 0,2 mol/L; d) HCl, 6 mol/L + Cl₂ (doymuş); e) HCl, 6 mol/L + H₂O₂, 0,22 mol/L; f) NaCN, 1 mol/L + hava; g) NaCN, 0,45 mol/L + NaOH, 0,2 mol/L + hava; h) NaCN, 0,006 mol/L + Ca(OH)₂, 0,04 mol/L + hava [1]

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

redüklenmesinde kullanılabilir. Buna benzer bir sonuç, aktif karbon kullanımında da görülmektedir. Altının çeşitli yükseltgenme kademeleri için potansiyel değerleri ;

Au / Au ³⁺	1,498 V
Au / Au ⁺	1,68 V
Au ⁺ / Au ³⁺	1,29V

şeklindedir.

Altın, birçok metal ile alaşım oluşturabilir. Altın ile gümüş klasik metalurjik proseslerde aynı yolu izlerken alaşımların oluşmasında çinko, kurşun ve bakır altın için toplayıcı ajan gibi davranır. Çünkü altın sırası ile çinko, kurşun ve bakıra karşı çok büyük afinite gösterir. Bu yüzden çinko, Parkes prosesinde ergimiş kurşunun içinden altının geri kazanılmasında kullanılır. Altının kurşun, tellür, selenyum, antimon ve bizmuta olan afiniteleri de yüksektir, ancak bu elementler mekanik proseslerde sıkıntı yaratmaktadır [1].

2.7. Altın İçeren Birincil ve İkincil Kaynaklar

Altın kaynaklarını birincil ve ikincil kaynaklar olarak iki gruba ayrılabilir.

2.7.1. 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 [9].

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 kapanımlar

halinde bulunduğundan, doğrudan siyanürleştirmeye uygun değildir. Bu yüzden bu tür cevherlerden alının bir ön işlemle (oksidasyon) serbest hale getirilmesi gerekmektedir. Uygulanan ön işlem prosesleri ile refraker yapıdaki altının siyanür ile kolaylıkla kompleks yapabilir hale getirilmesi ve metal kazanma verimlerini düşüren bileşiklerin uzaklaştırılması sağlanmaktadır.

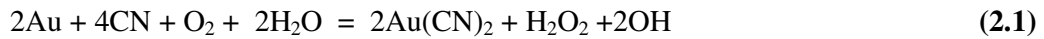
2.7.1.1. Siyanürasyon ile Altın Üretimi

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

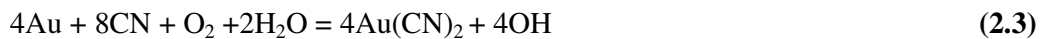
Günümüzde en yaygın teknoloji olarak kullanılan siyanür liçinde, boyutu küçültülmüş cevher, pH=11 civarında ve oksijenli ortamda, siyanürlü çözelti (NaCN) ile işleme tutularak, altın çözümlendirilmektedir. Cevher, karıştırılmalı tank liçi veya yığın liçi yöntemi ile siyanürasyona tabi tutulmakta, liç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

Siyanürasyon prosesinde reaksiyonun ilk tanımlanması Elsner tarafından yapılmıştır. Alkali siyanür çözümlenmesinde 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.

Siyanürasyon yöntemi dışında direkt altın üretim yöntemleride kullanılmaktadır.

2.7.1.2. 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 konsantrasyonlarına 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 (FeS₂ ve FeAsS) 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 konsantrasyonlarında gözlenmiştir. Bu proses arsenik konsantrasyonlarına daha az uygundur.

2.7.1.3. Karbon İle Çözündürme (CIP)

Bu proses karbonlu cevherlere uygulanır. Altın cevherlerinde bulunan karbon, liç çözeltilerinden altın siyanür komplekslerini (AuCN₂) 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 tercihli olarak absorbe olur.

Afit 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 sonra altın ve gümüşün kazanılması ise, ya elektrolitik yolla ya da çinko tozu çöktürmesi gerçekleşir. Günümüzde elektrolitik kazanım daha çok tercih edilmektedir.

2.7.1.4. Özel Reaktif İlavesiyle Liç

1960'ların sonuna doğru, USBM refrakter altın cevherlerinden altın üretiminde malonitrilin'in ($C_2H_3N_2$) sodyum siyanürden daha etkili olduğunu bulmuştur. 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 [10].

2.7.2. İkincil Kaynaklar

Altının kuyumculuk sektöründen elektronik ve iletişim sektörüne, havacılıktan dişçiliğe, 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 yapıp, renk, ayar ve kullanılan ön alışıma göre ayarlandıktan sonra döküm için şarja ilave edilebilir. Bunların dışında kullanılmış ziynet 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 iletkenli 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 yarı iletkenlerin kaplanmasında altın kullanıldığı gibi bilgisayarlarda yarı 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 bir çok 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 [11-14].

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 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, curuf 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 perdelama tekerlekleri üzerinde elle cilalama işlemleri, testere talaşları ve asılı toz partikülleri oluşturur. Bu talaş ve asılı toz partikülleri tezgahlara 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 tezgahların, motorlu öğütme, cilalama ve perdelama tekerleklerinin 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. bir çok 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. Tablo 2.2'de çeşitli atıklar içinde ki altın oranı gösterilmiştir.

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 [15,16].

Tablo 2.2: Çeşitli atıklar içinde altın oranının değişimi [14-16]

Malzemeler	Altın Yüzdesi (% ağırlık)
Eski takılar	% 39-73
Dişçilikten gelen altınlı hurdalar	Yaklaşık olarak % 66
Kuyumcu tezgah hurdaları	% 19-52
Lavabo çamurları	Yaklaşık olarak % 6-8

Hahlar ve ahşap yer kaplamaları	% 0,1-9
Eski ergitme potaları	% 0,8-5
Cila ve yer ramatı	% 0,5-5
Saat kayışları ve çeşitli altın kaplı hurdalar	% 0,25-5
Gözlük çerçeveleri	% 2,4
Zımpara kağıdı, yer çöpleri, fırçalar ve diğer atölye çöpleri	% 0,1-4
Seçilmiş elektronik metalleri, iğneler, bağlayıcılar v.b.	% 1
Elektronik panolar, v.b.	% 0,007-0,03

2.8. İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanımında (Rafinasyon) Kullanılan Yöntemler

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. Rafinasyonda kullanılan teknikler şunlardır:

1. Küpelasyon (Kal)
2. Çeyrekleme
3. Miller prosesi
4. Wohlwill elektrolitik işlemi
5. Fizzer hücre işlemi
6. Solvent ekstraksiyon
7. Direkt oksitleyici rafinasyon
8. Kral suyu işlemi

2.8.1. Küpelasyon

Küpelasyon 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 metallerden ayrılamadığı için gerçek bir rafinasyon yöntemi sayılmaz.

Küpelasyon, cevher ve alaşımın ergitilmesi ile başlar. Ergitme-redüksiyon esaslı bu aşamada birbiri içerisinde çözünürlüğü olmayan ve özgül ağırlık farkı ile birbirinden ayrılan altın, gümüş ve değerli metalleri içeren kurşun ve metalik halde olmayan elementleri içeren curuf olarak iki sıvı faz oluşur.

Soy metallerin yüksek sıcaklıklarda , metalik olmayan elementlere karşı düşük afinite ve eriyik kurşun ile alaşım oluşturmak için yüksek afinite göstermesi küpelasyonun etkili olarak çalışmasını sağlamaktadır. Rafinasyonu yapılacak malzeme cüruf yapıcılar, litarj ve redüktanlarla beraber potaya yerleştirilir. Bu aşamada fırın atmosferi redüktandır (reaksiyon 2.1)ve alaşımın içerdiği soy metaller kurşunun bünyesinde toplanır. İnce öğütülmüş litarjın, kurşun oksit, kullanılmasının sebebi disemine olmuş değerli metal partiküllerinin rafine edilecek malzemeden toplanabilmesidir. Litarjın C (odun kömürü) ile karıştırılması sonucu redüktan ortam sağlanır ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir:



Karışım redüktif ortamda ergitildikten sonra eriyik halde konik şekilli dökme demir kalıplara dökülür. Kurşun taneleri cüruftan ayrılır ve çekiçle dövülerek küp şekline getirilir. Elde edilen kurşun küpleri küpelerle yerleştirilir ve sonrasında 850-900 °C ye ısıtılan küpeler içinde boncuk şeklinde dore metal kalana kadar fırında bekletilir. . Küpelasyon öncesinde küpeller nemden arınmaları ve de olası organiklerle kirlenmiş olmaları ihtimaline karşı öncelikle fırında ısıtılmalıdır. Bu kademedede fırın atmosferi oksidan olarak ayarlanır ve soy metalleri bünyesinde toplamış olan kurşunun havanın oksijeni ile tekrardan oksitlenmesi sağlanır. Soy olmayan metaller ve kurşun, metal oksit formuna geçerek küpel tarafından emilir ve kurşun oksidin bir kısmı da buharlaşarak uzaklaşır. Pb bulyonu ergirken, aşağıdaki reaksiyona göre bazik metaller ve bakır kurşun oksit curufu içinde çözünerek dore metalden ayrılırlar.



Böylelikle değerli metaller altın, gümüş ve platin grubu metaller elde edilen bulyon içinde kalırlar (Şekil 2.2) [14,16,17,19].



(a)

(b)



(c)

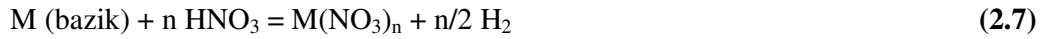
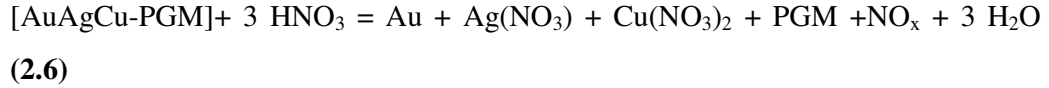
Şekil 2.2: Küpelyasyon işleminin kademeleri: a) Eriyik kurşunun dökme demir kalıplara dökümü, b) Kalıptaki cüruf ve metalin soğuma sonucu ayrılması, c) Kurşun bulyonlarının küpelerde ergitilerek dore metal eldesi [18]

Küpelyasyon işlemi sırasında kullanılan potalar (küpeller) kemik küllerinden üretilirler bunun dışında ise çimento ve manganoksit içerebilirler. Küpelerin oksitlenen kurşunu emebilecek kadar poroz yapılı olması istenir. Bu özellik ergimiş durumdaki fazların yüzey gerilimi ile de ilgilidir. PbO 'in yüzey gerilimi Pb 'un kinden fazla olduğu için PbO küpeli yüzeyini ıslatıp porlar tarafından absorplanırken yüzey gerilimi fazla olan Au , Ag ve Pb küpel yüzeyinde kalırlar [20].

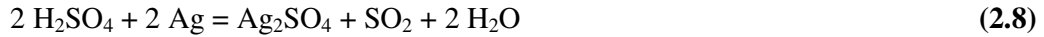
2.8.2. Çeyrekleme

Bu işlemde öncelikle hurda altın yeterli miktarda gümüş, bakır(bazen pirinç) veya nitrik asitte çözünebilen benzer metallerle ergitilerek altın içeriği %25 veya altına çekilir. Böylelikle altının diğer metallerin nitrik asitte çözünmesini engellenmesi önlenmiş olunur. Reaksiyonun hızlanması amacıyla yüzeyin maksimize edilmesini sağlamak için metal sıvı haldeyken suya dökülerek kürecikler haline getirilir.

Oksidasyon potansiyelleri hidrojenen daha pozitif olan yarı soy ve soy metaller, asitlerde çözünürken asit köklerini parçalayarak tuz çözeltileri oluştururlar. Nitrik asitte çözündürme sırasında serbest kalan azotmonoksit havada oksitlenerek kanserojen NO_x gazlarına en son olarakta NO₂ ye dönüşür. Oksidasyon potansiyelleri hidrojenen daha negatif olan bazik metaller ise asitlerle reaksiyona girmeleri sonucu H₂ çıkarırlar. Bazik ve soy metallerin nitrik asit ile verdiği;



reaksiyonları sonucunda kalan çamur nitrik asitte çözünmeyen altın, ve platin grubu metalleri (PGM) içerir. Nitrik asit içinde çözeltilinin süzülmesi ile ve çözünmeyen kısmın tekrar ergitilmesi sonucu % 99,5 saflıkta altın elde edilebilir. Çeyrekleme, bir ön rafinasyon işlemi olarak kullanılabilir. Böylelikle gümüş içeriği % 10 kadar düşürülürse daha sonra işleme kral suyu işlemi ile devam edilebilir. Alaşımında azami % 10 bakır ve az miktarda kurşun varsa nitrik asit yerine yabancı maddelerin çözülmesi için sülfürik asitte kullanılabilir. Sülfürik asit ile bazik ve asidik metallerin verdiği reaksiyonlar aşağıda verilmiştir:



CuSO₄ tuzu kaynayan sülfürik asit içerisinde çözünürken soğutma esnasında yeterli kristal suyu bağlayamadığından dolayı beyaz renkli susuz tuz olarak çöker [14,16,17,21,22].

2.8.3. Miller Prosesi

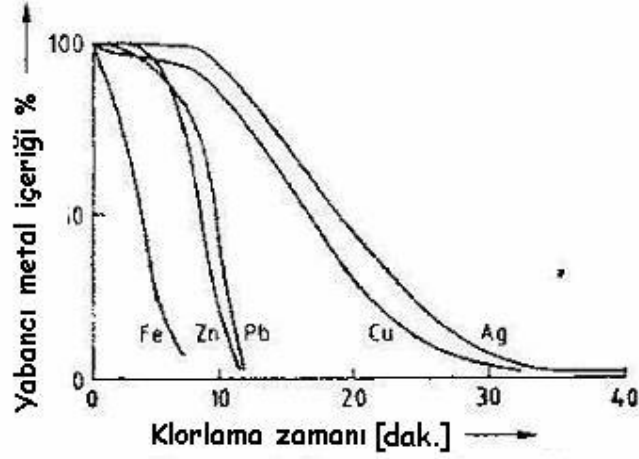
Bazik metallerin ve gümüşün klorür halinde cürufa alınarak veya uçucu klor bileşikleri şeklinde sistemden uzaklaştırılarak altının saflaştırıldığı bir yöntemdir. Altın klorürlerin 400 °C'nin üzerinde kararsız olması, gümüş ve bazik metallerin ise kararlı klorürler oluşturması bu yöntemin ana prensibidir. 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 2.3'de Rand Rafinerisinin' de zamana bağlı olarak ergimiş altın içindeki empürite miktarlarının değişimi gösterilmiştir.

Tablo 2.3: Klorürlerin kaynama. Sıcaklıkları [1][1]

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 gümüş te 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 [14,16,17,23].



Şekil 2.3: Klorlama zamanının bir fonksiyonu olarak empürite konsantrasyonundaki azalma [1]

2.8.4. Wohlwill Elektrolizi

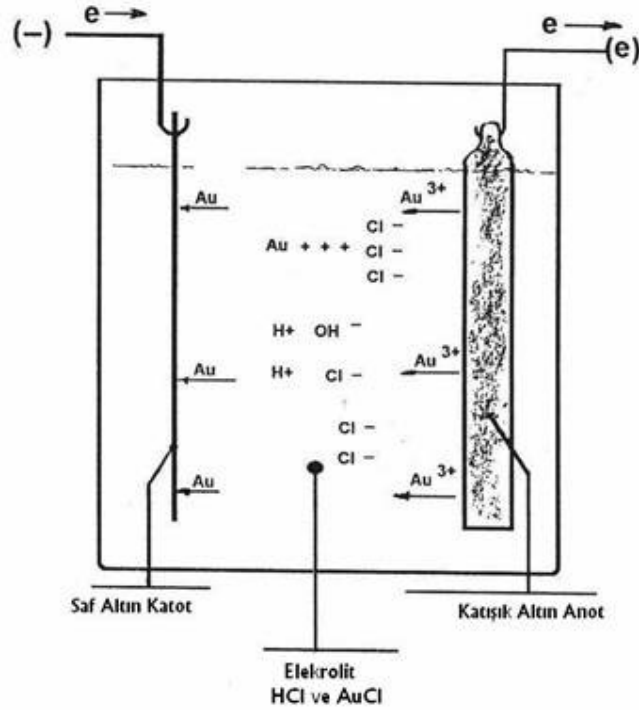
Wohlwill prosesinde çözelti 2 mol/l hidroklorik asit ve 2 mol/l tetrachloroaurik asitten oluşmaktadır. Çalışma sıcaklığının 65-75 °C olduğu yöntemde anot, saflaştırılmak istenen ham altın; katot ise 0,25 mm kalınlığında saf altın levhadır. Günümüzde ise katot olarak Ti kullanımı daha yaygındır. Tipik bir Wohlwill hücresinde 280 x 230 x 12 mm ölçülerinde ve 12 kg dört ya da beş anot bulunur. Maksimum hücre voltajı 1,5 V ve maksimum anodik akım yoğunluğu ise 1500 A/m²'dir. Anotta:



Gerçekleşirken katotta;



reaksiyonu gerçekleşmektedir. Hücredeki iyon hareketleri Şekil 2.4'te gösterilmiştir.



Şekil 2.4: Wohlwill hücresinin şematik gösterimi [24]

En az % 98.5 Au içeren alaşım anot, sıcak hidroklorik asitten oluşan elektrolit içerisinde çözünür ve % 99,99 saflıkta altın katotta toplanır. Cu, Pt ve Pd gibi metaller çözeltilde kalırken; Ag, çözünürlüğü çok düşük olan AgCl olarak çözeltilde çamur halinde uzaklaştırılır. Au^{+1} iyonlarının Au^{+3} 'e ve Au^{0} 'a disproporsiyonlaşmasından dolayı bu çamur içinde önemli miktarda Au bulunabilir.

Wohlwill işleminde anot yüzeyinde pasivasyona sebep olmaması için Ag miktarı çok düşük tutulmalıdır. Çözünebilir empüritelerin yüksek konsantrasyonlarda anotta bulunması teknik açıdan mümkünken temiz çözelti gerekliliğinden dolayı ekonomik açıdan mümkün değildir.

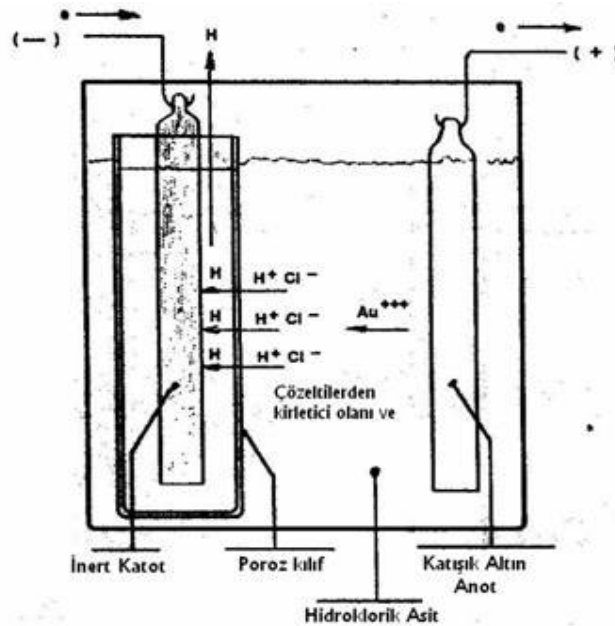
Maden cevherlerinden alınan Au'nun temel rafinasyonunda yoğun biçimde kullanılan bu işlem, elektrolit ve elektrotlara büyük oranda Au bağlandığından maliyet gerekçeleriyle küçük ölçekli ifraz için genellikle pek elverişli değildir. Normal Au-takı ramatı ve hurdasına rafinasyon uygulanacağına, önce Miller ya da çeyrekleme gibi ön işlemler gereklidir [14,16,17,23].

2.8.5. Fizzer Hücre İşlemi

Wohlwill hücresinde kirlenen çözeltinin yüksek saflıkta AuCl içeren çözeltiyle değişmesi gerekir. Bu klorür çözeltisi yine Wohlwill hücreesine benzeyen başka bir tür hücre olan ve Şekil 2.5'te şematik olarak gösterilen Fizzer hücresinde üretilebilir. Wohlwill hücrelerinden farklı olarak Fizzer hücresinde katot ve anot yarı-gözenekli seramik bir zar ile birbirinden ayrı tutulur. Bu membran sayesinde $[AuCl_4]^-$ anot bölgesinde tutulurken çözünemeyen metal klorürler dipte çamurda kalır. Yarı geçirgen membran hidrojenin migrasyonuna izin verir. Bu sebepten katotta:



reaksiyonu gerçekleşir. Anotta % 10'dan fazla gümüş bulunması pasivasyona sebep olur. Eğer doğru akım ile beraber alternatif akımda uygulanırsa AgCl kaldırılabilir ve anot içeriğinin % 20'sine kadar Ag tolere edilebilir. Klorür çözeltisinin NO gazı oluşmadan elde edilmesi Fizzer hücresinin önemli bir özelliğidir. Çözelti filtre edilip altın, kral suyu rafinasyonunda kullanılan metotlarla çöktürülür. Ayrıca gümüşte klorürden geri kazanılır. Gümüş klorürün çıkarılması için düzenli olarak anotun kazınması gerekir. Bu işlem küçük ve orta ölçekli üreticiler için uygundur.

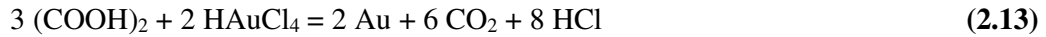


Şekil 2.5: Fizzer Hücresinin Şematik gösterimi [24]

1986 yılında patenti Shore'a ait olan bir değişiklik yapılarak, elektrolit olarak HCl yerine NaCl kullanılan tuz hücresi geliştirilmiştir. Bu hücrede metallerin çözünmesi Fizzer hücresindeki ile aynıdır sadece çözünme davranışı altın klorüre benzeyen sodyum kloroauratınki farklılık gösterir. Metal klorürleri oluşturan klorür iyonlarının kaynağı NaCl tuzudur [14,16,17,23].

2.8.6. Solvent Ekstraksiyon

Bazı kimyasal çözündürme 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 çözeltilin 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 çözeltiye sıyrılır. Sonuçta metal, kirlili ve seyreltik bir çözeltiden temiz ve derişik bir çözeltiye aktarılmış olunur. Altın, klorür çözeltilerinden ketonlar, alkollertribütilfosfat(TBP) ve aminler gibi çok sayıda organik ile ayrılabilir. Inco PGM rafinerisi 1971'den beri dibütilkarbitol (diethilen glikol dibütil eter) kullanmaktadır. Altının elde edilmesinden , çıkarılmasından sonra organik 1,5 M HCl ile işlenerek altınla beraber gelen metaller giderilir. Solvent temizleme işleminden sonra organik oksalik asit ile doğrudan redüksiyona tabi tutularak altın kazanılır.

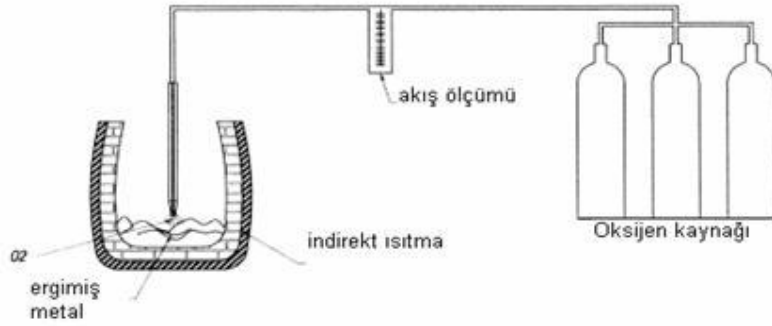


Solvent ekstraksiyon rafinasyonda yoğun olarak kullanılır, küçük ölçekte altının ramattan geri kazanımı için uygun değildir [23].

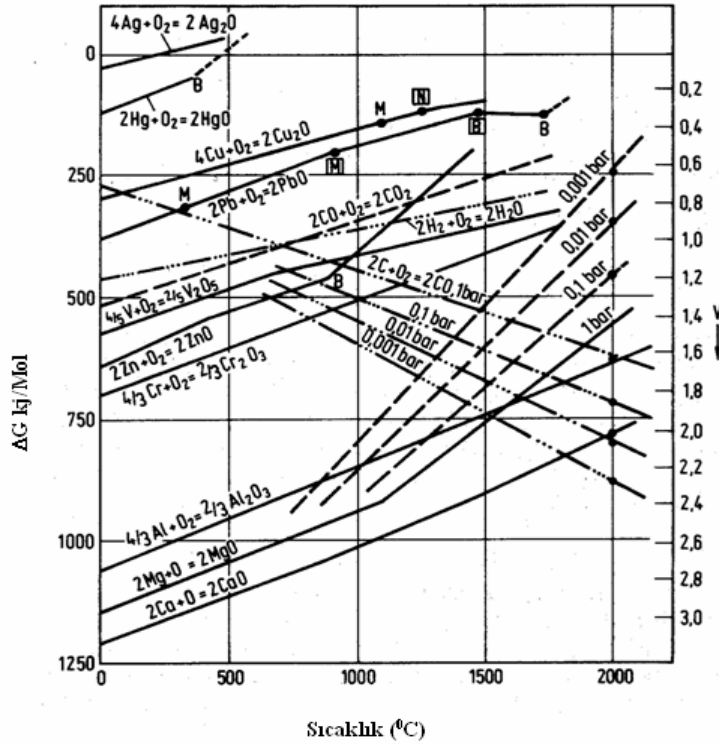
2.8.7. Selektif Oksidasyonla Rafinasyon Yöntemi

Bu metotta oksijen kontrollü olarak sıvı metal üzerine verilir ve selektif olarak altından daha bazik olan empüritelerin oksidasyonu sağlanır. Metallerin oksijene karşı olan afinitelerindeki farklılığın empüritelerin oksitlenmesine imkan vermesi Şekil 2.6'da şematik gösterimi yapılmış prosesin çalışma prensibini belirler. Herhangi bir empüritenin oksidasyon oranı empüritenin sistemde bulunan diğer bileşenlerle etkileşimine bağlı olarak belirlenir. Curuflaştırıcı ilavesi yapıldıktan

sonra malzeme 1100 °C sıcaklık üzerine ısıtılarak ergitme yapılır ve bazik karakterli bir cüruf oluşturup Elingam diyagramına (Şekil 2.7) 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 [25].



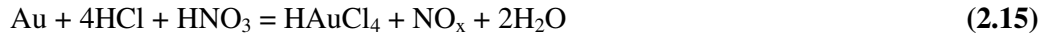
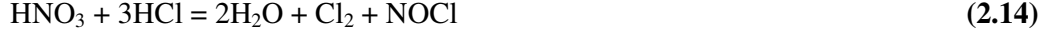
Şekil 2.6: Direkt oksitleyici rafinasyon işleminin şematik olarak gösterimi [26]



Şekil 2.7: Oksitlerin sıcaklığa bağlı standart serbest enerji dönüşümleri [26]

2.8.8. Kral Suyu Prosesi

Altının çözümlendirilmesi için bilinen en eski yöntem hacimce 3:1 oranında klorik ve nitrik asit karışımından oluşan kral suyu kullanımınıdır. Au elektro motor kuvvet serisine bakıldığında soy bir metal olarak gözükmemesine ve AuCl oluşturmak için elektronlarını vermeyecek olmasına rağmen kral suyu bu oksidasyonu aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirir :



Azot oksit oluşumunu ortadan kaldırmak için başka oksidanlar kullanılabilir. Bunların içinde en bilinenleri klor gazı ve hidrojen peroksittir. Bu iki oksidanın kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir :



Hidrojen peroksitin kullanılma sebebi, ilave edilebilme kolaylığıdır. Ancak yüksek sıcaklık ya da çözünmüş bazik metallerin etkisiyle peroksidin ayrışması sebebiyle stokiyometrik olarak kullanım verimi düşük olmaktadır.

Kral suyunda hurdanın çözümlendirilmesi sonucunda altın, platin, paladyum, bakır, kurşun ve kalay gibi metaller çözünürken, gümüş klorür, rutenyum, iridyum, rodyum ve osmiyum çözünmeyerek veya çözünmeyen bileşikler oluşturarak çöker. Saf altının kral suyunda çözünmesi sonucu oluşan çözeltinin rengi sarıdır, yapıdaki bakır miktarına bağlı olarak ise sarımsı yeşile dönebilir.

Klorürlü çözeltilerden altının çöktürülmesi için çeşitli redükthanlar kullanılır. En yaygın olanları, sülfür dioksit, sodyum sülfid, katı halde ya da çözelti halinde sodyum meta bisülfid gibi sülfid esaslı redükthanlardır. Okzalik asit ve formiyatlar ise kullanılan diğer organik redükthanlardır. Bunların dışında, yaygın olarak kullanılan diğer redükthanlar 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

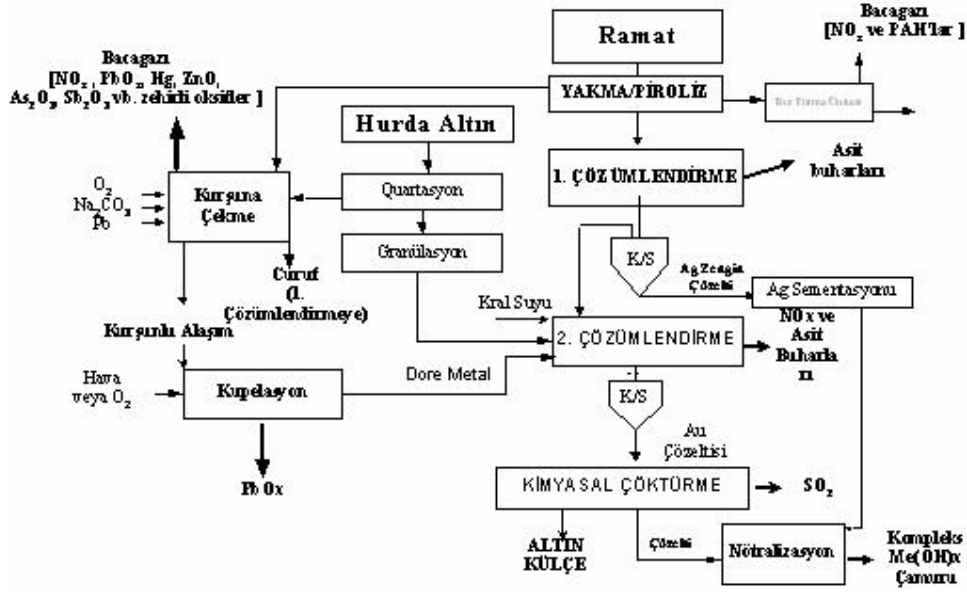
olanın sodyum bisülfid olduğu belirtilmektedir. Çeşitli redükthanlar ile altın redüksiyonu aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir:



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 sarılmasıdır. Özellikle çözeltide yüksek konsantrasyonda bulunan gümüş, kral suyunda gümüş klorür oluşturur ve bu klorürün suda çözünürlüğü yoktur. AgCl'nin 25 °C suda çözünürlüğü 0,00172 g/litre iken HCl içinde konsantrasyona bağlı olarak litrede 0,035g ile 0,56g arasında değişir. Bu değerler işlem sıcaklıklarının değişmesi ile beraber değişmektedir. % 10'un üzerinde gümüş içeren hurdalarda reaksiyon sonucu oluşan klorür pasivasyona sebep olarak reaksiyon hızını düşür veya reaksiyonu tamamen durdur. Bu tarz hurdalar, gümüş içeriği düşük olan hurdalarla birlikte ergitilebilir veya nitrik asit ile ön işleme tâbî tutulabilir [9,14,16,17,27].

2.9. Türkiye'de Altın Geri Kazanım Uygulamaları

Yıllık altın ithalatı ortalama 150 ton civarında seyreden Türkiye, OECD verilerine göre yılda 400 tonu aşan altın işleme miktarıyla dünyanın üçüncü büyük altın işleyicisidir. Kuyumculuk faaliyetlerinin gerçekleştirildiği, sayıları 5000'i aşan ve tümü de metropol merkezlerinde bulunan atelyelerden yılda yüzlerce kilogram siyanür hiç bir şekilde detoksifiye edilmeden kanalizasyona atılmaktadır. Standart numune alama yöntemlerinin uygulanmaması ve karşılıklı güvensizlik nedeniyle, hurda ve süprüntülerden altın ve gümüşün geri kazanılması küçük ramat atölyelerinde yapılmaktadır. Proses atıklarının, hurda altınların ve hatalı ürünlerin tekrar kullanılması için küçük merdiven altı işletmelerde yapılan uygulamalar (rafınasyon tekniklerini) Şekil 2.8'te gösterilmiştir [28].



Şekil 2.8: Merdiven altı işletmelerde uygulanan ve altın rafinasyon ve atölye atıklarından altın geri kazanımının genelleştirilmiş akış şeması ve oluşan atıklar

Soy metal işleyen kuyumcu atölyelerinin döküm çapakları, askı telleri, kesim ve pres atıkları gibi hurdalar eritildiğinde kimyasal bileşimi belirsiz ve yeniden ayar tutulması zor olan karışımlar (takoz) oluşur. Bunun yanı sıra ramat ve yer süprüntülerinden kurşuna çekilmek ve küpelasyonla (kav yapılarak) kurşunu uçurulmak suretiyle elde edilen soy metal bulyonları da ayarı tanımlanmamış hurda sınıfına girerler. Küpelasyon işleminde kurşun miktarı kazanma verimini etkilediğinden değerli metalleri kurşun bünyesine alma işleminin sonunda içerdikleri altından 50-200 kat daha ağır olan kurşun külçeler elde edilir. Elde edilen kurşun külçeler daha sonra kül üzerinde ve atmosfere açık olarak kurşun oksit olarak buharlaştırılır. Curufta ve küpelasyon potalarında kalan düşük miktarlardaki altını kazanmak amacıyla bir çok atölye ayrıca siyanür liçi de uygulamaktadır. Sulu çözeltilerden ise gerekli rafinasyon işlemleri yapıldıktan sonra takiben uygulanan yöntem, çözeltiliyi odun talaşına çekip kal yapılması için bu talaşın yakılması şeklindedir. Elde edilen takoz ve bulyonların işlenmesi için uygulanan yöntemler hidrometalurjiktir.

Soy metal hurdalarının işlenmesinde kullanılan yöntemlerden olan nitrik asit ile selektif çözümlendirme (çeyrekleme), Au, Ag ve bakır alaşımlarında ki gümüş ve bakırın reaksiyonları gereğince nitrat çözeltilisine geçmeleri ve altının çözünmeden toz halinde serbest kalması "ifraz" esasına dayanır. Oksidasyon potansiyelleri

hidrojenden daha pozitif olan yarı-soy ve soy metaller asit radikalini parçalayıp azot monoksit emisyonuna sebep olurlar. Çıkan NO_x gazları oksitlenme sonucu en son NO₂'ye dönüşür. Bu gazların tümü son derece zehirlidir. Soy metallerin lehimlenmesinde kullanılan bazı metaller



reaksiyonu gereğince hidrojen çıkararak çözeltilmeye geçerler. Soy metal alaşımının altın içeriği çözümlendirme işlemi açısından son derece kritiktir. Bu yüzden, bu alaşımlar gümüş ile seyreltilerek, altın oranı %25 veya 1/4 oranına (çeyrek) getirilir. Liç işleminden sonra bir kısmı yüzen ve bir kısmı dibe çökmüş olan altın kahvesinin filtre edilmesi ve filtre edilen metalin ergitilerek 995 milyemlik altın külçeler haline getirilmesidir. Gümüş ve bakır içeren konsantre nitrik asit çözeltisi, çok miktarda su katılarak seyreltilir ve seyreltme sonucu çözelti içine bakır hurdaları atılarak gümüş sementasyonu yapılır. Seyreltme sonucu çözelti hacmi on kat civarında şişer. Çeyrekle yönteminde granüle edilmiş soy metal hurdasının ağırlıkça yedi katı kadar konsantre nitrik asit kullanılır. Altın filtre edilerek ayrıldıktan sonra, gümüşü sement etmek için seyreltme yapmaksızın bakır kullanılırsa hem şiddetli NO_x çıkışı meydana gelir, hem de bakırın önemli bir kısmı



reaksiyonu uyarınca gümüş iyonlarını redüklemek yerine asit kökünü parçalayarak nitratlaşır. Seyreltik çözeltilerden sement gümüşün filtre edilerek ayrılmasından sonra kalan bakır iyonları ise demir hurdaları kullanılarak çöktürülür. Sement bakırın ayrılmasından sonra kireç taşıyla nötrale edilen çözelti atılır.

Soy metal hurdalarının ve süprüntülerin işlenmesinde kullanılan diğer bir yöntem ise kral suyu prosesidir. Bu proses ayrıntılı olarak bölüm 2.6.8' de anlatılmıştır. Genellikle kral suyu işlemi ramat işleme atölyelerinde cila ramatının yakılması sonucunda elde edilen küle uygulanır. Bu aşamada ramattan gelen oksitli bileşenlerin hızlı ve etkin bir şekilde uzaklaştırılması amacıyla yüksek asit hacimleriyle çalışarak nitrik asit ile çözümlendirme daha sonra kral suyu ile ikincil çözümlendirme yaparlar. Fazı atölyelerde ise iki kademeli çözümlendirme yapılmadan süprüntüler kral suyu ile liç işlemine sokularak geri kazanım uygulanır. Daha sonra çeşitli redüktaanlarla altını çözeltilen kazanırlar ancak uygulan

hidrometalurjik yol ne olursa olsun asitlerin kaynatılması ile ortaya çıkan nitroz buharları çıkmakta ve bunları tutacak gaz yıkama sistemleri efektif olarak kullanılmamaktadır [29,30].

3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Peter M. RAW gerçekleştirdiği çalışmada [31], altının üretim aşamasından nakliye edilmesine kadar geçen tüm süreçlerde altın kaybına neden olan yerleri ve nedenlerini ortaya koymuştur. Çalışmanın önemli bölümleri hammadde tedarikinden başlayarak sırasıyla aşağıda verilmiştir.

1. Hammadde tedariki

Üretimde kullanılan altın hammaddeleri aşağıda sıralanmış ve her bir hammaddenin kullanımı esnasındaki altın kayıpları tespit edilmiştir.

- Saf altın çubuklar,
- Saf altın taneleri,
- Hurda altın alaşımları,
- Ön rafinasyon uygulanacak hurda ve konsantre,
- Son ürün elde etmek için kullanılan karat altın alaşımları (döküm taneleri, tel, şerit, levha vb.)

Bu çalışmada, her hammaddenin altın kaybı için potansiyel bir kaynak olduğu belirtilmiş ve tedarik edilen bütün hammaddelerin ölçü, şekil, saflık ve belirli empürite içeriği, ağırlık açısından uygun özelliklerde olmalarının gerekliliğinden bahsedilmiştir.

Üretime katılacak malzemelerin olması gereken ve belirtilenden farklı ayarda olmasının altın kaybına sebep olacağı belirtilmiştir. Bu kayıpların engellenebilmesi için altın çubuklar, taneler ve altın alaşımları için ağırlık kontrolü ve şekil kontrolünün yapılmasının, malzemenin kuruluşunun garantiye alınması için fırında kurutulmasının, düzenli olarak numune alınmasının ve analiz yapılmasının gerekliliği üzerinde durulmuştur. Hurda ve rafine edilecek malzemelerden ergitme sonucu numune olarak analiz yapılmasının ve elde edilen döküm ürününün ağırlık kontrolünün yapılmasının zorunlu olduğu anlatılmıştır.

2. Ergitme ve döküm

Kullanılmış alçıların, potaların, kalıpların, curufların ve diğer atıkların hepsinin değişik oranlarda altın içerdiği vurgulanmıştır. Kullanılmış alçı kalıpların kendi içinde 3 gruba ayrıldığını, “döküm ramatı” olarak adlandırılan birinci grubun döküm makinesinin içindeki ve suda söndürme kademesi öncesinde kullanılan boşaltma kalıplarından sıyrılan malzemeleri, ikinci grubun su verme tank malzemelerini ve suda söndürme kademesinde fanustan gelen alçı çamurunu, yıkama tank malzemesi olarak adlandırılan üçüncü grubun ise dökümden sonra yüksek basınçlı su ile yapılan temizleme kademesinde oluşan parçaları içerdiğinin üzerinde durmuştur.

Kullanılmış potaların her dökümden sonra gözden geçirilmesinin, içlerinin kazınarak temizlenmesinin ve pota ıskartaya çıkarılacağı zaman altın geri kazanımı için kırılıp parçalara ayrılmasının gerekliliğinden bahsetmiştir. Rafinasyon ve geri kazanım uygulamalarında ergitme ve flaks kullanımı sonucunda oluşan curufların düşük miktarda altın içerdiği ve bu yüzden de kırılıp öğütülmeleri suretiyle metal kazanımı için hazırlanmalarının gerekli olduğunu belirtmiştir.

Peter M. RAW’un yapmış olduğu bu çalışmada elde ettiği bir başka sonuç ise, kullanılan kalıpların altın geri kazanımı için önemli bir kaynak olduğu, sürekli döküm makinelerinde kullanılan grafit potaların devamlı olarak temizlenmesinin gerektiği ve potalara yapışan metal atıklarının daha sonraki üretimler de için kirliliğe neden olmamaları için toplanmalarının kesinlikle gerekliliği olduğudur.

Üretim esnasında toz esaslı malzeme kullanımı yada metalin nemli kalması sonucunda döküm esnasında sıçrama, patlama ve tozlaşma yolu ile metal kaybı gözlenmektedir. Bunlara ek olarak döküm esnasında, düşük sıcaklıkta buharlaşan çinko ve kadmiyum gibi metallerin önemli derecede kaybı söz konusu olduğunu irdlemiştir. Bu metaller kondense edilerek tutulmakta ve geri kazanımları gerçekleştirilmektedir.

Suya döküm yapılan proseslerde ise işlem sonrasında sular filtre edilerek sistemden uzaklaştırılmalıdır. Bu sayede kayıpların önüne geçilebileceği çalışmada vurgulanmıştır. Ayrıca, ergitme ve döküm biriminin üretimin diğer kademelerinden ayrı bir yerde yapılmasının gerekliliği bu çalışmada iki önemli neden ileri sürülerek belirtilmiştir;

- i. Ergitme sırasında ortaya çıkan fazla ısı sonucunda hava akımı ve toz sirkülasyonu oluşması ve bunun sonraki kademelerde yüksek kaliteli ürün oluşumunu engellemesi.
- ii. İşletmenin tamamına göre, daha küçük bir bölgenin temizlenmesi ve kontrolünün kolaylığı.

3. Metal İşleme Prosesleri

Döküm sonrasından üretim gereği altına veya altın alaşımlarına uygulanan mekanik işlemler sonucunda altın kayıplarının olabileceği vurgulanmıştır. Aşağıda alaşımlara uygulanan mekanik işlemler ve altın kayıplarının nedenlerine kısaca değinilmiştir.

Levha haddeleme sırasında, levhanın köşelerinde kırılma, yüzeyde dalgalanmalar ve pürüzlenmeler sonucunda dökülmeler, çubuk çekmede kanatçık oluşumları sonucunda kopmalar, tel ve boru çekmede kırılmalar pres ve zincir yapımı sırasında ufak metal parçalarının oluşması yoluyla metal kayıplarının ortaya çıktığını ifade etmiştir. Bu işlemler sırasında uygulanan ısı işlemlerde ise malzemelerin bant üzerinde ilerlediğini ve bu bantların yüzeyine gömülmüş olan parçacıkların bulunduğunu belirlemiştir.

4. Montaj, Temizlik ve Bitirme İşlemleri

Kesme, yüzey bitirme, şekillendirme, lehimleme, eğeleme, cilalama gibi işlemler sonucunda küçük partiküllü Au artıkları ve tozlarının oluştuğunu bunların bençlerin üzerine, yere düştüğünü yada havaya uçuşup bir süre sonra duvarlara, çalışma yüzeylerine, raflara, tavana, yere, ve işçilerin üzerine çöktüğünü saptanmıştır. Ayrıca solunum yoluyla da Au kaybı olacağını belirtmiş ve Hindistan'da bir kuyumculuk fabrikasının araştırmasından elde ettiği verilere göre bu fabrikada senede 3 kg Au'nun solunum yoluyla kaybolduğu aktarılmıştır. Ayrıca tamburlu parlatma, ultrasonik temizlik ve ıslak aşındırıcı fırçalama gibi makineyle yapılan parlatma ve temizleme işlemlerinde oluşan partiküllerin akıcı bir ortamda kaldığı, elektro aşındırma ve elektro cilalama işlemlerinde çıkan çözeltide önemli miktarda Au içerdiği ve lehimleme işlemleri sırasında Au içeren küçük parçaların oluştuğu vurgulanmıştır.

Araştırmacının bu kayıplara çözüm olarak gösterdikleri arasında; temizliğinin kolay yapılabilmesi için duvarların ve yerin seramik ile kaplanması, bençlerin ve makinelerin üzerinde fan ve filtre içeren başlıkların bulunması, filtreli, havalandırma

sistemlerinin kullanılması, çalışanlarının kıyafetlerinin iş bitiminde değiştirilip yıkanması, Au içeren çözeltilerin kazanım için işlenmesi, temizlik suları ve lavabo sularını tanklarda dinlendirildikten sonra işlenmesi gibi uygulamalar yer almaktadır.

5. Malzeme Testi

Üretim sırasında uygulanan küpelasyon, kimyasal analiz, mekanik özelliklerin ölçümü ve metalografik testlerin hepsinin metale zarar verdiğini ve geri kalan küpelasyon korneti, kimyasal analiz çözeltisi, mekanik testlerden kalan parçalar, metalografik numunelerinden kalan parlatma ve cilalama artıkları ve numunenin ayrılıp uygun geri kazanım işlemlerine sokulması gerektiğini vurgulamıştır.

Eddie BELL yapmış olduğu çalışmada [32], ergitme ve döküm sırasında oluşan kayıpları ayrı başlıklarda toplamış ve bazı çözümler önermiştir.

Gözenekli Potalar

Çinkosuz yüksek karat altın alaşımlarının büyük altın kayıpları ya da çinko içeren düşük karat altın alaşımlarının ergitilmesinde görülen küçük altın kayıplarının sebebinin poroz yapılı potalar olabileceğini belirtmiştir. Sıvı metalin gözle görülemeyecek kadar ufak porlar içine sızıp kaybolduğunu bunun da potanın grafit ya da seramik olmasına bağlı olmadığını, bu kayıpların kaliteli potalar kullanılarak minimize edilebileceğini tespit etmiştir. Grafit potaların gözeneklerinde kalan altın miktarının, potaların fırında yakılarak, seramik potaların ise ayrı geri kazanım yöntemleri uygulanarak azaltılabileceğini söylemiştir.

Curuf Yapıcılar

Kuyumculukta ağırlıklı olarak kullanılan curuf yapıcıların altın ve gümüşün liküdü sıcaklığı altında ergiyen ve metal üzerinde camsı bir faz oluşturan boraks ve borik asit esaslı olduğunu belirtmiştir. Atmosfere açık ergitme koşullarında oluşan bu ince filmin metali oksitlenmeye karşı koruduğunu ve buharlaşma ile oluşacak çinko kayıplarını azatlığını söylemiştir. Metal tanelerinin curuf tabakasının kalınlığına ve viskozitesine bağlı olarak pota içinde veya curuf içinde kalabileceğini bildirmiştir. Ayrıca düşük ayarlı alaşımların curuf içinde daha fazla kalırken silisyumlu alaşımların curufa daha fazla yapıştığını vurgulamıştır. Borik asit veya boraks curufları gibi suda çözünebilir curuflaştırıcıların kullanılması durumunda potanın

suda kaynatılmasını ve curufun çözünmesinin tamamlanmasından sonra ise filtrasyon sonucunda altının geri kazanılabileceğini belirtmiştir.

3. Karıştırma Çubukları ve Termokupul kılıfları

Sıvı metal ve curufların seramik ve metal yüzeylerini ıslatabileceğini ve bu yüzden karıştırma çubuklarına ve termokupul kılıflarına bulaşan ve sıçrayan metalin geri kazanılabilecek ergitme kayıplarına girdiğini söylemiştir.

4. Suda Söndürme

Suda söndürme kısmında yolluktan, döküm ağacından kopan parçaların alçı çamuru içinde kaybolabileceğini, bu yüzden alçı ve fanusun suda söndürülmesi işleminden gelen suyun filtre edilmesinin önemini vurgulamış ve bu çamur içinden 40-50 g arasında değerli metalin geri kazanılabileceğini vurgulamıştır.

5. Silisyum

Silisyumun altın alaşımlarına atmosfere açık ortamda yapılan ergitme ve dökümdeki problemlerin giderilmesi için ilave edildiğini, % 20 miktarına kadar silisyum kaybı olabileceğini belirtmiştir. Silisyumun oksijene olan afinitesinin bakır ve çinkonunkinden fazla olduğunu ve eriyiği, oksijenle birleştirdikten sonra potada camsı bir curuf oluşturduğunu döküm de ise döküm yüzeyinde görülemeyen bir tabaka oluşturduğu için yüzeyi koruduğunu yazmıştır. Bu tabakanın uzaklaşması durumunda tartımda kayıp oluştuğunu söylemektedir. Bu kayıpların altın alaşımının ayarında zenginleşmeye sebep olduğunu bildirmektedir.

6. Kirlilik

Döküm ağaçları tamamıyla alçıdan arınmış olmadıkları için bu kirliliğin ergitme sırasında metal kayıplarına sebep olduğunu ve bunun en belirgin kanıtının potada oluşan curuf olduğunu yorumlamıştır.

7. Ölçek Hataları

Döküm öncesi kullanılan ön alaşımların tartımının döküm sonrası ağaçların tartımına eşit olmadığı durumların olduğunu ve bunun elektronik skaladaki aşağı ya da yukarı yapılan yuvarlamalardan kaynaklandığını belirlemiştir. Bunun giderilmesi için bütün

tartıların kalibrasyonları yapılmasının ve skalalarının aynı olacak şekilde ayarlanmasının zorunlu olduğunu açıklamıştır.

8. Dikkatsizlik

Dikkatsizlik sonucu döküm makineleri, kanalizasyon ve çöp kutuları yoluyla büyük oranlarda değerli metal kaybı olduğunu saptamıştır.

9. Yolluk Kesimi

Yollukların kesimi sırasında etrafa sıçrayan parçalarında ergime kayıpları altında yer alacağını ifade etmiştir.

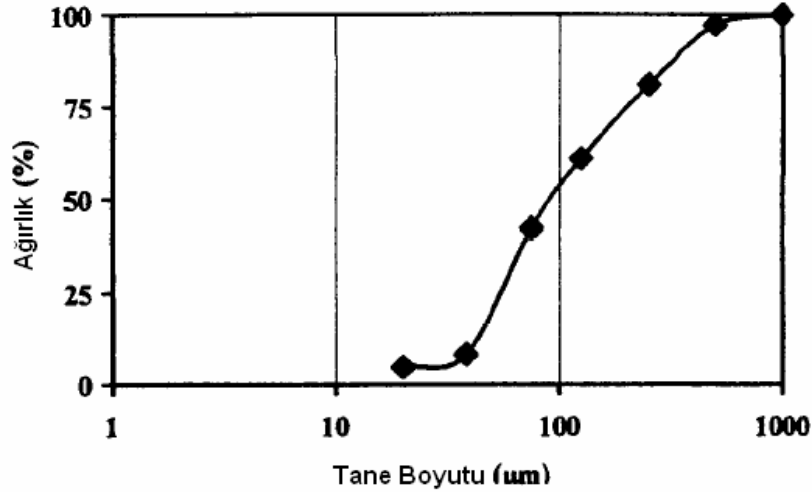
10. Sıçramalar

Sıvı metalin fanusa aşırı doldurulması, döküm sırasında merkezden uzağa dökülmesi, büyük kütlelerin sıvı metal üzerine düşmesi, nemli döküm granüllerinin ergitilmesi sonucu buhar patlamaları neticesinde sıvı metal sıçramalarının olduğunu ve geri kazanımlarının zorluğunu belirtmiştir.

11. Buharlaşma

Sıvı metal içinde gaz fazına geçen metallerin buharlaşma ile kaybolduğunu, bu metaller içinde en önce buharlaşanın çinko olduğunu ve gümüşün de bu yolla kaybolduğunu bildirmiştir. Buharlaşma kayıpları alaşımın safiyetinin istem dışı artmasına sebep olur. Sıcaklık 1020 °C'nin altında tutulduğunda gümüş kaybının önlenileceğini söylemiştir. Çinkonun 1 bar basınç altında kayna sıcaklığının 907 °C olduğunu ve sıcaklık artışı ile buharlaşma kaybını artacağını bildirmiştir.

A. MANNI ve arkadaşlarının [33][33], kuyumculuk atıklarından olan el yıkama çamurlarına yaş elek analizi, kimyasal analiz, optik mikroskop ve SEM yardımı ile boyut analizi yapmıştır. Kimyasal analiz destekli elek analizi sonucunda 20 µm'dan daha küçük partiküller hakkında bilgi edinmenin mümkün olmadığını bildirmişlerdir. Şekil 3.1'de elek analizi sonucunda elde edilen tane boyut dağılım grafiği görülmektedir.



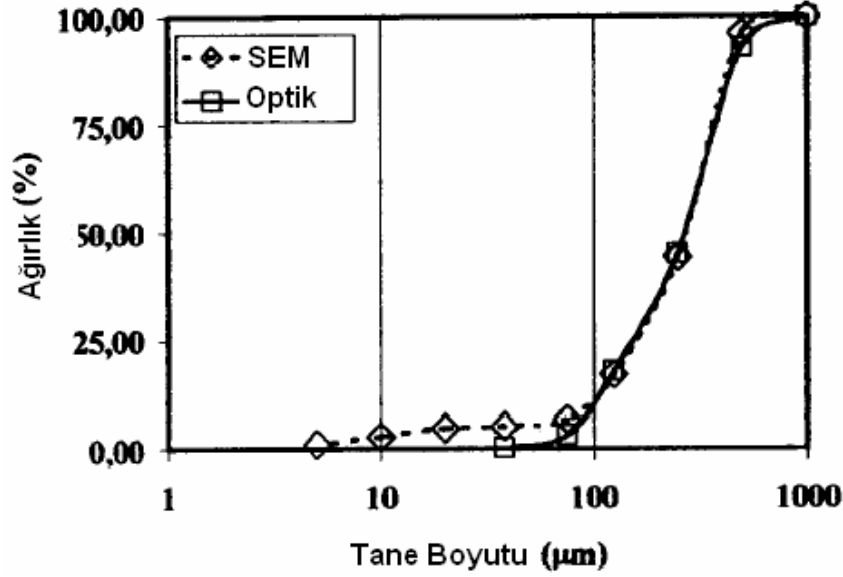
Şekil 3.1: Islak elek analizinden gelen el yıkama çamurunda farklı tane boyut sınıflarına göre altın dağılımı [33].

Islak eleme sırasında partikül dağılımının fazlasıyla sağlanabildiği pH şartlarına rağmen 20 µm altında partikül–flotasyonun olduğu görülmüştür. Daha güvenli bilgiler edinmek için el yıkama çamurlarını H₂SO₄ içinde oksitlemişler ve bu şekilde organik bileşenlerden kurtararak altın tanelerini serbest hale getirmişlerdir. Bunun sonucunda ıslak elemeyi atık malzemeye tekrar uygulayarak tablo 3.1’de görülen farklı boyut sınıflandırmalarını bulmuşlardır.

Tablo 3.1: El yıkama çamurlarından gelen organik malzemenin oksitlenmesinden önce ve sonra farklı tane boyutu sınıflarına göre altın dağılımı [33].

Boyut Sınıflandırması (µm)	Altın dağılımı (%)	
	Ön-oksitlemesiz	Ön-oksitlemeli
+500	68,46	96,52
-500	57,17	79,47

Kimyasal oksidasyon sonucunda optik mikroskop ve SEM yardımı ile yaptıkları analiz sonuçları ile elde ettikleri tane boyutu dağılım grafiği, Şekil 3.2’de görülmektedir.



Şekil 3.2: Optik mikroskop analizi ve SEM görüntülerinden sonra hesaplanan altın dağılımı [33]

A. MANNI ve arkadaşları, yaptıkları incelemeler neticesinde yaş elek analizi, optik mikroskop ve SEM görüntüleri ile boyut dağılımının belirlenmesinde çıkan sonuçlar arasında farklar olduğunu görmüşlerdir. Optik mikroskop ve SEM ile elde edilen verilerin, atığın kompleks yapısı hakkında birbirleri ile daha alakalı sonuçlar verdiğini ve altın geri kazanımı için zenginleştirme prosesi tanımlanabilmesi için daha faydalı olduklarını göstermişlerdir.

Chmielewski ve arkadaşları [34], yaptıkları çalışmada %3-10 arasında altın içeren kuyumculuk atıklarından altın geri kazanımı için bir aşağıda işlem adımları verilen prosesi geliştirmişlerdir:

1. Düşük sıcaklık karbonlaması ve kavurma,
2. Gümüş ve diğer metallerin giderilmesi için birinci liç adımı, (nitrik asit)
3. Nitro-hidro klorik asit ile ikinci liç adımı, (kral suyu)
4. Altının dietil malonat ile selektif solvent ekstraksiyonu,
5. Metalik altının organik fazdan redüksiyon ile ayrılması,

Birinci kademedeki sıcaklık, yığının karıştırılması ve ısıtma süresi gibi parametreleri incelemiştir. Bu adımda atığı soğuk bir fırına koyup sıcaklığı 4-5 saat içinde 750

°C'ye çıkarmışlar, 750-850 °C arasında 3 saat süreyle ve periyodik olarak 3-4 kere karıştırarak termal olarak parçalamışlardır.

Birinci liç adımında HNO₃ konsantrasyonunu 8 M (1:1 seyreltme), sıcaklığı 40-50 °C, karıştırma zamanını 7 saat, sıvı:kati oranını 5:1 olarak saptamışlardır. Kral suyu ile yapılan ikinci liç adımında ise sıcaklık ile karıştırma süresinin etkisini araştırmaları sonucunda optimum koşulları 40-60 °C sıcaklık aralığı ve 7 saat karıştırma süresi olarak belirlemişlerdir. Katı atık içinde altın miktarının ağırlıkça %0.03-0.08, çözeltide ise altının yanı sıra B, Si, P, Fe, Mn, Pb, Bi, Sn, Ti, Ag, Al, Ca, Cu, Na ve Zn'nin bulunduğunu saptamışlardır. Kral suyu ile liç kademesinden sonra SX ve altının redüksiyonu kademelerine geçilip, sonuç ürün olarak %99.99 saflıkta altın elde etmişlerdir.

B. Calmanovici ve arkadaşları [35], tezgah hurdalarından küçük ölçekli altın geri kazanımı üzerinde araştırma yapmışlardır. Bu atıkların yanabilen kısımları giderildikten sonra %2-3 altın ve aşındırıcı olarak kullanılan demir oksitleri içerdiğini ve manyetik ayırma yapılabilmesinin bu demirli bileşenlerin altın alaşımlarına olan yüksek oranlarından dolayı mümkün olmadığını belirtmişlerdir. Araştırmacılar yakılıp öğütülmüş atıktan geri kazanım için iki yöntem denemişlerdir. Birinci yöntemde 1:1 oranında nitrik asit ve su karışımı ile yapılan çözümlendirme sonucunda elde edilen liç kekini kral suyu ile çözümlendirmişler ve sonrasında altın çöktürme prosesi ile altını geri kazanmışlardır. İkinci yöntemde ise direkt olarak kral suyu ile çözümlendirme yapmışlardır. İki yöntemde de çözümlendirme adımlarının tekrarlı olarak birkaç defa uygulanması ile altın geri kazanımı üzerindeki etkileri incelenmektedir. Tablo 3.2.'de 100 g atık numunenin kral suyunda çözümlendirilme deneyinin sonuçları görülmektedir. Her çözümlendirmeden sonra geri kazanılan altın miktarı toplam altın miktarına oranlamışlardır.

Tablo 3.2: Düşük kaliteli tezgah hurdasının ön-nitrik asit çözümlendirmeli ve çözümlendirmesiz kral suyu çözeltilerinden altının çöktürme sonucu geri kazanımı [35]

Deney No	Çözümlendirme Nitrik asit	Kral suyu ile çözümlendirme										
		Birinci çözümlendirme			İkinci çözümlendirme			Üçüncü çözümlendirme			Dördüncü çözümlendirme	
		Geri kazanılan Au			Geri kazanılan Au			Geri kazanılan Au			Geri kazanılan Au	
		[g]	%	saflık	[g]	%	saflık	[g]	%	saflık	[g]	%
1	5	2,164	94,5	+	0,112	4,8	+	0,016	0,7	+	-	-
2	1	2,240	84,5	-	0,296	11,2	+	0,074	2,8	+	0,04	1,5
3	-	2,278	87,7	-	0,20	8,7	+	0,062	2,7	+	0,02	0,9

Yapılan deneyler sonucunda nitrik asit ile tekrarlı çözümlendirmeler sonunda kral suyu ile ilk çözümlendirme işleminde altının çözünme verimini arttırdığını saptamışlardır. Direkt olarak kral suyu ile yapılan çözümlendirme sonucunda soydum bisülfid ile yapılan çöktürme kademesinde ise demirinde altın ile beraber çöktüğünü belirtmişlerdir. Kral suyu ile yapılan ilk çözümlendirme sonucunda düşük oranlarda (<% 88) altın elde edebilmişler fakat bu çökeleğin 1:1'lik nitrik asit içinde kaynatılması sonucunda saflaştırılabildiğini belirtmişlerdir. AAS analizi sonucuna göre ise %0.3 Ag ve %0,01 Fe içerdiğini saptamışlardır.

Deney birde gözükten tekrarlı nitrik asit çözümlendirmelerinden sonra uygulanan tekrarlı kral suyu çözümlendirmeleri ile yapılan geri kazanım sonucunda verimin en yüksek olduğunu görmüşlerdir.

Roland LOEWEN'a göre düşük altın içerikli kuyumculuk atıkları arasında en değerli olanı cila tozlarıdır ve bu atıkların altın içeriği % 1,5-5 arasında değişmektedir [24]. Atıkların altınının geri kazanılabilmesi için ön işlemlerden geçmesinin gerekli olduğunu belirtmiştir. Bu amaçla ramatın kontrollü olarak ve yavaşça yakılması gerektiğini ve bu şekilde hacminin başlangıç hacminin %10'u civarına, ağırlığının başlangıçtaki değer % 60'ı civarına ineceğini söylemiştir. Çelik tavalarda yapılan yakma işlemi esnasında yığının miktarına göre 3-4 kere karıştırma yapılabileceğini yazmış, İkincil yakmanın çevresel açıdan, elektrostatik filtrelerin ve çöktürme bölümü kullanımının geri kazanım açısından faydalı olacağını bildirmiştir. Külün soğuyup ayrı bir kaba alındıktan sonra fırının içinin fırçalanarak iyice temizlenmesi,

böylelikle fırın içinde kalan altının da toplanması gerektiğini belirtmiştir. Öncelikle fırından çıkan külleri içinde magnet bulunan bir karıştırıcı vasıtasıyla karıştırmış, 30 saniyede bir magneti temizleyerek işleme devam etmiştir. Daha sonra 1/4 -3/8 inç delik aralıklı eleklerde elenerek elde edilen büyük parçalara elle tekrar manyetik ayırma yapmış ve eleme sonucunda elde edilen ince taneli tozları karıştırma işlemine tekrar dahil etmiştir. Karıştırılan küle analiz yapılacağında külün önce öğütülüp daha sonra 100-140 meşe kadar elenerek, numune alınacak ve sonrasında analiz yapılacak duruma getirilmesi gerektiğini belirtmiştir. Küle yaptığı ön işlemleri tamamladıktan sonra, kül ağırlığına göre ağırlıkça aşağıdaki oranlarda flaks ilave ederek ergitme işlemine tabi tutmuştur.

Borakspentahidrat	%43
Kum	%23
Sodakülü	%20
Sodyum nitrat	%10
Flüorür	%4

Ergitme işlemini grafit pota içinde ve gaz fırını kullanarak gerçekleştirmiştir. Ergitme sırasında metalin homojenliğinin sağlanması açısından aralıklarla eriyiğin karıştırılması gerektiğini ve tüm malzeme sıvı duruma geldikten bir saat sonra dökümün yapılabileceğini önermektedir. Ancak bunun sıvının viskozitesine bağlı olarak değişebileceğini de belirtmiştir. Döküm sonucunda elde edilen metal ile curufu ayırarak curuf içinde kalan altını geri kazanabilmek için curufa kırma ve öğütme uygulamıştır. -30+200 meş aralığındaki curuf taneleri üzerinde yaptığı çalışmalar sonucunda, yüksek miktarda altın olduğunu ortaya koymuş, -30 meşlik kısımda elde edilen tanelerden curuftaki altının % 50'sinin, -140+150meş aralığındaki tanelerden ise altının %70-75'inin kazanılabileceğini kanıtlamıştır.

Roland LOEWEN'a göre;hurda altın genellikle bakır, gümüş, nikel, çinko, demir, kalay, kurşun, platin, paladyum ve alüminyum gibi metalleri içerebilir ve kral suyu bütün bu metalleri ve altını çözer. Çözündürmede kullanılacak kral suyunun 1 birim hacim konsantre nitrik asit ve 4,5 birim hacim klorik asitin karıştırılmasıyla oluşturulduğunda elde edilen karışımın oldukça karalı olduğunu ve aylarca dayanabildiğini, 1 birim hacim nitrik asit ve 3 birim klorik asitten oluşturulduğu durumda ise bir iki hafta dayandığını gözlemlemiştir. Kullanılacak kral suyu

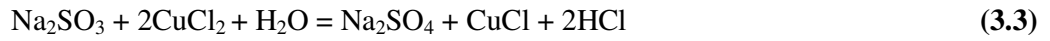
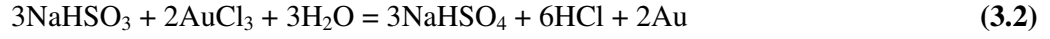
miktarının hürdanın içeriğine bağlı olarak 1 kg hurda için 3,5-5 litre arasında değiştirdiğini saptamıştır. Kullanılan hurdaların büyük parçalar halinde olması durumunda reaksiyonun başlangıçta yavaş ilerlediğini, birkaç dakika sonra oldukça hızlandığını gözlemlemiştir. Kral suyu soğuk uygulandığında reaksiyonun yavaş ilerlediği, 60 °C'nin üzerinde ise reaksiyonun hızlı ilerlediğini bulmuştur. Çözündürme işleminde kral suyunun hurdaya 2 veya 3 parça halinde ilave edilmesinin daha etkili sonuç verdiğini ve reaksiyon yavaşladıktan sonra çözeltilinin filtreden geçirilerek aynı işlemlerin reaksiyon tamamıyla durana kadar devam edilmesi gerektiğini belirlemiştir. Reaksiyonun zaman içinde yavaşlamasında oluşan çamurun, çözünmemiş altın ile çözelti arasındaki teması engellemesinin etkili olduğu vurgulayarak sıklıkla çözeltilinin çalkalanmasını tavsiye etmiştir.

Altın alaşımlarının % 8-10 civarı gümüş içermesi durumunda reaksiyon sonucu oluşan AgCl'nin alaşımın çözünmesini engellediğini belirtmiş, bu durumda alaşımın bakır ile seyreltilebileceğini önermiştir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra filtreleme işlemine geçmeden önce çözeltiliye sülfirik asit ilavesi yapılarak alaşımda kirliliğe sebep olacak kurşunun, çözünürlüğü düşük olan kurşun sülfata dönüştürülebileceğini, filtreleme işlemi sonucunda AgCl ve PbSO₄ çökeltisi ile çözelti birbirinden ayrılabilceğini bildirmiştir.

Altının çöktürülebilmesi için çözeltildeki bütün altının çözünmesini garanti almak için liç kademesinde ilave edilmiş olan fazla kral suyunun giderilmesinin gerekli olduğunu, bunun için uygulanan klasik yöntemin de tekrarlı kaynatma sonucunda çözeltilinin buharlaştırılması olduğunu belirtmiştir. Çözeltilinin kurumasına yakın olarak sülfirik asit ve klorik asit ilavesinin de yapıldığını yazmıştır. Nitrik asidin elimine edilmesi için kullanılan kimyasal yöntemler arasında en pratik olanın peletler halinde üre kullanımını olduğunu söylemiştir.

Sodyum bisülfidin (NaHSO₃) redüksiyon ajanı olarak ve fazla kral suyunun elimine edilmesi için kullanıldığını belirtmiştir. Bisülfidin suda çözünmesi için uzun süre karıştırmak gerektiğini, tamamıyla çözüldükten sonra büyük miktarlarda ve ilave hızının 250-300 ml/dak veya daha az olması gerektiğini söylemiştir. Reaksiyon 3.1'de sodyum bisülfidin oluşumu, denklem 3.2'de ise bisülfidin altını çöktürme reaksiyonu gösterilmiştir. Fazla ilave edilen bisülfidin kral suyunda çözünebilen bakır(II) klorürü çözünmeyen bakır(I) klorüre dönüştürdüğüünü yazmıştır (reaksiyon

3.3). Yanmış kükürt kokusu ve kükürt dioksit çıkışının çöktürme amaçlı olarak fazla bisülfite kullanımının göstergesi olduğunu ifade etmiştir. Çökelme tamamlandıktan sonra çözeltinin filtre edilip altının önce klorik asit ve sonrasında su ile daha sonra önce amonyak ve yine sonrasında su yıkanarak temizlenmesi gerektiğini bildirmiştir [24].



4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Deneysel çalışmaların amacı ramat işleme proses adımlarının tasarımı ve optimizasyonudur. Bu amaca yönelik gerçekleştirilen ve detayları aşağıda verilen deneysel çalışmalarda başlangıç hammaddesi olarak saf altın ve bileşimleri Tablo 4.1’de verilen 14 Karat beyaz, yeşil ve kırmızı altın alaşımları sistemin optimizasyonu ve tasarımı amacı ile kullanılmıştır.

Proses adımlarının ve optimum parametrelerin belirlenmesinin ardından endüstriden temin edilen ramat ile deneysel çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Tablo 4.1: Beyaz, kırmızı, yeşil altın alaşımların ağırlıkça yüzde bileşim aralıkları

Elementler	Beyaz alaşım	Kırmızı alaşım	Yeşil alaşım
Au	58,5	58,5	58,5
Ag	0,2-2,0	0,07-1,8	2,7-4,0
Cu	24-31	34-41	29-31
Ni	4,8-7,13	0,04-0,17	0-0,3
Zn	5,7-7,6	0,1-2,2	7-8,55

Mekanik işlem adımlarında oluşan yağlı atıklar ve parlatma, cilalama ve aşındırma tozları ile karışık halde toplanan cila ramatından altının geri kazanılması metalik esaslı atıklardan farklılık göstermektedir. %0,1 - %9 arasında altın içeren ramattan soy metallerin geri kazanımı hurda dönüşümü kadar önemlidir.

4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Deney Düzenneği

Bu tez kapsamında deneysel çalışmalar beş kademede gerçekleştirilmiştir. Çalışmaların birinci kısmında; ramat geri kazanımında kral suyu yönteminde proses şartlarını optimize etmek amacıyla, 14K altın alaşımlarıyla kral suyunda

Çözümlendirme yapılmıştır. Deneyleer sırasında kullanılan tüm kimyasal malzemeler aksi belirtilmedikçe analitik kalitededir ve seyreltme, süzme işlemlerinde ve tüm işlem kademelerinde saf su kullanılmıştır. Liç kademesinde çeşitli cam laboratuvar malzemeleri (deney tüpü, beher, joje vb.), ısıtıcı karıştırıcı ve buna bağlanabilen bir adet kontakt termometre kullanılmıştır. Çözümlendirme işlemleri yeterli havalandırmanın olduğu eker ocak içerisinde gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmaların ikinci kısmı, kimyasal çöktürme kademesidir. Bu kademedede çeşitli cam laboratuvar malzemeleri (beher, uskur, çeşitli ölçülerde pipetler), bir adet yellow line marka üstten karıştırıcı, çok düşük hacimlerde kimyasal ilaveleri için Treff Lab marka mikro pipet ve karıştırıcı hızını sabitlemek için Denmo marka takometre kullanılmıştır. Çoğunlukla birinci ve ikinci kademelerde olmak üzere, deneyleer sırasında katı-sıvı ayırımının yapılmasında analitik huni ve Filtrak marka külsüz süzme kağıdı kullanılmış ve süzme işleminden çıkan numunelerin kurutulması için Test marka etüv kullanılmıştır. Kurutulan numunelerin ağrılık lmnde Sartorius marka CP2245 model hassas terazi kullanılmıştır. Tüm kimyasal analizler Perkin Elmer 3030 atomik absorpsiyon spektrofotometre (AAS) cihazında yapılmıştır.

Deneysel çalışmanın üçüncü kısmı, piroliz kademesidir. Bu alışma sırasında ticari tip paslanmaz elik tava ve K. H. Huppert marka tav fırını ve fırın sıcaklığının kontrolü için Raytek marka lazer termometre kullanılmıştır.

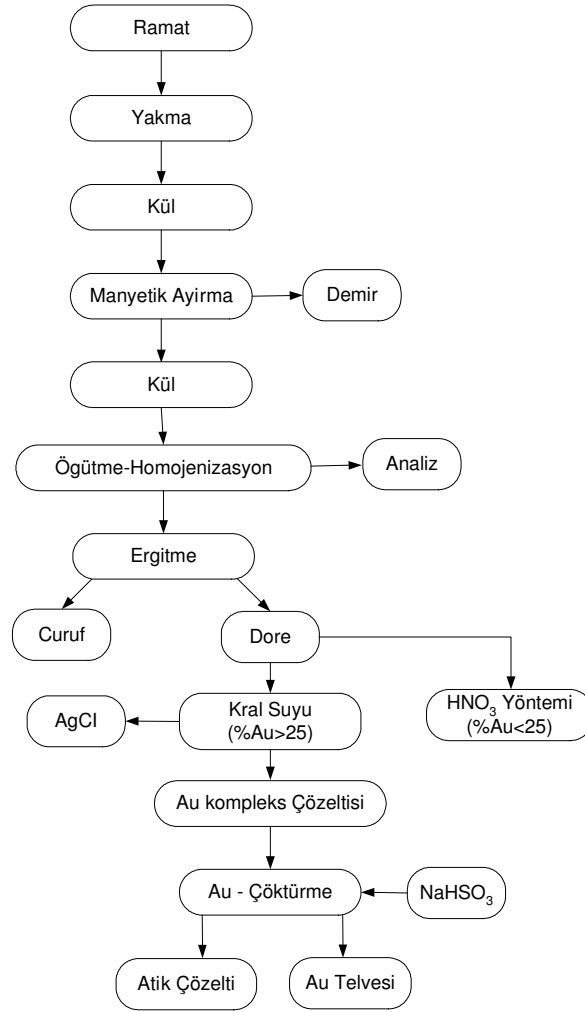
Deneysel çalışmalarda dördüncü kısmı ramat külünün ergitme öncesi ve ergitme işlemini oluşturur. Bu kademedede, külden manyetik parçaları ayırmak amacıyla mıknatıs, külün homojenleştirilmesi için Turbulo marka toz karıştırıcı, öğütülmesi için Siebtechnik marka laboratuvar ölçekli halkalı öğütücü ve plastik kap kullanılmıştır. Ergitme işlemleri grafit potalarda ve Elektromag marka kül fırını içinde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmaların en son adımı yarı endüstriyel sistemde yapılmıştır. Bu sistemde, cam reaktörler, özel yapılmış pleksi glas süzme aparatları, bir adet Yellow Line marka üstten karıştırıcı, cam ayırma hunisi bir adet Test marka sepet ısıtıcı, bağlantılar için çeşitli çaplarda hortum, plastik vana ve redüktörler kullanılmıştır.

4.2. DeneYlerin Yapılışı

Bu tez kapsamında oluşturulan proses, rafinasyon ve geri kazanım yöntemlerini içermektedir. Bu yöntemlerin birbirini takiben birleştirilmesi sonucunda ramat işleme prosesi (Bknz. Şekil 4.1) oluşmaktadır. Geri kazanım ve rafinasyon prosesinde bu tez çalışması kapsamında izlenen yoldan farklı olarak başka bir yol ise; rafinasyona girecek olan alaşımdaki altın miktarının % 25' in altına düşmesi durumunda izlenen ve bölüm 2.8.2'de açıklanan nitrik asitte çözümlendirme değildir. Bu durumda Kral suyunda liç işlemine alternatif olarak nitrik asit ile liç yapılabilir. Bu proseste ramat ergitme işleminden itibaren yapılan adımlar rafinasyon işlemi, başlangıçtan bitimine kadar tüm adımlar geri kazanım işlemi olarak sınıflandırılabilir.

Tez dahilinde yapılan çalışmalar saf ve alaşım altın ile çözümlendirme, bisülfid kullanarak kimyasal çöktürme ve ikisinin beraber denendiği tam çevrimli sistem deneYlerini içermektedir. Bu çalışmalardan sonra, geri kazanım amacıyla ramat külüne yapılan işlemleri içeren geri kazanım deneYleri yapılmıştır.



Şekil 4.1: Ramat geri kazanım ve rafinasyon prosesinin akım şeması

4.2.1. Kral Suyunda Çözündürme Deneyleri

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi rafinasyon kademesi kimyasal çözündürme ve çöktürme kademelerinden oluşmaktadır. Çözündürme deneyleri önce saf altın (her deney için 2 gram) daha sonra ise levha olarak hazırlanmış 14K beyaz, kırmızı, yeşil altın alaşımları kullanılarak yapılmıştır. Bu deneylerde saf ve alaşımlarında ki (2 gram altın içeren yani 3,42 gramlık) altının tamamını çözecek kral suyunun asit oranları belirlenmeye çalışılmıştır. Saf altın ile yapılan deneylerde, çözündürmenin yapılacağı kral suyu içindeki klorik asit miktarının belirlenmesi için nitrik asit miktarı sabit tutularak HCl miktarının belirlenmesine çalışılmış; HCl miktarı belirlendikten sonra ise kral suyu içerisinde ki HNO₃ miktarı belirlenmiştir. Aynı işlemler altın alaşımları için de yapılmıştır. Deneyler 80-100 °C sıcaklık ve 2-5

saat süre aralığında yapılmıştır. Çözündürme işlemi 100 ml'lik reaksiyon tüplerinde ve reaksiyon tüpü içerisindeki çözeltinin ısıtma işlemi ise ısıtıcı karıştırıcı üzerinde 2000 ml'lik su dolu beher içinde indirekt olarak yapılmıştır. Çözeltiler stoklanırken 100 ml'ye saf su ile tamamlanmışlardır. Deney bittikten sonra katı-sıvı ayrımı için çözeltiler süzme kağıdı ve analitik huni vasıtasıyla süzölmüş ve çözeltiler 100 ml'lik jolerde stoklanmıştır. Stok çözeltilerdeki altın, bakır, çinko, nikel, miktarları AAS cihazında analiz edilmiştir. Şekil 4.2'de çözündürme deney düzeneği görölmektedir.



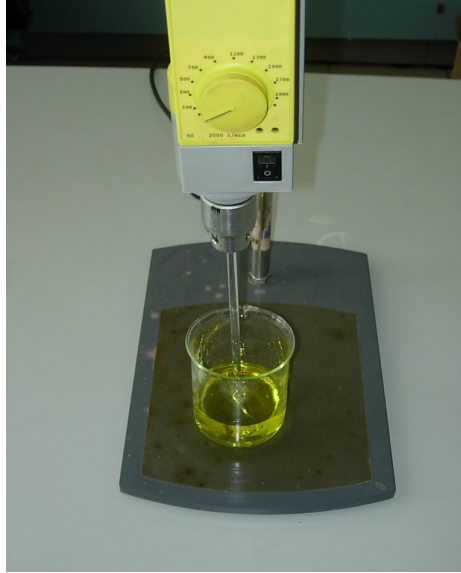
Şekil 4.2: Laboratuar ölçekli liç sistemi

4.2.2. Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Kimyasal çöktürme deneyleri için öncelikle saf altın, kral suyu içinde çözümlenerek altın konsantrasyonu 10 g/l olan çözelti hazırlanmıştır. Kimyasal çöktürücüyü hazırlamak amacıyla % 98' lik sodyum meta bisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) saf su içinde çözümlenerek sodyum bisülfid (NaHSO_3) hazırlanmıştır. Hazırlanan bisülfidler 0,5 gram altını çöktürmek için gerekli olan stokiyometrik değerin katları şeklinde 100 ml' lik jolerde stoklanmıştır. Daha sonra her deney sırasında stok kral suyu çözeltisinden 50 ml' lik pipetle çekilip Şekil 4.3' te görölen 250 ml' lik bir behere alınmış ve üzerine 0,5 g altını çöktürmek için kullanılacak bisülfidin gerekli stokiyometrik miktarının katları şeklinde ve saf su ile 50 ml' ye tamamlanarak ilave edilmiştir. Kimyasal çöktürme deneyleri sırasında altın çökeleğinin topaklanmasını önlemek amacıyla 100 dev./dak. karıştırma hızı ile cam uskur kullanılarak 24 saat süreyle ve oda sıcaklığında üstten

karıştırma yapılmıştır. Saf altın için yapılan deneylerde gerekli olan kimyasal çöktürücü miktarı belirlendikten sonra HCl ve HNO₃'ün fazla miktarlarda çözeltide bulunması durumunun çökme verimine etkisi iki asit için de incelenmiştir. Bu amaçla 50 ml 10 g/l' lik kral suyu ve 25 ml optimum miktarda çöktürücü içeren NaHSO₃ içeren çözeltiye çeşitli oranlarda HCl içeren 25 ml'lik seyreltik asit çözeltisi ilave edilmiştir. Aynı işlemler HNO₃' in etkisi incelenirken de yapılmıştır.

Saf altın ile yapılan kimyasal çöktürme deneyleri bittikten sonra alaşım altın için aynı deneyler yapılmış; bu amaçla beyaz, kırmızı, yeşil altın alaşımından üç ayrı 10 g/l' lik Au içeren üç çözelti hazırlanmıştır. Her deneyde 10 g/l Au konsantrasyonunda kral suyu çözeltisinden 50 ml, saf altın deneylerinde belirlenen optimum NaHSO₃ miktarı kadar meta bisülfid içeren çözeltiden 25 ml ve çözümlendirme işlemi için gerekli olan HNO₃ miktarı kadar asit içeren 25 ml çözelti 250 ml' lik behere boşaltılıp, 100 dev./dak. sabit hızla, oda sıcaklığında ve 24 saat süreyle üstten karıştırıcı vasıtasıyla karıştırılmıştır.



Şekil 4.3: Laboratuvar ölçekli çöktürme deney sistemi

4.2.3. Tam Çevrimli Sistemde Rafinasyon Deneyleri

Küçük sistemden yapılan deneyler sonucunda elde edilen verilerle büyük sistemde çalışılmıştır. Yarı pilot uygulama, küçük sistemde yapılan deneylerin tam çevrimli olarak çalışıldığı bir sistemdir. İlk olarak alaşımlar cam reaktör içinde 80°C

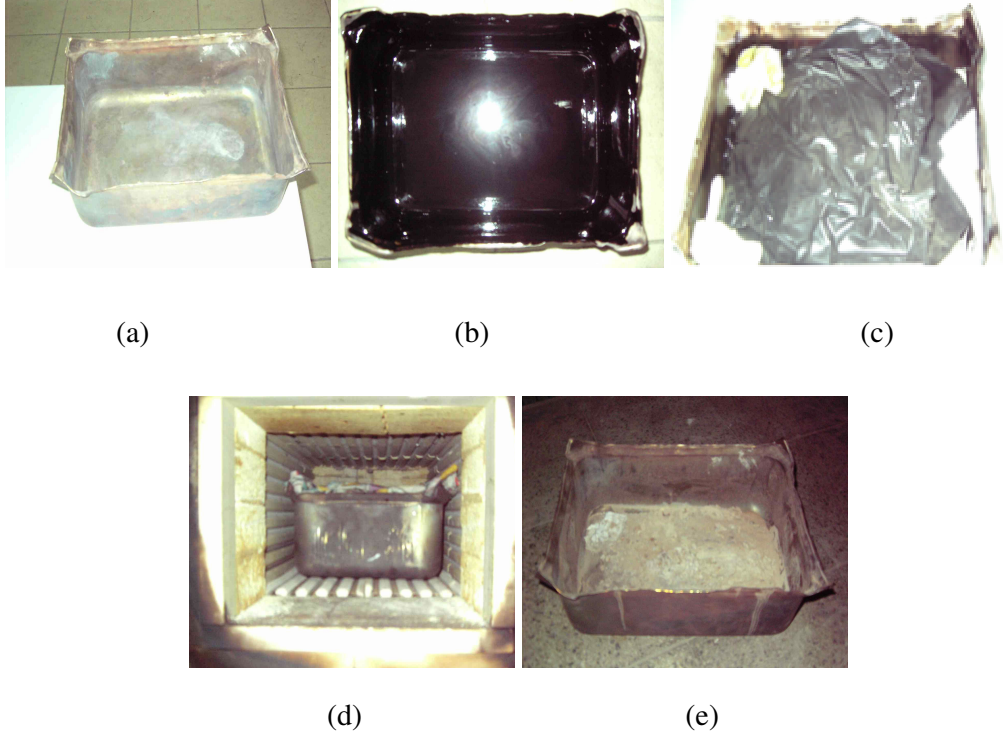
sıcaklıkta ve 40 dak süreyle kral suyunda çözümlendirilir. Daha sonra çözelti, vakum pompası yardımıyla pleksi glastan yapılmış birinci süzme aparatına aktarılır. Burada katı(AgCl)/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra çözelti ikinci bir cam reaktöre aktarılır. İkinci reaktör içerisinde 100 devir/dak. karıştırma hızıyla üstten karıştırıcı yardımıyla karıştırılırken ayrı bir kısımdan bisülfite ilavesi yapılmıştır. Reaksiyonun tamamlanması için bir saat beklendikten sonra çözelti ikinci bir vakum pompası yardımıyla ikinci bir pleksi glas süzme aparatına alınıp ve çökelmiş olan altın altın kahvesi halinde sistemden uzaklaştırılmıştır. Katı/sıvı ayrımı yapıldıktan sonra kalan çözelti üçüncü bir cam reaktöre alınmıştır. Bütün bu prosedürün izlendiği düzenek Şekil.4.4.'te görülmektedir. Deneysel sırasında, çöktürme kademesinden önce süzme kademesinde ve en son cam reaktör içinde bulunan çözeltilerden altın miktarının belirlenmesi için numune çekilip analize gönderilmiştir. Daha sonra büyük sitemde çöktürme kademesinde reaksiyonun kinetik davranışı incelenmiştir. Bu deney sırasında çözeltilere bisülfite ilavesi yapıldıktan sonra belirli sürelerde her seferinde eksilen kısım 1ml saf su ile tamamlanarak birer ml numune çekilmiştir. Bu numuneler daha sonra süzülüp 50ml'lik jöjelerde stoklanmış ve bu çözeltilerden analiz alınarak zamana bağlı olarak çökme anında çözeltideki altın miktarı hakkında bilgi edinilmiştir.



Şekil 4.4: Tam çevrimli sistem

4.2.4. Geri Kazanım Deneyleri

Rafinasyon deneyleri tamamlandıktan sonra Şekil 4.1.'de gösterilen akış diyagramı üzerinden gidilerek geri kazanım prosesinin kalan bölümleri de incelenmiştir. Bu amaçla öncelikli olarak cila ramatının akış diyagramından da görüldüğü gibi yakılıp, organik bileşikleri giderilir. Yakma işlemi çelik bir tava içinde gerçekleştirilmiştir. Tavanın içi motor yağı-grafit karışımı ile yağlanarak yanma sonucunda ramat külünün tava içinden alınması kolaylaştırılmıştır. İç yüzeyi yağlanmış olan tavanın içine ramat yerleştirilmiş ve daha sonra üzerine ıslak bir bez örtülerek toz kaybının azaltılması amaçlanmıştır. Tava 600-660 °C sıcaklık aralığında tav fırınında 24 saat bekletilmiştir. Bu işlem ramat cilasının koyulduğu torbalar bitene kadar tekrarlanmıştır. Tava fırından çıkarılıp soğuduğunda, içindeki kül fırça yardımıyla alınmıştır. Yakma işleminin kademelerini görsel anlatımı Şekil 4.5'te yapılmaktadır.



Şekil 4.5: Ramatın yakılması; a) yakılmanın yapıldığı tava ,b) Tavanın iç yüzeyinin grafit ve motor yağı ile sıvanmış hali, c) Ramatın tava içindeki hali, d) tav fırınında yakma işlemi, e) ramat külü

Yakma sonucunda elde edilen küller daha sonra içindeki altın miktarının doğru bir şekilde saptanabilmesi için homojenleştirilerek analiz alınmaya uygun hale getirilmiştir. Homojenleştirme işlemi için üç eksenle hareket edebilen toz karıştırıcı(bakınız Şekil 4.6.) kullanılmıştır. Öncelikle tüm küle kuvvetli bir mıknatıs yardımı ile manyetik ayırma yapılmıştır. Manyetik ayırma sonrasında kül 1 saat boyunca karıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemden sonra külden altın analizine bakılmıştır. 1 saat sonunda alınan kül tekrar mıknatıs yardımıyla manyetik ayırmaya ve gözle kontrole tabi tutularak temizlenmeye çalışılmıştır. Elek analizi ile tane boyutu kontrol edildikten sonra öğütülmüş ve tekrardan 1 saat süre ile karıştırma işlemi yapılmıştır. İnceltilmiş taneli külden bir daha altın analizine bakılmıştır. Son olarak küller 1050 °C'de kül fırınında ve grafit potalar içinde ergitilip granül halinde dökümü yapılmıştır.



Şekil 4.6: 3 eksenli hareket edebilen toz karıştırma cihazı

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Tez süresince yapılan çalışmalar, laboratuvar ölçekli sistem, tam çevrimli sistem ve geri kazanım deneyleri olarak sınıflandırılmıştır.

5.1. Laboratuvar Ölçekli Rafinasyon Deney Sonuçları

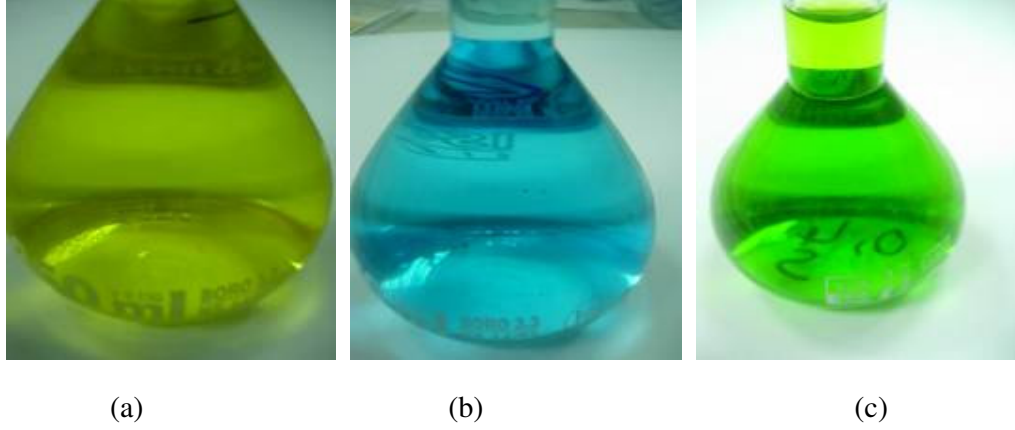
Rafinasyon deneyleri kral suyunda çözümlendirme ve NaHSO_3 ile kimyasal çöktürme kademelerinden oluşmaktadır.

5.1.1 Kral Suyunda Çözümlendirme Deney Sonuçları

Kral suyu kullanılarak yapılan çözümlendirme deneyleri sırasında öncelikle saf altın levhalar daha sonra ise 14 karat beyaz, kırmızı ve yeşil altın alaşım levhalar kullanılarak deneyler yapılmıştır.

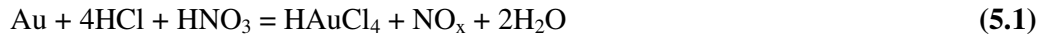
5.1.1.1. Saf Altın ile Yapılan Çözümlendirme Deneyleri

Saf altın ile yapılan çözümlendirme deneylerinin sonunda elde edilen çözeltiler sarı renktedir ve çözeltilere bu sarı rengi almasının sebebi altındır. Altının, alaşımları şeklinde çözülmesi durumunda çözelti içerdiği bakır ve nikel miktarına göre yeşil-mavi renk alır. Şekil 5.1’de farklı içerikteki kral suyu çözeltilerinin renklerinde fark edilir orandaki değişiklikler gözükmektedir.



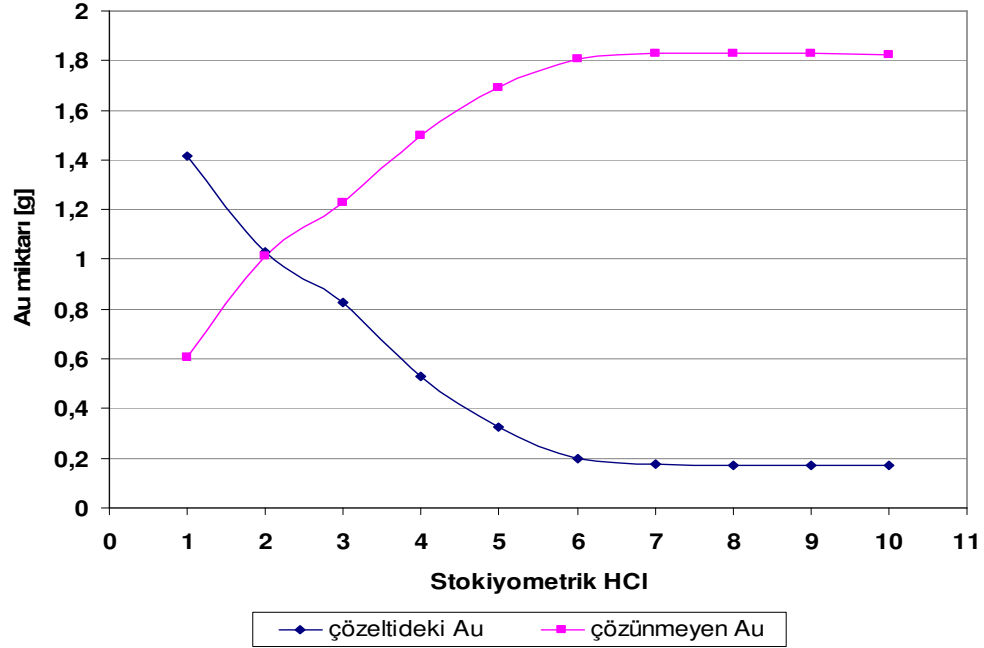
Şekil 5.1: Farklı metalleri içeren kral suyu çözeltilerinin renk farklılıkları: a) sadece altın içeren kral suyu çözeltisi; b) sadece bakır içeren kral suyu çözeltisi; c) altın, bakır, nikel, çinko içeren kral suyu çözeltisi

Literatürden elde edilen verilere göre kral suyunun soğuk halde oldukça yavaş etkili olduğu ancak sıcaklık artışı ile beraber çok aktif davranmaya başladığı saptanmıştır [24]. Bu amaçla Şekil 5.2.'de, yapılmış olan tüm deneyler 80 °C sıcaklıkta ve 2 saat süreyle gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan renksiz azot oksit gazları havayla temas eder etmez oksitlenip havadan ağır olan kırmızı-kahverengi gazlara dönüşürler (reaksiyon 5.1). Bu gaz çıkışının da deney sıcaklığının artırılmasıyla birlikte hızlandığı görülmüştür.



Saf altının kral suyunda yapılan çözümlendirme deneylerinde kral suyu önceden gerekli oranlarda karıştırılıp altınlar sonradan hazırlanan çözelti içine ilave edilmiştir. Başlangıç olarak HCl miktarı deneylerde 2 gram altın kullanıldığından 2 grama göre stokiyometrik değer olarak alınmıştır. Hacimce HNO₃/HCl oranı sadece ilk deneyde 1:3 olarak alınmıştır; ancak HNO₃ miktarı sabit tutulduğundan bu oran her deneyde değişmiştir. Stokiyometrik değerden başlandığından kral suyu miktarı çözümlendirmenin % 100 gerçekleşmesine yetmemektedir. Altının tamamını bağlayıp kompleks oluşturabilecek kadar HCl olmadığından klorik asit miktarı artırılmıştır. Artan klorik asit miktarıyla beraber çözeltilere geçen altın miktarında azalma görülmüş ve stokiyometrik miktarın altı katından sonra kullanılan HCl miktarının çözümlendirme verimine bir etkisi olmadığı gözlemlenmiştir. Altın ile

kompleks oluşturacak HCl'in, kral suyu içinde oran olarak bulunması gereken miktarın belirlenmesinde, hem HCl'in mümkün olduğunca fazla miktarda bulunmasına, hem de oran olarak daha fazla artırıldığı zaman artık olumlu bir etki göstermeyecek noktaya gelmiş olmasına dikkat edilmiştir. Bu nedenle gerekli olan HCl miktarı stokiyometrik olarak gerekli olan miktarın yedi katı olarak belirlenmiştir.

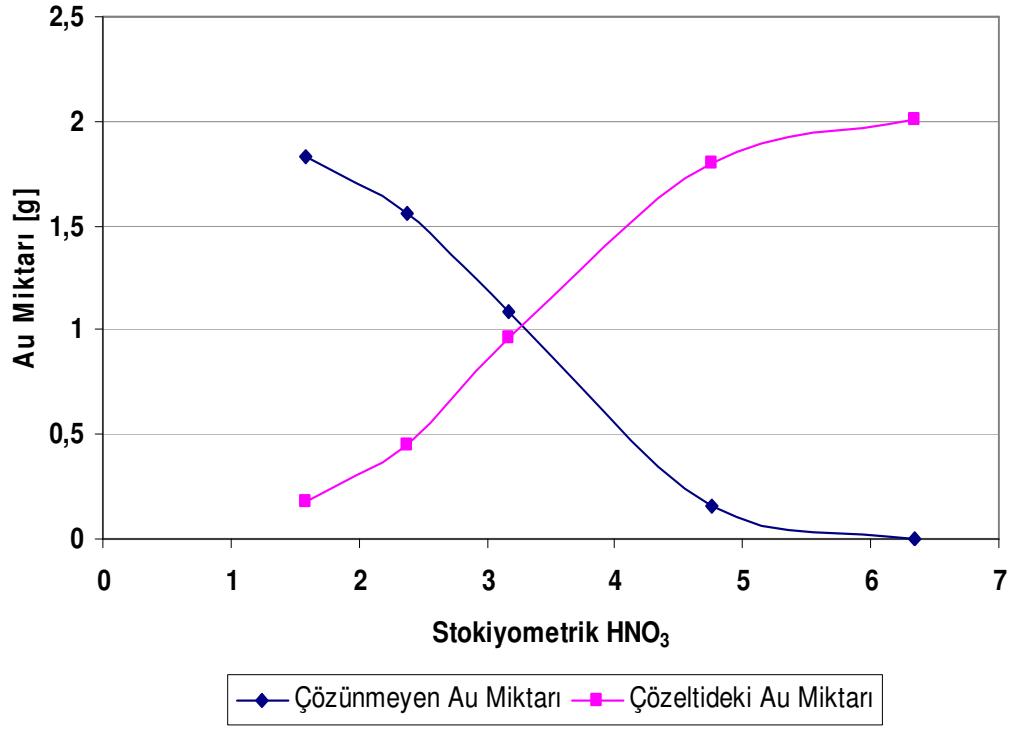


Şekil 5.2: Kral suyundaki HCl miktarının altının çözünme davranışına etkisi (80 °C, 2 saat liç süresi)

HCl miktarının artırılmasıyla HNO_3 in parçalanıp nitroz gazları şeklinde sistemden uzaklaşması hızlanmış ve gerekli olan HNO_3 miktarının artırılmasının gerekliliği ortaya çıkmıştır. Klorik asit miktarı belirlendikten sonra kral suyunu oluşturan nitrik asit miktarının belirlenmesi amacıyla optimum klorik asit miktarında HNO_3 değerleri denenmeye başlanmıştır ve 2 saat süreyle başlangıçta kullanılan miktarının 1,5-2-3 ve 4 (stokiyometrik değer 2,4-3,2-4,7-6,3 katları) katları kadar HNO_3 kullanılarak oluşturulan kral sularında çözümlendirme yapılmıştır.

Şekil 5.3'de görüldüğü gibi nitrik asit miktarı artırıldıkça, çözelti içindeki oksitleyici miktarı artırıldıkça, çözeltiliye geçen altın miktarı artmış ve stokiyometrik miktarın 6,3 katında çözeltiliye altının tamamı geçmiştir. Bu sebepten ötürü grafik üzerindeki son değer kral suyu için gerekli olan HNO_3 miktarını vermiştir. Sonuç olarak

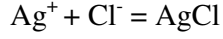
stokiyometriğin 7 katı HCl ve stokiyometriğin 6,3 katı HNO₃ kral suyunu oluşturan asit miktarları olarak bulunmuştur.



Şekil 5.3: Stokiyometrik x 7 kat HCl bulunan kral suundaki HNO₃ miktarının altının çözünme davranışına etkisi (80 °C, 2 saat liç süresi)

5.1.1.1. Altın Alaşımları ile Yapılan Çözündürme Deneyleri

Saf altın ile yapılan deneylerde kral suyunu oluşturan asitlerin bileşim olarak oranları belirlendikten sonra yüzde bileşimleri tablo 5.1'de verilmiş olan beyaz, kırmızı ve yeşil altın alaşımları için de, elde edilen optimum bileşim denenmiştir. 80, 90 ve 100 °C'lerde yapılan deneyler 2 saat sürdürülmüştür. Yapılan deneylerde, bütün sıcaklıklarda reaksiyon altınlar çözeltilere koyulur koyulmaz başlamakta ve çok hızlı bir şekilde devam etmektedir. Reaksiyon hızı kabarcık oluşumu ve gaz çıkışından anlaşılmaktadır. Öncelikli olarak HNO₃'ün parçalanması sonucu oluşan NO_x gazları bitmekte; sonra beyaz buhar çıkmaya devam etmekte ve kabarcık oluşumu çok azalmaktadır. 2 saatin sonuna doğru hiç buhar çıkışı ve kabarcık oluşumu gözlemlenmemiştir. Kimyasal analiz sonuçlarına göre çözeltilerde gümüş hiç kalmamış (0,8 ppm'den daha düşük miktarlarda) yani gümüşün tamamı gümüş klorüre dönüşerek (reaksiyon 5.2) dipte gri renkli bir çökelek oluşturmuştur.

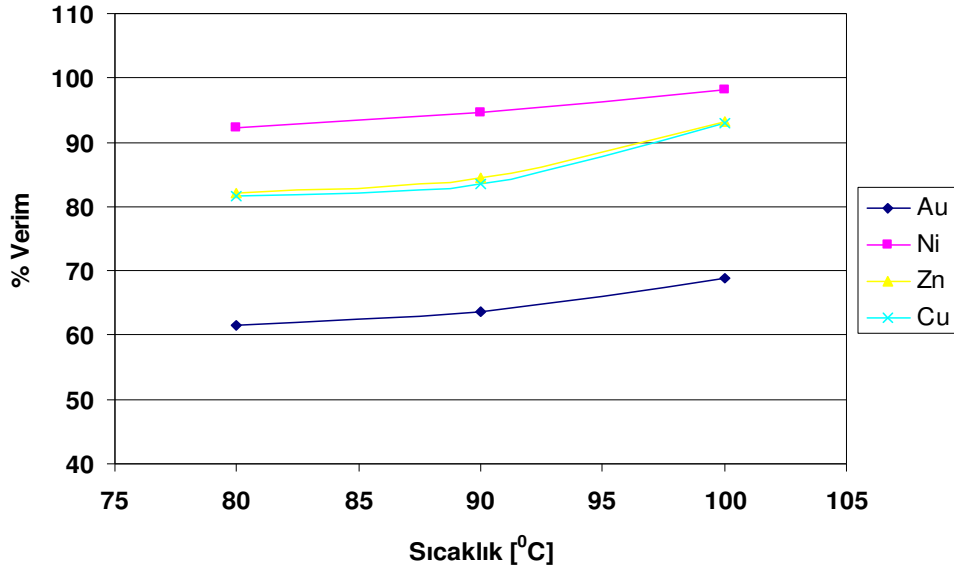


(5.2)

Tablo 5.1: Beyaz, kırmızı, yeşil altın alaşımların ağırlıkça yüzde bileşimleri

Elementler	Beyaz alaşım	Kırmızı alaşım	Yeşil alaşım
Au	58,5	58,5	58,5
Ag	2,07	0,7	2,7
Cu	24,7	40,5	30,2
Ni	7,13	0,17	0,05
Zn	7,6	0,13	8,55

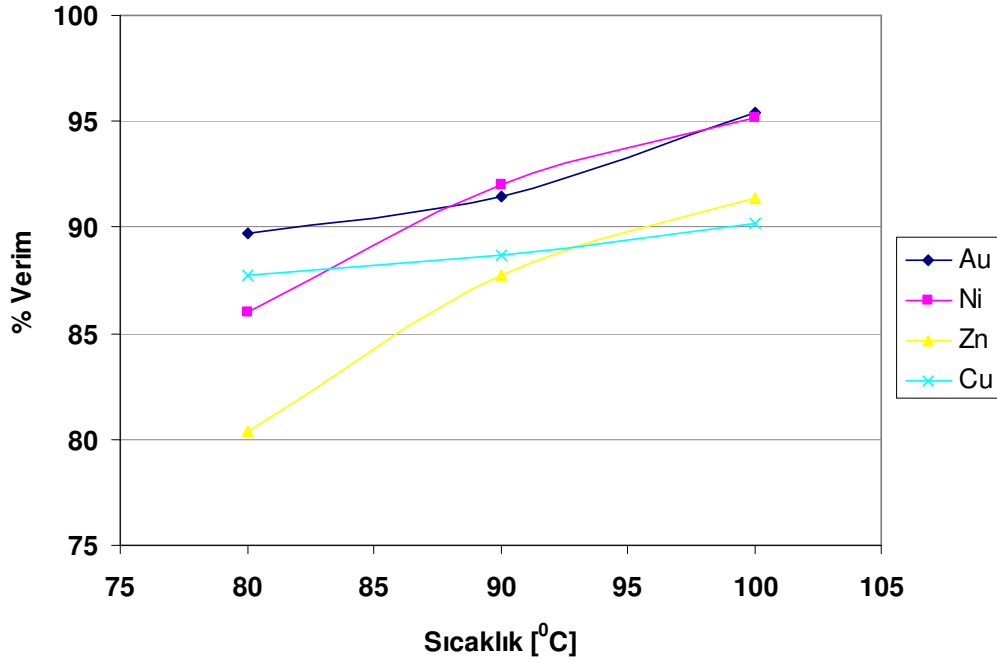
Beyaz altın alaşımının çözünme grafiğinde (bakınız. Şekil 5.4) görüldüğü gibi sıcaklığın artması ile altın, nikel, çinko ve bakırın çözünme verimi artmıştır. Beyaz alaşımdaki metallerin çözünme miktarları yüksekten düşüğe doğru sırasıyla Ni, Zn, Cu ve Au şeklindedir. Altının çözünme verimi, sıcaklık 80 °C'den 100 °C'ye doğru çıkarken; %61 den % 69'a çıkmaktadır. Verim artışı en çok Zn ve Cu'da görülmüştür. Öncesinde saf altın ile liç işlemi için belirlenen optimum asit oranları beyaz altın alaşımının liçi için uygun olmamıştır.



Şekil 5.4: Stokiyometrik x 7 kat HCl bulunan krala suyunda, beyaz altın alaşımının sıcaklığa bağlı olarak çözünme verimi değişimi [80, 90, 100 °C'lerde 2 saat çözündürme süresi, stokiyometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiyometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

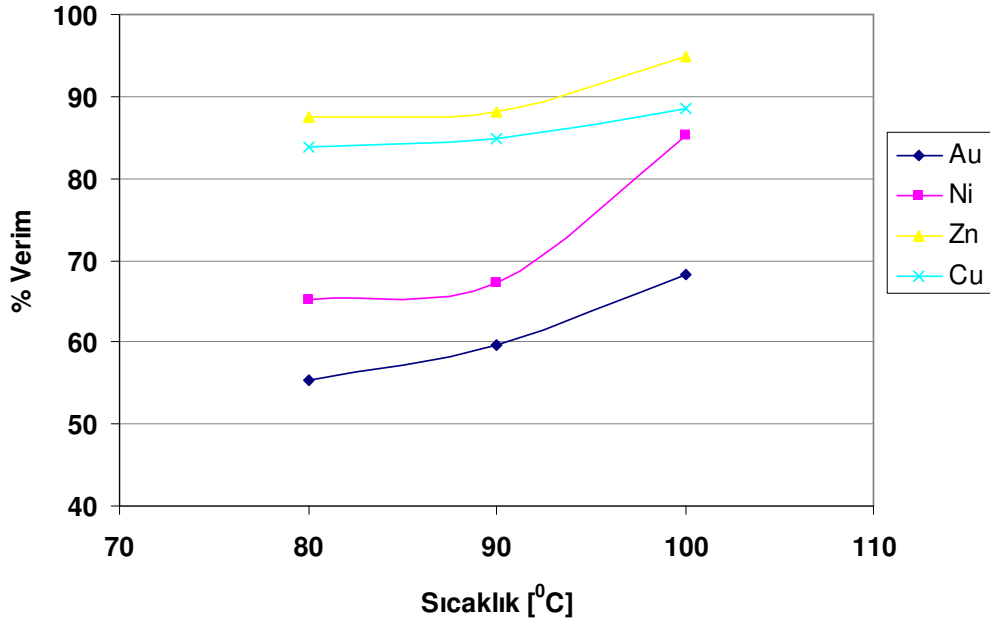
Sıcaklık artışı ile beraber kırmızı alaşımın da (bakınız Şekil 5.5) altın, nikel, çinko ve bakırın çözültüye geçen miktarlarında artış gözlemlenmiştir. Kırmızı alaşımdaki

metallerin çözünme verimleri yüksekten düşüğe doğru sırasıyla Ni, Au, Cu ve Zn şeklindedir. Altının çözünme verimi, sıcaklık 80 °C'den 100 °C'ye doğru çıkarken %89'dan %95'e çıkmaktadır. Ni ve arından Zn'nun çözeltiye geçme verimlerindeki artış diğer metallerinkilere göre daha yüksektir. Saf altın ile yapılan liç deneylerinde bulunan optimum asit oranları kırmızı altın alaşımının liçine uygun olmadığı için çözünme % 100 verimle gerçekleşmemiştir.



Şekil 5.5: Stokiyometrik x 7 kat HCl' in bulunduğu kral suyunda kırmızı altın alaşımının sıcaklığa bağlı olarak çözünme verimi [80, 90, 100 °C'lerde 2 saat çözümlendirme süresi, stokiyometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiyometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

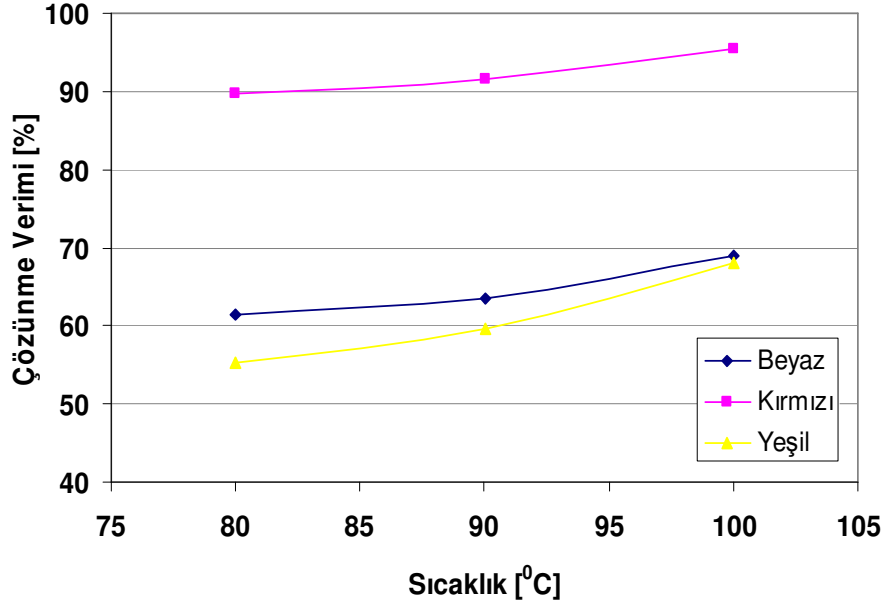
Yeşil alaşımın liç deneylerinde (bakınız Şekil 5.6) sıcaklık artışı ile beraber çözeltiye geçen her dört metal miktarında da artış görülmüştür. Çözeltiye geçme verimi en yüksek olan metal Zn'dir. Zn'yi sırasıyla Cu, Ni ve Au takip etmektedir. Au'nun çözünme verimi 80 °C'de % 55 iken bu değer sıcaklık 100 °C'ye ulaştığında %68'e çıkmaktadır. Yeşil alaşımda en çok verim artışı Ni'de daha sonra ise Au'da gerçekleşmiştir. 100 °C'de yapılan çözümlendirme deneyinde % 100 verim elde edilmemiştir.



Şekil 5.6: Stokiyometrik x 7 kat HCl' in bulunduğu kral suyunda yeşil altın alaşımının sıcaklığa bağlı olarak çözünme verimi [80, 90, 100 °C'lerde 2 saat çözündürme süresi, stokiyometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiyometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

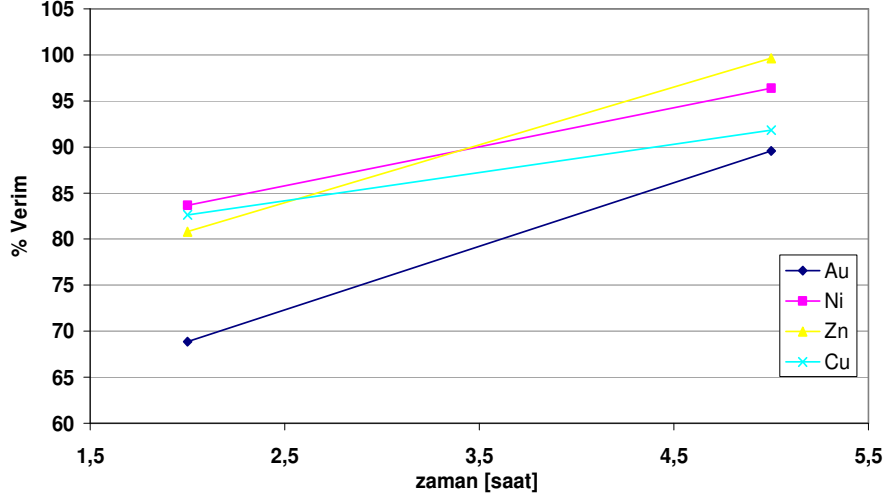
Üç alaşımın çözünme verimlerine bakıldığında (Şekil5.7); en çok altının kırmızı alaşımdan, daha düşük oranda altının beyaz alaşımdan ve bu değere yakın olmakla birlikte az bir farkla daha düşük miktarda altının da yeşil alaşımdan çözüme geçtiği görülmüştür. Deneyde kullanılan alaşımların bileşimleri incelendiğinde en çok Ag'ün yeşil (%2,7), ardından beyaz (%2,07) ve bu değere yakın olmakla birlikte en az olarak da kırmızı (%0,7) alaşımda bulunduğu belirlenmiştir. Bu verimin, alaşımların bileşiminde bulunan Ag miktarı ile bağlantılı olduğu yapılan çalışmalar sonucunda görülmüş olup, literatürde rastlanan ve Ag'nin AgCl oluşumundan dolayı reaksiyonu yavaşlatıcı etki gösterdiği bilgisi ile deneysel olarak bulunan bu sonuç birbirini desteklemektedir [1].

Üç alaşım için 80, 90, 100 °C'lerde ve 2 saat süreyle yapılan liç deneylerinde % 100 verimle çözünme gerçekleşmemesinden ve 100 °C'de veriminin en yüksek olmasından dolayı 2 saat süren çalışmayı takiben, üç alaşım için 100 °C'de 5 saat süreyle çözündürme yapılmıştır.



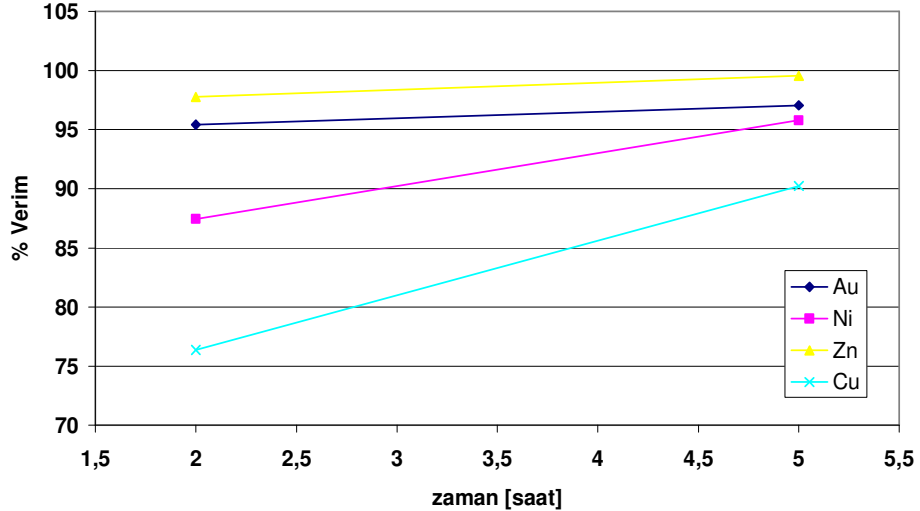
Şekil 5.7: Üç alaşımın sıcaklığa bağlı olarak altın çözünme verimlerinin karşılaştırılması [80, 90, 100 °C'lerde 2 saat çözümlendirme süresi, stokiometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

Beş saat sonunda beyaz alaşımdan Au ile beraber diğer metallerin çözeltilmeye geçme veriminin 2 saattекine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Au'nun çözünme verimi %68'den %89'a çıkmıştır (bakınız Şekil 5.8). Zn, Cu ve Ni'nin çözeltilmeye geçme verimleri Au'nun kinden daha yüksektir. 5 saat sonunda çözeltilmeye geçme verimi en yüksek olan Zn, daha sonra sırasıyla Ni ve Cu'dur. Yeşil alaşımda en çok verim artışı Ni'de daha sonra ise Au'da gerçekleşmiştir. 100 °C'de yapılan çözümlendirme deneyinde % 100 verim elde edilmemiştir.



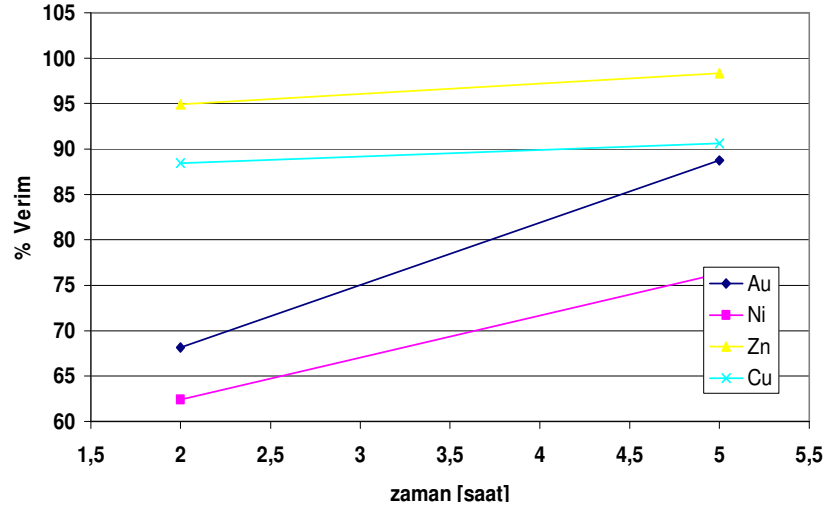
Şekil 5.8: Azami miktarda HCl kullanımında beyaz altın alaşımının süreye bağlı olarak çözünme davranışı [100 °C sıcaklık, stokiyometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiyometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

Kırmızı alaşımda 5 saat süreyle yapılan çözümlendirme deneylerinde 2 saatte yapılan çalışmalara göre daha yüksek verimler elde edilmiş ve altının çözünme verimi % 95'ten % 97'ye çıkmıştır(bakınız Şekil 5.9). Zn'nin verimi Au'nun kinden yüksek, Ni ve Cu'nun verimleri ise düşüktür. Verim artışı en çok Cu'da sonrasında sırası ile Ni, Zn ve Au'da gerçekleşmiştir. 5saat sonunda çözültide bulunma verimi çoktan aza doğru Zn, Au, Ni, Cu şeklindedir. Au'nun tamamı 5. saat sonunda çözültiye geçmemiştir.



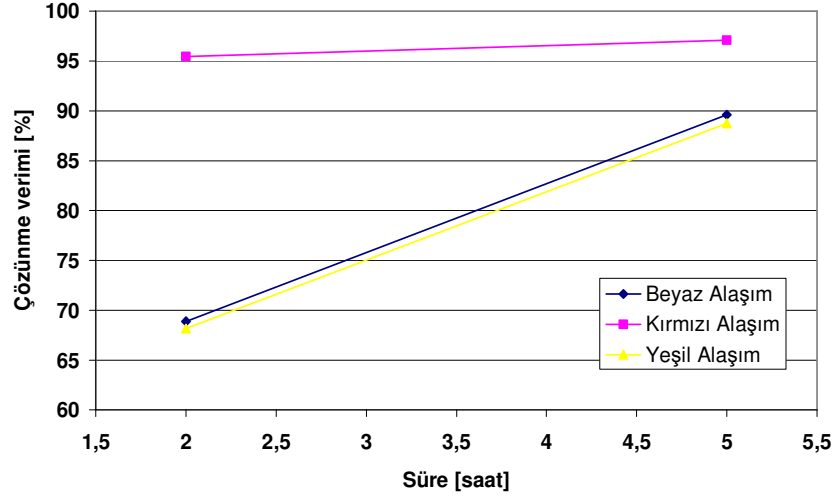
Şekil 5.9: Azami miktarda HCl'in bulunduğu kral suyunda kırmızı altın alaşımının süreye bağlı olarak çözünme verimi grafiği [100 °C sıcaklık, stokiyometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiyometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

Yeşil alaşımda 5 saat sonunda çözeltilde bulunma verimi en yüksek olan Zn, daha sonra sırasıyla Cu, Au, Ni dir. Verimlerdeki artış miktarı en çok Au'da (%68'den %88'e) daha sonra sırasıyla Ni, Zn ve Cu da görülmüştür (Şekil 5.10). %. Saat sonunda Au'nun tamamı çözeltiliye geçmemiş ve verim % 88 de kalmıştır.



Şekil 5.10: Azami miktarda HCl'in bulunduğu kral suyunda yeşil altın alaşımının süreye bağlı olarak çözünme verimi grafiği [100 °C sıcaklık, stokiyometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiyometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

5 saatlik deneyler sonucunda Şekil 5.11'deki grafikte de görüldüğü gibi altının % 100 verimle çözünmesi için kullanılan asit miktarının yeterli olmadığına karar verilmiş ve ilave edilen HNO₃ miktarı stokiyometrik miktarın 9,5 katına çıkarılmıştır. 100 °C'de 2,5 saat yapılan çalışmalar sonucunda alaşım levhaların tamamı çözülmüştür. Sıcaklık 90 °C'ye düşürülerek aynı asit miktarlarında ve aynı sürede deney tekrarlanmış ve alaşımların % 100 verimle çözüldüğü görülmüştür. Daha sonra ise 80 70, 60 °C'lerde aynı işlemler tekrarlanmış ve % 100 verimle çözünme gerçekleşmiştir. Kullanılan bu asit oranlarından anlaşıldığı üzere sıcaklığın azaltılması reaksiyonun verimini etkilememektedir.



Şekil 5.11: Üç alaşımın zamana bağlı olarak altın çözünme verimlerinin değişimi [100 °C sıcaklık, stokiometrik x 7 kat (23,5 ml) HCl ve stokiometrik x 6,3 kat (4,5 ml) HNO₃]

Asgari klorik asit kullanımında deneyler sırasında sürekli olarak metalik altının stok çözeltiler içinde dipte çökeldiği görülmüştür. Altının Au⁺ ve Au³⁺ yonları çözeltilerde stabil değildir ve yüksek asit konsantrasyonlarına çıkılmasıyla AuCl tuzunun fazla klorik asit varlığında;

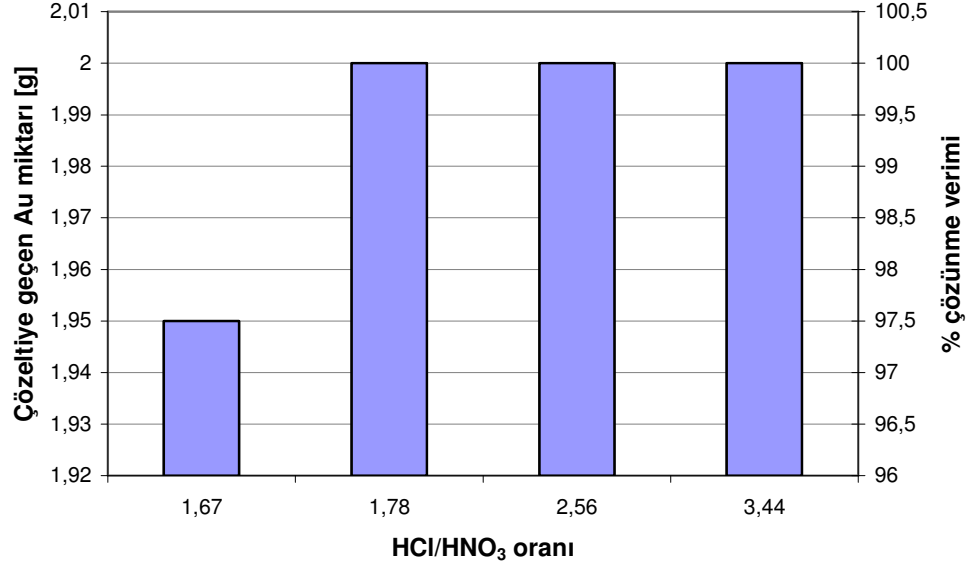


reaksiyonunca Au kloroaurik asit ve metalik altın meydana getirdiği bilinmektedir. Başka bir ifadeyle, yukarıdaki reaksiyon gereği Au⁺ nın Au' ya ve Au³⁺, ya disproporsiyonlaştığı deney sonucu oluşan metalik altından ve ilerleyen deneylerde HCl miktarında artış olmaması halinde böyle bir oluşumun gözlemlenmemesinden anlaşılmaktadır. Bu deney serilerinden sonra asit miktarları düşürülmüştür. Bu deneylerde kullanılan altın alaşımlarının içerikleri, çok az da olsa değişmektedir. Bu deneylerde kullanılan alaşımların bileşimleri Tablo. 5.2'de verilmiştir.

Tablo 5.2: Kullanılan yeni alaşımların bileşimi

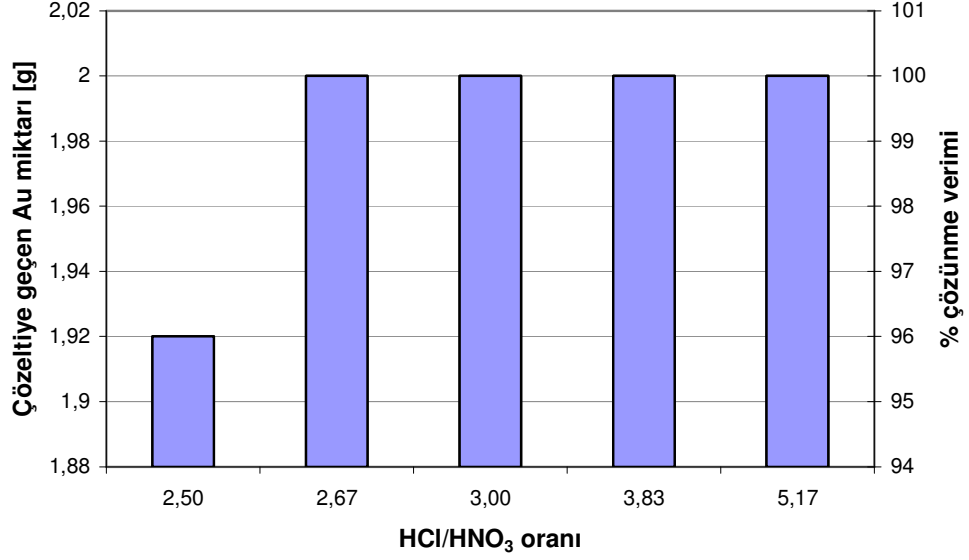
Elementler	Beyaz alaşım	Kırmızı alaşım	Yeşil alaşım
Au	58,5	58,5	58,5
Ag	0,29	1,79	4,03
Cu	29,57	37,44	30,5
Ni	5,82	0,071	0,35
Zn	5,82	2,2	8,55

Saf altın kullanılan 80 °C sıcaklıkta ve 2,5 saat süreyle yapılan deneylerde kral suyunu oluşturan asitlerden HNO₃ miktarı 4,5 ml'de (stokiyometrik miktarın 6,3 katı) sabit tutulurken HCl miktarı 15,5 ml, 11,5 ml, 8 ml ve 7,5 ml hacimlerinde denenmiştir. Denenen bu asit miktarlarında 15,5 ml, 11,5 ml, 8 ml HCl miktarlarında çözünme tamamıyla gerçekleşirken 7,5 ml HCl hacminde çözünme 2,5 saat sonunda tamamlanmamıştır. Kullanılan HCl/HNO₃ oranlarına göre çözültide ki altın miktarının değişimi Şekil 5.12'de gösterilmiştir. HCl/HNO₃ oranın 3,44-2,56 ve 1,78 olması durumunda altının tamamı çözültiye geçmekte ancak oran 1,67 olduğunda 2 g altının sadece 1,95 g' ı yani % 97,5' i çözültiye geçmektedir. Bu oranın 1,78 olması durumunda verimin %100 olduğu ve asit kullanımının da asgari seviyede tutulduğu görülmüştür. 1,67 ve 1,78 oranları arasındaki değerler de denenerek daha 1,67' ye daha yakın bir değerde çözünmenin gerçekleşmesi olasıdır. Bunun sonucunda daha düşük asit değerlerine ulaşılabilir.



Şekil 5.12: 80 °C sıcaklık ve 4,5 ml HNO₃ miktarında, saf altın kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde HCl/HNO₃ oranlarına göre çözültüye geçen altın miktarında ki değişim

HCl miktarı 8 ml olarak belirlendikten sonra 4,5 ml olarak denenilen ve aktif oksijen kaynağı olarak kullanılan HNO₃ miktarı azaltılarak 3 ml'ye indirilmiştir. Bu miktarda HNO₃ miktarına karşılık HCl miktarları bir daha denenmiştir. Bu amaçla 15,5 ml, 11,5 ml, 9 ml, 8 ml ve 7,5 ml hacimlerinde HCl 3 ml kral suyu ile karıştırılarak denenmiş ve Şekil 5.13' te altının çözültüye geçiş miktarının asit oranlarına göre değişimini içeren grafik elde edilmiştir.

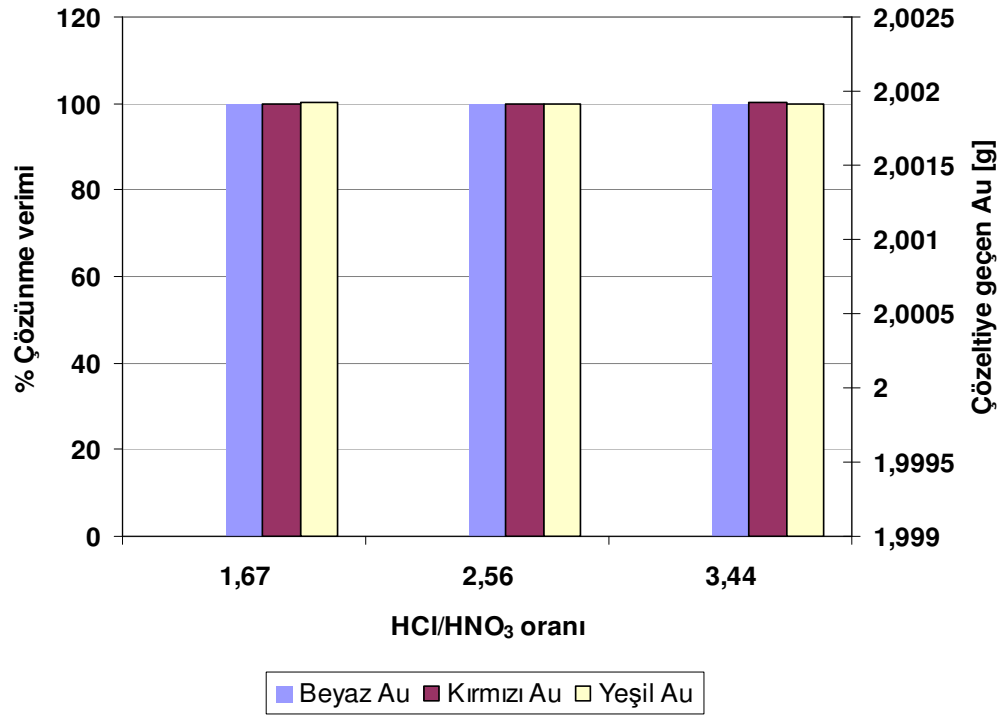


Şekil 5.13: 80 °C sıcaklık ve 3 ml HNO₃ miktarında, saf altın kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde, HCl/HNO₃ oranlarına göre çözültüye geçen altın miktarında ki değişim

Elde edilen sonuçlara göre 5,17-3,83-3,00-2,67 oranlarında 2 g altının tamamı çözültüye geçerek % 100'lük verim elde edilmiştir. 2,5 oranında ise altının tamamı çözültüye geçmemekte ancak 1,92 g yani toplam altının % 96'sı çözümlendirilebilmektedir. 8 ml HCl ve 3 ml HNO₃ kullanımında elde edilen oran altının tamamı çözültüye geçmekte ve 3 ml nitrik asit kullanımında klorik asit tüketiminin en az olduğu nokta olarak belirlenmektedir. . Literatürde kral suyu için genel geçer olarak bilinen 3:1 hacim oranına (HCl: HNO₃) göre hazırlanan kral suyu hacminin, deneyler sonucunda elde edilen çözümlendirme için gerekli kral suyu hacminden yüksek olduğu belirlenmiştir. Nitrik asit miktarları düşürülürken ve klorik asit miktarlarının iki deney serisinde de sabit tularak yapıldığı bu çalışmalar sonucunda, klorik asit tüketiminin 8 ml olması durumunda çözümlendirme % 100 verimle gerçekleşmekte ve klorik asit miktarları 7,5 ml'ye indirildiğinde ise çözümlendirme % 100 verimle gerçekleşmemesine rağmen çözültüdeki altın değerleri birbirine çok yakın olmaktadır.

Saf altın ile yapılan çalışmalar bitirildikten sonra saf altın ile denen yüksek asit oranlarından başlayarak çözümlendirme deneyleri yapılmıştır. Bu deneyler sırasında öncelikle 15,5 ml, 11,5 ml ve 7,5 ml HCl miktarlarına karşılık olarak her deney için

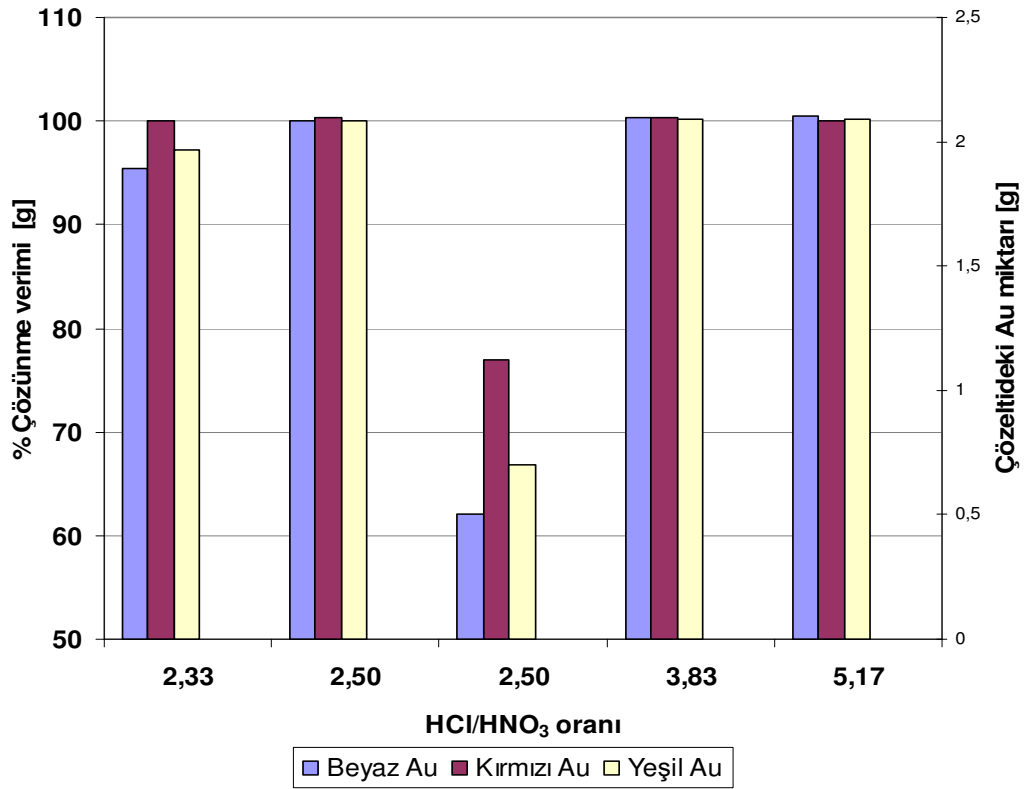
sabit 4,5 ml HNO₃ miktarı kullanılmıştır (bakınız Şekil 5.14). Deneyler 2,5 saat süreyle ve 80 °C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.



Şekil 5.14: 80 °C sıcaklık ve 4,5 ml HNO₃ miktarında, altın alaşımları kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde, HCl/HNO₃ oranlarına göre çözültüye geçen altın miktarında ki değişim

uygulanan asit miktarlarından elde edilen oranlara göre 3,44-2,56 ve 1,67 asit oranlarında çözünme üç alaşım için de % 100 verimle gerçekleşerek alaşım içinde bulunan 2 g altının tamamı çözültüye geçmiştir. Yüksek HCl kullanımında altının tamamının çözültüye geçeceği tahmin edilirken, kritik olan 7,5 ml miktarında da çözültüye tam verimle geçmiştir. Saf altın ile yapılan deneylerde, aynı süre ve aynı asit miktarlarında (7,5 ml HCl ve 4,5 ml HNO₃) altının tamamı çözültüye geçmemiştir. Bu asit oranları üç alaşım içinde yeterli çözünmeyi sağladığından daha düşük kral suyu hacimleri ile çalışılmaya karar verilmiştir. Bu amaçla 15,5 ml, 11,5 ml ve 7,5 ml HCl miktarlarına karşılık her çözümlendirme işleminde 3 ml HNO₃ kullanılmıştır. Daha sonra ise aynı nitrik asit miktarında 7 ml ve 7,5 ml HCl oranlarıyla çalışılmıştır. Bu deneylerde ise daha önceki çalışmalardan farklı olarak başlangıçta çözümlendirme nitrik ve klorik asit karışımı halinde hazırlanmış olan kral suyu ile başlatılmamış, direkt olarak nitrik asitte çözümlendirme yapılmıştır. 20 dak. beklendikten sonra klorik asit ilavesi yapılarak tekrardan kral suyu ile

çözündürme işlemine geçilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda Şekil 5.15'teki grafik elde edilmiştir.



Şekil 5.15: 80 °C sıcaklık ve 3 ml HNO₃ miktarında, altın alaşımları kullanılarak yapılan çözümlendirme deneylerinde, HCl/HNO₃ oranlarına göre çözeltiliye geçen altın miktarında ki değişim

Kral suyundaki asitlerin karışık olarak çözeltiliye verilmesi durumunda (15,5 ml ve 11,5 ml HCl'ye karşılık 3'er ml HNO₃) çözümlendirme işlemi sonucunda alaşım içinde bulunan 2 g altının tamamı çözeltiliye geçmiştir. Oran olarak 5,17 ve 3,83 çözümlendirme için uygundur. Ancak 7,5 ml HCl ve 3 ml HNO₃ (2,5 asit oranında) hacimleriyle oluşturulan kral suyunda çözümlendirme % 100 verim sağlamamıştır. Alaşım yapısında bulunan gümüşün, gümüş klorür oluşturarak reaksiyonu geciktirdiği düşünülerek önce sistemdeki gümüşün ve beraberinde bazik metallerin çözümlendirilmesi için sisteme önce nitrik asit (3 ml) ilave edilerek 20 dak. beklenmiştir. 20 dak. sonunda yeterli nitroz çıkışı gözlemlendikten sonra HCl (7,5 ml) ilavesi yapılmıştır. 2,5 saat sonunda çözümlendirme işlemine son verildiğinde çözünmenin % 100 sağlandığı görülmüştür. Aynı uygulamayla, 3 ml nitrik asit miktarı değiştirilmeden klorik asit miktarı 7 ml'ye indirilerek deney bir daha tekrarlanmıştır. 2,5 saat sonunda çözeltilideki altın miktarları incelendiğinde en

çok altının kırmızı alaşımdan çözeltiliye geçtiği (% 100 verimle 2 g altın çözeltiliye geçmiştir), daha sonra kırmızı alaşımı takiben yeşil (% 97 verimle 1,94 g altın çözeltiliye geçmiştir) ve kırmızı (% 95 verimle 1,9 g altın çözeltiliye geçmiştir) alaşımdan çözeltiliye geçtiği görülmüştür.

Alaşım altınlar ile yapılan deneyler sonucunda 4,5 ml nitrik asit ve 7,5 ml klorik asit kullanımı sonucunda çözeltiliye geçiş tam verimle gerçekleşirken saf altın ile yapılan deneylerde aynı asit miktarlarında çözünme tam verimle gerçekleşmemiştir. Kral suyu oluşumu sırasında nitrozil klorür (NOCl) ve klorür gazlarına ayrışmasından dolayı sürekli olarak bir nitrik asit ve klorik asit tüketimine sebep olur. Bu bilgiden faydalanarak saf altın ile yapılan deneyler sırasında sadece altın bulunduğu kral suyundaki nitrik asit altını tek başına çözemediğinden büyük bir kısmı klorik asidin parçalanmasına harcanmakta ve klorik asidin altını klorür kompleksi olarak çözeltiliye geçirmesi zaman almaktadır. Alaşımlarla yapılan deneylerde ise, alaşım içinde bulunan diğer metallerin nitrik asit tarafından çözümlendirilmesi ile nitrik asidin bir kısmının bu işlem için harcanması klorik asidin bozunmasını geciktirmekte ve bu da reaksiyonun daha çabuk gerçekleşmesini sağlamaktadır.

Literatürde kral suyunun kullanımı için değişik oranlar verilmektedir. Bulunan bu oranlara göre HNO₃ ve HCl 1-4 veya 1-4,2 hacimsel oranında karıştırılarak elde edilir [36]. Diğer bir orana göre kral suyu 1-4,5 HCl ve HNO₃ karıştırıldığında elde edilir ve 1 kg hurda için 3,5-5 litre kral suyu kullanılmaktadır [14]. 1-4 hacimlerinde karıştırılarak oluşturulan kral suyunun genellikle 3,5-5 l aralığında kalan kısmı kadarı 1 kg hurdanın kullanılır. Genellikle hurdaların çoğunluğu 4,5-5 l hacim aralığında çözümlendirilir [37]. Literatürden elde edilen başka bir karışım miktarına göre 1 kg hurda için 4-6 kg arası kral suyu kullanılır [38].

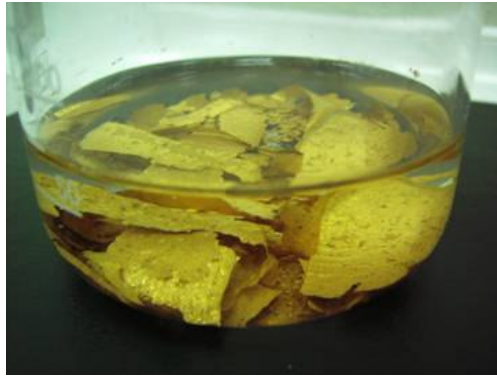
Deneyler sonucu elde edilen verilere göre asitlerin aralıklarla karıştırıldığı asit miktarlarının asgari tutulduğu uygulamamda 1 g altın içeren 1,71 g alaşım için 5,5 ml kral suyu (1,5 ml HNO₃ ve 3,75 ml HCl) kullanılmıştır. Aynı miktardaki alaşım için tam çevrimli sistemde 5 ml kral suyu (1,5 ml HNO₃ ve 3,5 ml HCl) kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre, asgari asit kullanımında, 1 g alaşım başına 2,9 ml kral suyu olarak belirlenmiştir. Bu elde edilen değer literatürde karşılaşılan bütün değerlerden daha düşüktür.

5.1.2. Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Kimyasal çöktürme deneylerinde öncelikle saf altın çözümlendirildiği kral suyundan, daha sonra altın alaşımlarının çözümlendirildiği kral suyundan çöktürme deneyleri yapılmıştır. Elde edilen veriler tam çevrimli sistemde kullanılmıştır.

5.1.2.1. Saf Altın Kullanılarak Yapılan Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Saf altın kullanılarak yapılan çöktürme deneylerinde, kral suyundaki altın miktarına bağlı olarak 3. bölümde (daha önce yapılmış çalışmalar) verilen 3.1 ve 3.2 reaksiyonlarına göre gerekli olan sodyum bisülfid miktarları hesaplanmıştır. Reaksiyon 3.2 sonucunda çözeltideki altın çökmektedir. Öncelikli olarak aşırı miktarda sodyum bisülfid etkisini görmek amacıyla altını çöktürmek için gerekli olan bisülfid miktarının 16 katı denenmiş ve aşırı miktarda çöktürücü ilavesi ile beklenenin dışında bir durum gerçekleşerek, saf altın içeren kral suyunda saatler sonra bile herhangi bir değişim gözlemlenmemiştir. Çökmenin tamamlanması ancak ikinci gün sonunda gerçekleşmiştir. Çökme ince partiküller şeklinde değil, levhasal bir şekilde altının çözeltinin içinde bulunduğu beherin iç yüzeyine zayıfça yapışması ile gerçekleşmiştir.Şekil 5.16'da stokiyometrik gerekli miktarın 16 katında çökelen altının levhasal şekli görülmektedir.



Şekil 5.16: Stokiyometrik miktarının 16 katı miktarında sodyum bisülfid ilavesinde çökelen altın

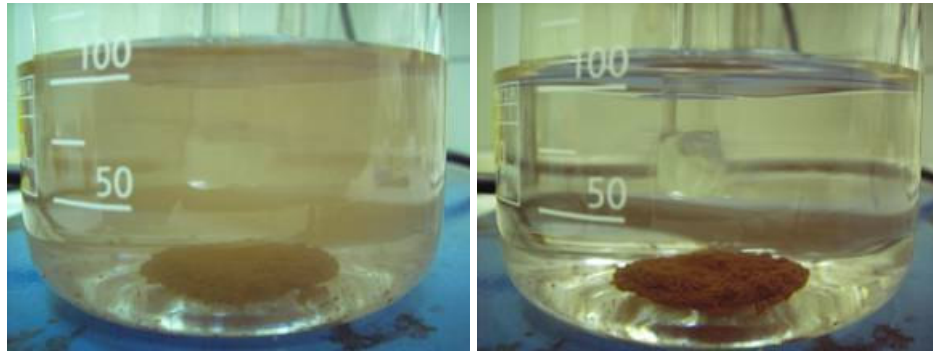
16 kat sodyum bisülfid ilavesinden sonra 8, 4, 2, 1,75, 1,5 kat sodyum bisülfid miktarları denenmiş ve çözeltideki altının tamamının toz halinde (altın kahvesi) çöktüğü görülmüştür. Bisülfid ilavesi yapıldıktan 10 saniye sonra çözelti içinde bulutlanma şeklinde koyu kahve altın tanelerinin oluşmaya başladığı ve hemen

ardından çökelme reaksiyonunun hızının arttığı bir belirtisi olarak renginin koyu kahverengiye dönüştüğü gözlemlenmiştir. Reaksiyonun 10. dakikasından sonra çözelti rengi açılmaya başlamakta 20. dakikadan sonra ise saydam hale çok yaklaşmaktadır. Tanelerin tamamının çökmesi için 24 saat beklenmiştir. Altının kompleks yapısından kurtulup, tamamının çok ince boyutlu metal taneleri haline dönüşmesinden, oluşturduğu partikül bulutunun tamamen dibe çökmesinden ve çözeltiye renk veren başka bir metal bulunmamasından dolayı çökmenin bitiminde saydam renkli bir çözelti elde edilir. Çözelti içinde altının çökmesi 5.17’de kademeli olarak gösterilmiştir.



(a) 5 dakika sonra

(b) 10 dakika sonra



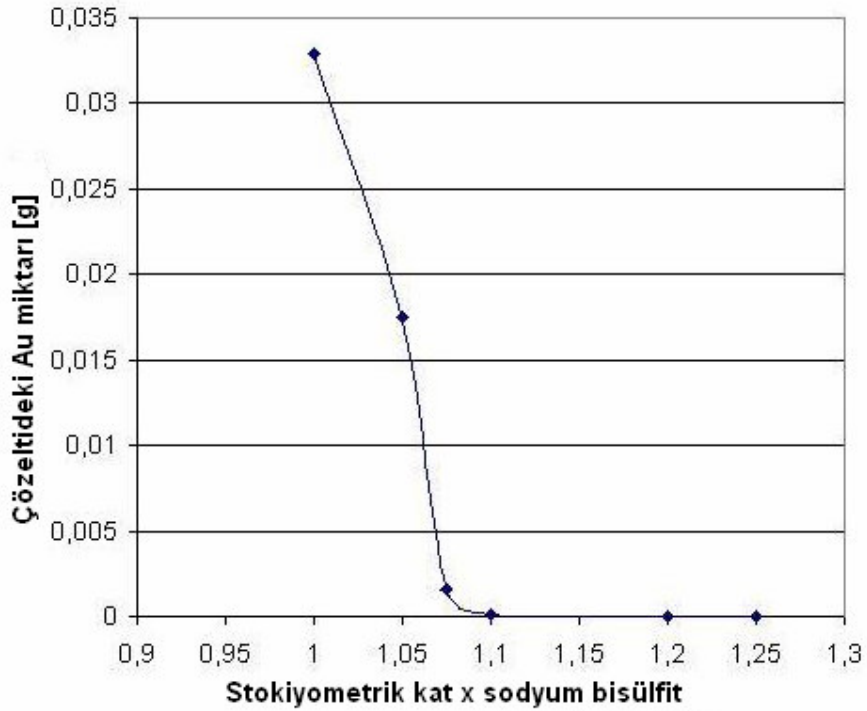
(c) 15 dakika sonra

(d) 24 saat sonra

Şekil 5.17: 5, 10, 15 dakika ve 24 saat sonunda çökme işleminin olduğu çözelti

1,5 kat sodyum bisülfid ilavesinden sonra 1,25 - 1 aralığındaki stokiyometrik katlar denenmiş ve sonucunda Şekil 5.18’deki grafik elde edilmiştir. Bu grafikten anlaşıldığı üzere bisülfitten sadece altın klorür kompleksinden içeren kral suyu çözeltisine stokiyometrik miktar kadar ilave edilmesi durumunda, başlangıçta çözeltide 0,5 g bulunan altının çoğu çökmekte ancak teorik olarak yeterli olan bu miktarın pratikte yetmediği görülmektedir. Bu sonuçtan dolayı 1,05 ve 1,75 katlar da

denemiş ancak çökme veriminin % 100 verimle gerçekleşmediği saptanmıştır. 1,05 katta iken verim % 6,4 (0,032g Au çözeltilde), 1,075 katta iken verim (0,0015g Au çözeltilde) % 0,3 olmuştur. Sadece altın klorür içeren kral suyu çözeltisi içine teorik olarak gerekli olan NaHSO_3 miktarının 1,1 katı kadar ilave edilmesi durumunda çökelmenin tam verimle gerçekleştiği görülmektedir. 1,1 katın üzerindeki değerlere çıkıldıkça verimde herhangi bir değişiklik olmadığı da görülmüştür. Aşırı ilavelerinde rahatsız edici SO_2 gaz çıkışlarına sebep olduğu literatürden bilinmektedir. Bisülfid miktarının belirlenmesi amacıyla yapılan ön deneylerde sodyum metabisülfidin neminin gitmesi ve ağırlık hesaplarının tutması amacıyla 100°C sıcaklıkta bir hafta ya da daha uzun süreli olarak bekletilmesi sonucunda bisülfidin redüktan etkisinde azalma görülmüş ve optimum 1,1 katta bulunan değerler daha yüksek çıkmıştır. Daha sonra sıcaklık 70°C 'ye indirilmiş ve bisülfid hep bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Kurutma sıcaklığının değiştirilmesi sonucunda uzun sürelerde bile kalsa optimum belirlenen noktada bir değişiklik olmamıştır [24].



Şekil 5.18: Sodyum bisülfid ilavesi ile saf altın çözümlendirilmesi ile hazırlanan kral suyunda Au miktarının değişimi

Çöktürme deneylerinde kullanılan çözeltiler kurumaya yakın bir zamana kadar kaynatılmış böylelikle nitrik asit miktarının asgari seviyede tutulması sağlanmıştır.

Daha sonra asgari miktarda asit içeren bu çözeltiler üzerinde kral suyunu oluşturan asitlerin etkileri incelenmiştir. Bu amaçla bisülfid ilavesinden önce çözeltilere 1,75 ve 5,25 ml miktarında fazladan klorik asit eklendi, daha sonra çöktürme deneyleri sırasında optimum kullanım miktarı belirlenen bisülfitten belirlenen miktar(stokiyometriğin 1,1 katı) kadar ilave edildi. Yapılan çalışmalar sonucunda altın ile klorür kompleksi oluşturan HCl'nin fazladan kullanımının çökme verimi üzerindeki etkisi hakkında fikir verebilecek Şekil 5.19'da bulunan grafik elde edilmiştir. HCl kullanımındaki artışla beraber çöken altın miktarında herhangi bir değişiklik olmamış ve çözeltideki altının tamamı altın kahvesi halinde çökelmiştir. Bu durumda fazladan klorik asit kullanımının çökme verimi üzerinde herhangi bir etkisinin olmadığı anlaşılmıştır. Kral suyunun klorik asit ve nitrik asit karışımı olduğu ve içerdiği klorik asidin Cl⁻ iyonu kaynağı olduğu ve görevinin ise çözeltideki Au³⁺ ile reaksiyon verip (reaksiyon 5.1) AuCl₄⁻ iyonları oluşturmak olduğu bilinmektedir.



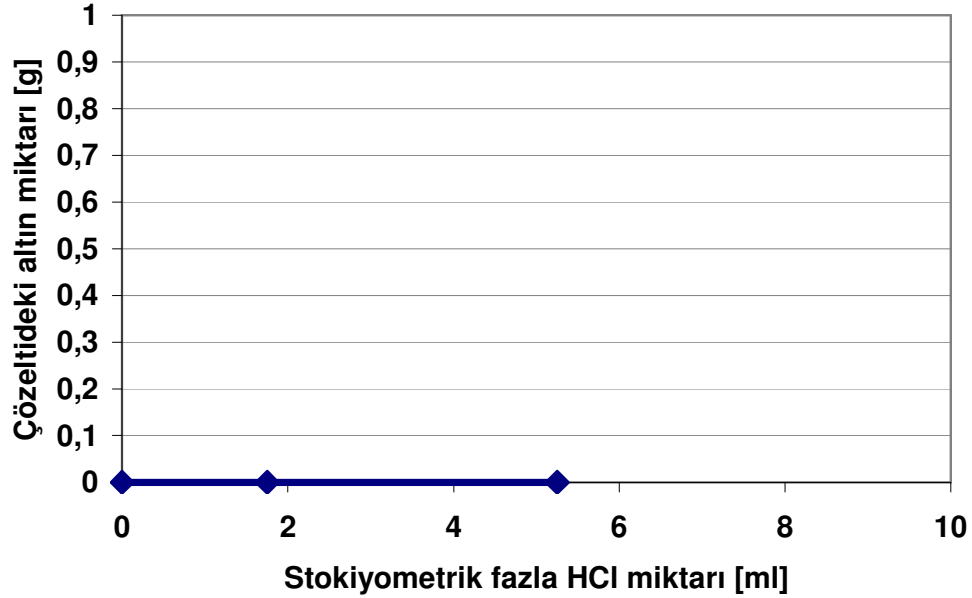
Bu reaksiyon ancak ortamda aktif oksijen taşıyıcı bir ajan olması durumunda gerçekleşebilmektedir. Kral suyunu oluşturan ikinci bileşen olarak kuvvetli bir oksitleyici olan nitrik asit (H₂O.NO₂.3O*) kullanılır [22].

Klorik ve nitrik asidin karıştırılması sonucunda (reaksiyon 5.2) çok hızlı bir reaksiyon gerçekleşir. Reaksiyon sonucunda uçucu ürünler oluşur ve kral suyu bu oluşumlar sonucunda kuvvetini kaybetmeye başlar. Ürünler arasındaki nitrosil klorür azot okside ve klorür gazlarına ayrışır (reaksiyon 5.3) ve bu yüzden reaksiyonlar sonucunda kral suyundan klor, nitrosil klorür ve azot oksit gazlarının çıkışı gerçekleşir. Kral suyunun asitlerin karıştırılması sonucu oluşan sarı rengi, ürünlerin çözeltilere kazandırdığı bir özelliktir [39].



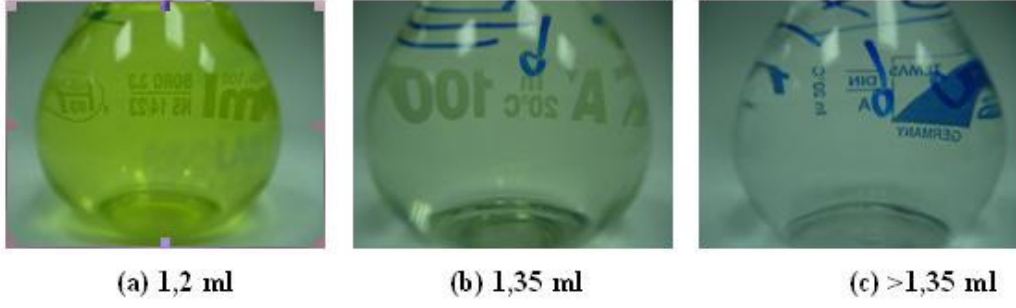
Klorik asidin ek olarak bir oksidana ihtiyaç duymasından ötürü sadece klorik asit miktarının artırılması ve oksidan miktarının değiştirilmemesi çökmenin tamamlandığı çözeltide altın miktarını değiştirmemektedir. HCl değişiminin etkisi

incelendikten sonra oksitleyici ajan olarak kullanılan HNO_3 'ün etkisi incelenmiş ve bu çalışanın sonucunda elde edilen veriler ışığında oluşturulan Şekil 5.20' de gösterilmiştir.

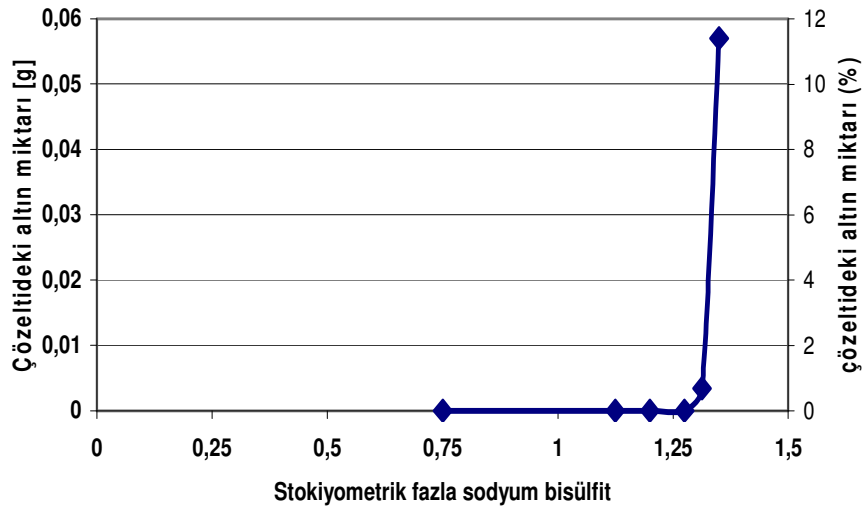


Şekil 5.19: Çökeltmenin %100 verimle tamamlandığı çözeltide fazla klorik asidin (1,75 ml ve 5,25 ml fazla klorik asit miktarlarında) çözeltideki Au miktarına etkisi

HNO_3 değişiminin çökeltme işleminin tamamlandığı çözeltideki etkisinin incelendiği deneylerde asit miktarının sadece altını çözeltide tutmaya yetecek kadar bulunduğu saf altın kullanılarak hazırlanan kral suyu çözeltilisine 0,75, 1,125, 1,2, 1,275, 1,312 ml hacimlerinde HNO_3 ilaveleri yapıldıktan sonra bisülfid çözeltileri ilave edilerek her kral suyu çözeltisi için ayrı ayrı Au çökme verimi kontrol edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre 0,5 gram altın içeren 100 ml kral suyu çözeltisinde fazla nitrik asit miktarının 0,75,1, 1,125, 1,2, 1,275 ml olduğu durumlarda çözeltideki altın miktarında bir artış görülmemiş ve çökeltme reaksiyonları % 100 verimle gerçekleşmiştir. 1,275 ml nitrik asit miktarından daha yukarı çıkılmasıyla çözeltideki altın miktarında bir artış görülmüş, bu değer 1,3'ün üzerine çıkarıldığında ise çözeltideki altın miktarındaki artış hızlanmıştır. Normal asit miktarlarında optimum orandaki bisülfid ilavesinde kompleks yapı içinde bulunan altının tamamının çökmesi gerekirken altının %10'dan fazlasının çökmeden kaldığı saptanmıştır. Altının 1,2, 1,3 ve 1,35 ml hacimlerinde fazla nitrik asit içermesi durumunda kral suyunda çözeltideki renk değişimleri Şekil 5.20.'de gözükmemektedir.



Şekil 5.20: Farklı hacimlerde fazla HCl kullanılması durumunda kral suyundaki renk değişiminin gözlemlenmesi

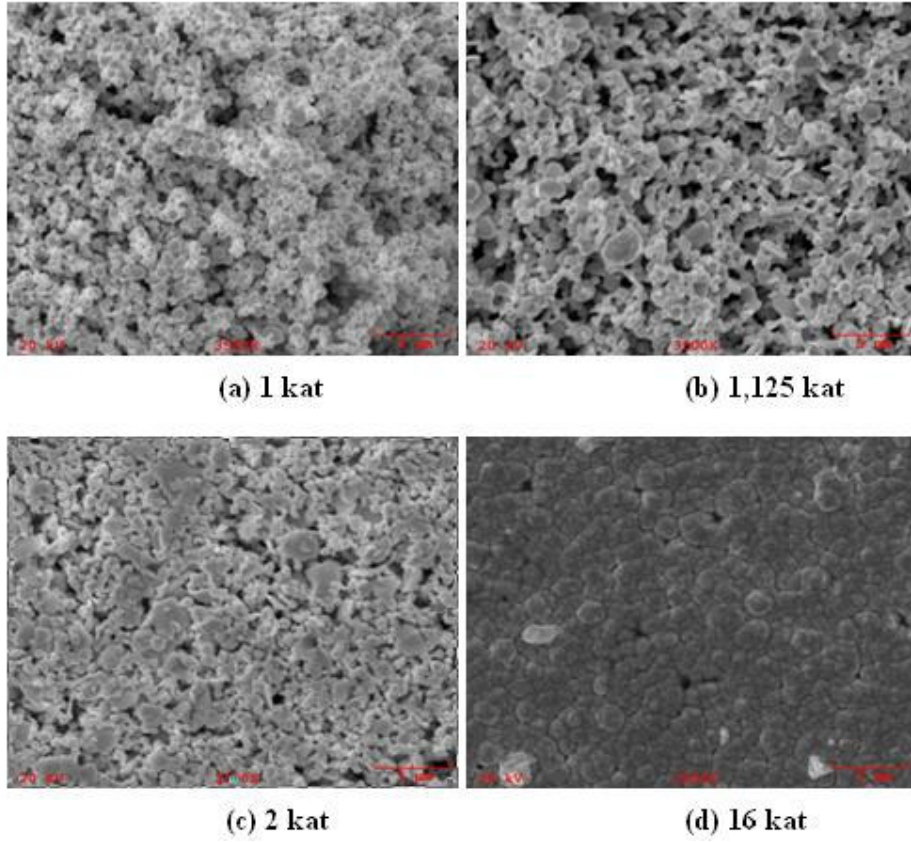


Şekil 5.21: Çökelmenin %100 verimle tamamlandığı çözültide fazla nitrik asidin (0,75-1-1,125-1,2-1,275-1,3-1,35 ml fazla nitrik asit ilavelerinde) çözültideki Au miktarına etkisi

Kral suyunun oluşması ve altının tamamıyla çözültiye geçebilmesi için ilave edilmesi zorunlu olan nitrik asit çözümlendirme deneyleri sonucunda elde edilen değerlerin üzerinde ilave edildiği zaman, kral suyunda ki oksitleyici vazifesinden dolayı Au metalinin HAuCl_4 kompleksine dönüşmesini kolaylaştırmakta ya da başka bir ifadeyle ilave edilen bisülfiti oksitleyerek Au'nun metalik hale geçmesini zorlaştırmaktadır.

Çöktürme deneyleri sonucunda elde edilen altın kahvesindeki altın tanelerinin çöktürme sırasında kullanılan bisülfid miktarına göre nasıl bir değişim gösterdiğinin incelenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu ile çöktürülen altın keklerinin fotoğrafları çekilmiştir. Bu amaçla stokiyometrik miktarların 1, 1,125, 2 ve 16 kat

kullanımları durumunda elde edilen metalografik görüntüler Şekil 5.24'te gösterilmiştir.



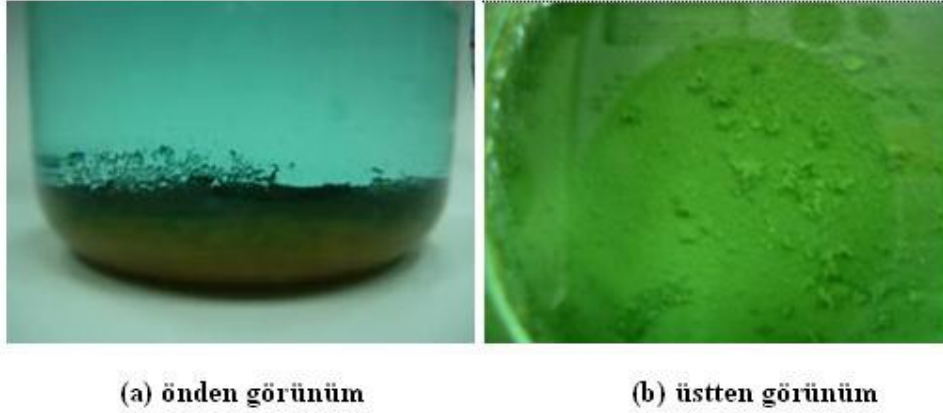
Şekil 5.22: Değişen bisülfıt miktarlarına göre altın kahvesini oluşturan tanelere ait SEM mikrografları; a) stokiyometriğin 1 katı bisülfıt ilavesinde, b) stokiyometriğin 1,125 katı bisülfıt ilavesinde, c) stokiyometriğin 2 katı bisülfıt ilavesinde, d) stokiyometriğin 16 katı bisülfıt ilavesinde,

Stokiyometrik miktar kadar bisülfıt ilavesi yapıldığında çökeltme % 100 verimle gerçekleşmemiştir. 1 kat kullanımında oluşan çökelti taneleri eş eksenli olup aglomere boyutları 0,2 ile 1.2 μm arasında değişmektedir. Optimum nokta olarak belirlenen 1,125 kat bisülfıt ilavesi ile gerçekleştirilen çöktürme deneyi sonucu çökelen altın tanelerinden oluşan aglomere boyutları genel olarak 1 kat bisülfıt ile çöktürülerek elde edilen aglomerelerden daha büyük boyutta olduğu görülmektedir. Aglomere boyutları 0,3-3 μm aralığında kalmaktadır. Bisülfıt miktarı 2 katına çıkarıldığında elde edilen çökelti aglomeleri 1 ve 1,125 katlarda elde edilen aglomelere göre daha büyük boyutlarda olup, en küçük aglomere boyutu 0,4 μm ve en büyük aglomere boyutu 3,75 μm olarak belirlenmiştir. 16 kat bisülfıt kullanımından sonra oluşan altın kahvesindeki aglomelerin boyutları ortalama 2,5

µm olup, taneler arası mesafeler azalmıştır. Elde edilen bu yapıda taneler 1 katta olduğu gibi eş eksenli olmakla beraber tanelerin birleşerek daha büyük taneler oluşturduğu görülmektedir. 16 kat bisülfid ilavesinde çökeltme diğer ilave miktarlarında olduğu gibi gerçekleşmemiş ve 2 gün içinde çökeltme işlemi tamamlanmış ve Şekil 5.16'da verilen şekilde gösterildiği gibi kompakt bir yapıda ince bir altın levhası halinde bulunduğu beherin çeperlerine yapışmıştır.

5.1.2.2. Altın Alaşımaları Kullanılarak Yapılan Kimyasal Çöktürme Deneyleri

Altın dışında gümüş, çinko, nikel ve bakır içeren kral suyuna sodyum bisülfid ilavesi ile gerçekleştirilen çöktürme deneyinde saf altın içeren kral suyu çözeltisinde de olduğu gibi öncelikle 10 saniye sonunda çözelti renginde bir açılma daha sonra bulut görüntüsünde altın tanelerinin oluşumu gözlenmiştir. Çökeltmenin tamamlanması için 24 saat beklenmiş ve Şekil 5.23'de görülen beher içinde bulunan mavimsi çözelti ve kahverengi altın telvesi elde edilmiştir.

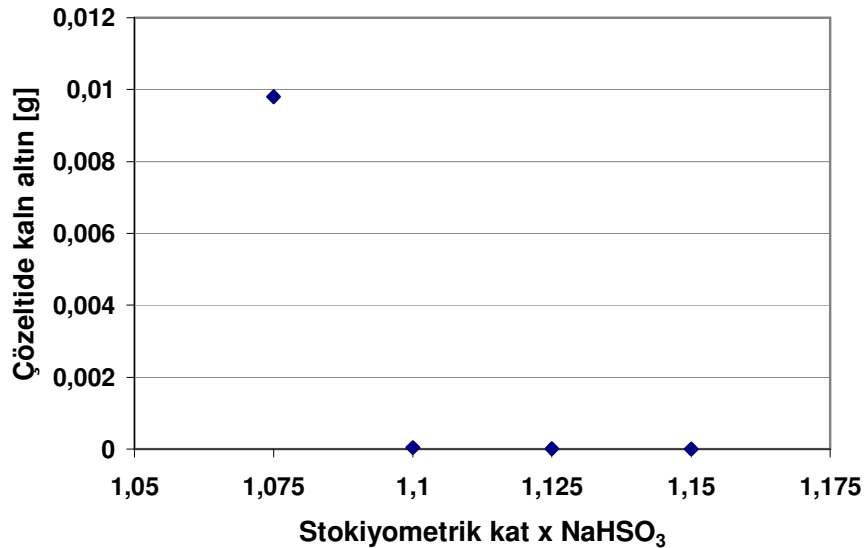


Şekil 5.23: Alaşım ile çözümlendirme sonunda elde edilen çözeltiden bisülfid ile çöktürme sonrasında oluşan katı altın telvesi ve altın içermeyen kral suyu çözeltisinin önden (a) ve üstten (b) görünümü

Sadece metal olarak altın içeren kral suyundan kimyasal çöktürme çalışmasından sonra aynı işlem beyaz altın alaşımının çözümlendirildiği kral suyu çözeltilerine de uygulanmıştır. Bu deney serisinde teorik olarak gerekli olan miktarının 1,075-1,1-1,125 ve 1,15 katları kadar sodyum metabisülfid içeren çözeltiler çöktürme amaçlı olarak kullanılmıştır. Deney sonucunda elde edilen çökme davranışının grafiği Şekil.5.24.'te görülmektedir. Bisülfid miktarı stokiyometrik değer kadar ilave edilmesi durumunda yetmeyeceği saf altın ile yapılan deneyler sonucunda

anlaşılmıştır. Bu sebepten ötürü alaşım altın ile çalışırken ilk denenen 1,075 kat değeridir ve bu miktarda bisülfite kullanıldığında çözeltilerde 0,0098 g altın kalmaktadır. Bu değer başlangıçta çözeltilerde bulunan altının (0,5 g) % 1,96'sıdır. sonrasında 1,1 kat denenerek çözeltilerdeki altının ilk olarak 0,00004 g' a, daha sonra 1,125 kat denenerek 0,00001 g' a (% 0,002) kadar inmiştir. Yani stokiyometrik değerin 1,1 katından itibaren çözeltilerdeki altın tamamıyla bitmektedir. Çökeltmenin tamamlanmasının ardından katı-sıvı ayırımı yapılarak ince taneli altın kahvesi kral suyundan uzaklaştırılır.

Saf altın ve alaşım altın kullanılarak yapılan deneylerde elde edilen verilerden yola çıkarak iki farklı altın çözeltisinin bisülfite ile yapılan çöktürme uygulamalarından benzer sonuçlar elde edilmiştir. 1,075 kat ilavesinde saf altınlı çözeltilerde 0,0015 g Au kalırken Au alaşımlı çözeltilerde aynı bisülfite ilavesinde 0,009 g Au kalmıştır. Bunun dışında çözeltilerdeki altın açısından sayısal farklılıkta görülmemektedir. İki deney serisinde de 1,1 kat çöktürücü ilavesinde çözeltilerde Au kalmamaktadır. Şekilde çökme karakterin sahip olduğu ve sayısal değerler arasında da çok büyük farklar olmadığı gözlemlenmiştir. Bir başka deyişle çözeltilerde altın dışında diğer metallerin (bakır, nikel, çinko) bulunması reaksiyonu etkilememekte ve bunun sonucunda verim ve ilave edilecek optimum miktar değişmemektedir.



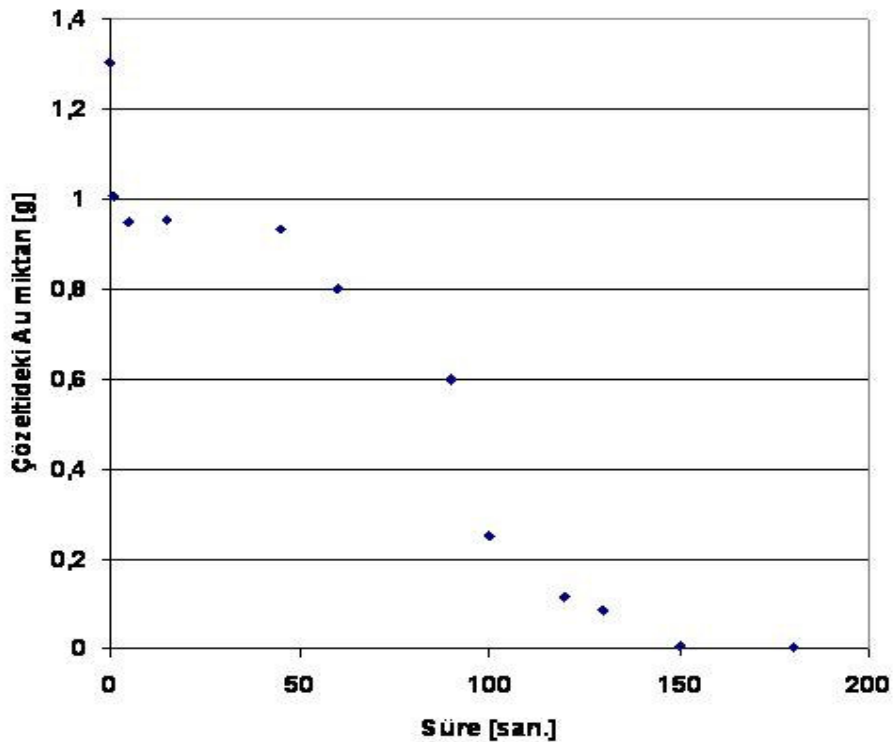
Şekil 5.24: Sodyum bisülfite ilavesi ile beyaz altın alaşımının çözümlendirilmesi ile hazırlanan kral suyunda Au miktarının değişimi

5.2. Tam Çevrimli Sistemde Rafinasyon Deney Sonuçları

Tam çevrimli sistem ile yapılan ön deneyler sırasında sistemin güvenirliliğinin görülebilmesi için sadece bakır kullanılarak çalışılmıştır. Optimum şartlar için belirlenenlerin çok üstünde dahi bisülfid ilavesinin bakırı çöktürmediği görülmüştür. Daha sonra beyaz, kırmızı ve yeşil altın alaşımları kullanılarak çalışılmıştır. Kullanılan asitlerin oranı laboratuvar ölçekli literatürden elde edilen veriler deneylerin sonuçları baz alınarak belirlenmiştir. Laboratuvar ölçekli olan sistemden büyük sisteme geçerken buharlaşma kayıpları azalacağından, reaksiyonun tamamlanması için daha düşük asit miktarında ve daha kısa sürede çözünmenin tamamlanacağı öngörülmektedir. Küçük sistemde yapılan deneylerde 1 g altın karşılığı kullanılan asit miktarları 4 ml HCl'e karşılık 1,5 ml HNO₃ ve çözündürme süresi 2-2,5 saat aralığında iken büyük sisteme geçildiğinde öngörüldüğü gibi daha düşük değerler elde edilmiştir. Çözündürme için gerekli süre 45 dak. sürerken, kullanılan asit miktarları HCl için 1 g altın için 3,5 ml ve 1,5 ml HNO₃ olarak belirlenmiştir. Daha büyük endüstriyel bir sisteme geçildiğinde daha düşük değerlere inebileceği tahmin edilmektedir.

Beyaz, kırmızı ve yeşil alaşımlarla yapılan deneylerde 5 g altın alaşımı kullanılmıştır. Bu alaşımlar 14K olduğundan ve % 58,5'i altın olduğundan içerdiği altın miktarı 2,925 g' dır. Deneysel çalışmalar sırasında liç çözeltilisinden ve çöktürme sonrasında kimyasal analiz yapılmış ve altın değerleri belirlenmiştir. Bu değerler göre beyaz alaşımın tam çevrimli sistemde çözündürülmesi sonucunda alaşım % 100 verimle çözülmüş ve 2.99 g altın çözeltiye geçmiştir. Katı sıvı ayrımı yapıp çöken gümüş klorürler çözeltiden ayrıldıktan sonra çöktürme işlemine tabi tutulan kral suyu çözeltisinden alınan analiz sonucunda çözeltideki altın miktarının 0,00004 g olduğu saptanmıştır. Kırmızı altın alaşımı ile aynı deney tekrarladığında, liç çözeltisinde altın miktarı 2,897 g, kimyasal çöktürme sonrasında ise 0,00004 g olarak belirlenmiştir. Yeşil alaşım ile deney tekrarı yapıldığında da sonuçların benzer olduğu ve de liç çözeltisinde altının 3,0 g, çöktürme sonrası çözeltide 0,00006 g bulunduğu saptanmıştır. Alaşımın cinsi liç kademesinde ve çöktürme sonrasında çözeltide bulunan altın miktarını etkilememektedir. Laboratuvar ölçekli sistemde uygulanan yöntem sürekli olarak çalışan yarı-pilot sisteme aktarıldığında kullanılan asit miktarları ve süreler azalırken verimlerde bir değişiklik olmadığı da saptanmıştır.

Tam çevrimli sistemde deneyler tamamlandıktan sonra, aynı sistem için çöktürme kademesinde kinetik inceleme yapılmıştır. Bu deneyde 1., 5., 15., 45., 60., 90., 100., 120., 130., 150., 180. saniyelerde çekilen numunelerin analiz sonuçlarına göre Şekil 5.25'deki grafik elde edilmiştir. Deney sonuçlarına göre 2 g 14K kırmızı alaşım kullanılarak yapılan kimyasal çöktürme deneyinde çözeltiliye 1. saniyeden 5. saniyeye geçilirken çözeltideki altın miktarında hızlı bir azalma olmakta ve başlangıçtaki altın miktarının % 77' sine (1 g altın) inmektedir. 5. saniyeden itibaren çözeltideki altın miktarı daha yavaş azalmakta, 45. saniyeden sonra düşüş hızlanmakta ve 90. saniyede çözeltideki altın miktarı 0,6 g'a yani çözeltideki toplam altının % 46'sına inmektedir. 100.saniyede çözeltideki altın miktarı 0.25 g'a (% 19,2) düşmektedir. 120. saniyeden itibaren çökme hızında yavaşlama görülmüştür. 120. ve 130. saniyelerde başlangıçtakine göre hız düşmekte, çözeltideki altın miktarı 0,11 g (% 8,4) ve 0,084 g (% 6,4) olmaktadır. 150. saniyeden itibaren (0,0078 g ve % 0,6) hız çok düşmekte ve son olarak 180. saniyede altın miktarı 0,003 g' a (% 0,23) olmaktadır.



Şekil 5.25: Kırmızı alaşımın çözümlendirildiği kral suyu çözeltisinde kimyasal çöktürme sırasında çözeltideki altın miktarının zamana bağlı olarak değişimi

5.3. Geri Kazanım Deneyleri

Geri kazanım için öncelikle ramatın Şekil 4.1'deki diyagram üzerinden gidilerek yakılarak organik bileşiklerinin giderilmesi gerekmektedir.



Şekil 5.26: Manyetik ayırma ve gözle kontrol sonucu elde edilen parçalar

Yakma sonucu elde edilen küle uygulanan manyetik ayırma ve gözle kontrol yapıldıktan sonra manyetik olan parçalar (jilet, tel, kesici uçlar, metalik parçalar v.b.) ve manyetik olmayan parçalar kül içinden ayrılmıştır. Elde edilen parçalar Şekil 5.26'da görülmektedir.

Küle yapılan manyetik ayırma sırasında külden büyük oranda mıknatısa yapışan taneler olduğu fark edilmiştir. Bunun kül içinde bulunabilecek olan manyetik yapılardan veya statik yüklenmeden kaynaklanabileceği düşünülmüştür. Şekil 5.27.'de küle yapılan manyetik ayırma sonucu mıknatıs üzerine yapışan küller görülmektedir. Statik yüklenmeden dolayı mıknatısa yapışma olup olmadığını anlayabilmek için kül su içinde behere alınmış ve manyetik ayırma uygulanmıştır. Bu uygulama sonucunda külün mıknatıs tarafından çekildiği görülmüş ve külün statik olarak yüklenmediği anlaşılmıştır. Ancak küle manyetiklik kazandıran malzemenin hangi fazdan kaynaklandığı saptanamamıştır.



Şekil 5.27: Manyetik ayırma sonucu mıknatıs görüntüsü

Yapılan manyetik ayırma sonucunda büyük parçalar külden uzaklaştırılabilirken, küle genel bir manyetik seperasyon yapılmasının kül kaybına dolayısıyla büyük altın kayıplarına yol açmasından ötürü mümkün olamayacağı anlaşılmıştır. Külün tane boyutunun kontrol edilmesi elek analiz yapılmış ve de elde edilen sonuca göre tablo 5.2'deki veriler elde edilmiştir.

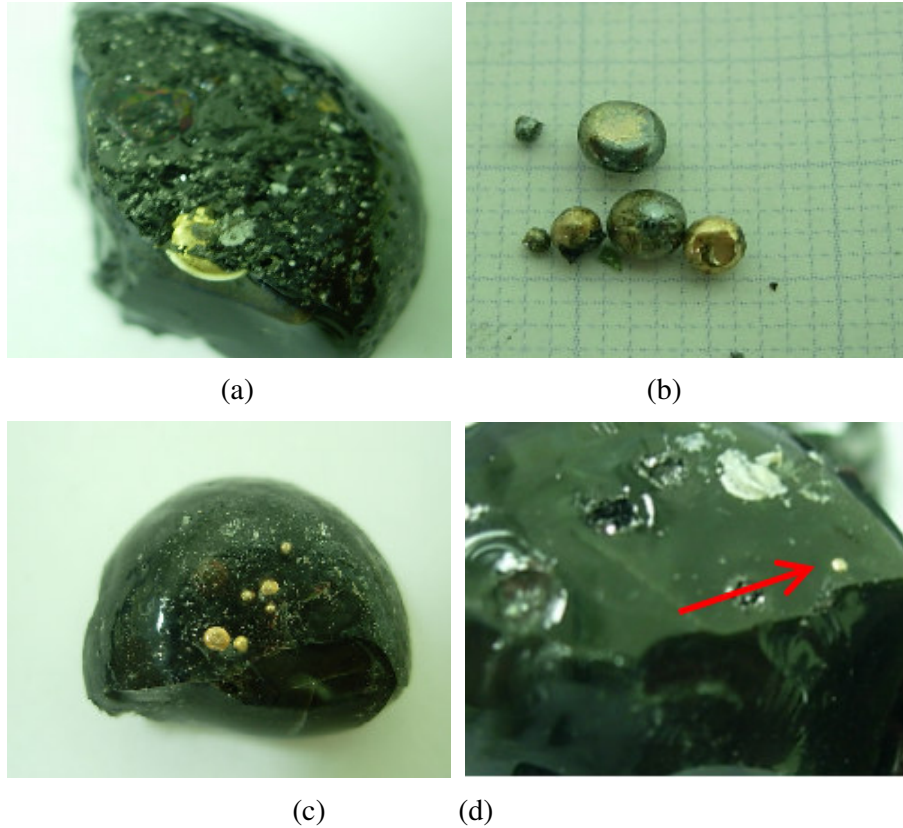
Tablo 5.3: Elek analizi sonucu tane boyut dağılımı ve altın içeriği

Elek Aralığı, meş	Kalan Kül [g]	Altın Miktarı	
		% Altın	Ağırlık [g]
+140	0,0505	7,43	0,0037
-140+170	0,057	0,93	0,0005
-170+200	0,3630	0,95	0,0034
-200+270	1,3618	0,77	0,01048
-270+325	1,2111	1,93	0,02337
-325	96,1	19,64	18,874
	Toplam: 99,14		Toplam Altın: 18,91

Elek analizi sonucunda önemli oranda altın 100 µm' dan daha büyük tane aralığında kalmakta, 45 µm altındaki taneler ise en büyük oranda altını içermektedir. Bu yüzden külün tamamı öğütülerek tane boyutu 45 µm altına indirilmiştir. Öğütülmemiş ve homojenleştirme amacıyla karıştırılmış külden alınan numunelerin altın analiz sonuçlarına göre külden % 20,02 ve 20,59 altın bulunmaktadır. Öğütülmüş ve homojenleştirme amacıyla karıştırılmış külden alınan numunelerden alınan altın analiz sonuçlarına göre külden % 19,66, % 19,68 altın bulunmaktadır. Ortalama bir değer alınır (% 19.67) ve toplam kül ağırlığı 1765,2 g olduğu da göz önünde tutulursa 347,215 g olarak hesaplanmaktadır. Ramatın alındığı işletmeden alınan bilgiye göre ramat içinde olması gerekli olan altın miktarı 348 g olarak bildirilmiştir. % 2,3'lük bir kayıp ile altın miktarı belirlenmiştir. Çok düşük miktardaki bu kayıp

yakma işlemi ve sonrasında külün temizlenmesi sırasında oluşan kayıplardan kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Geri kazanımın sağlanabilmesi için, elde edilen ramat külünün ergitilerek dore metal halinde kül içindeki değerli metallerin tam çevrimli sisteme dahil edilebilecek hale gelmesi gerekmektedir. Ergitme işlemi için küle boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$), sodyum nitrat (NaNO_3), pirit (FeS_2) gibi curuf yapıcılar ilave edilerek döküm yapılmıştır. Denemeler sonucunda uygun curuf elde edilebilmesine rağmen, döküm konusunda yeterli deneyim sahibi olunmayışı ve çalışılan ekipmanların çok küçük ölçekli olmasından dolayı, ergitme ve döküm kademesi yeterli verimle gerçekleştirilememiştir. Bu sebepten rafinasyon kademesine dore metali ikame olarak 14 K altın alaşımları ilave edilmiştir. Ergitme sırasında elde edilen uygun curuf şekli, elde edilen dore ve curuf içine kalan güverseler Şekil 5.28'de görülmektedir.



Şekil 5.28: Döküm sonrasında elde edilen curuf görüntüleri; a) Curuftan ayrılmış uygun bir dore bulyonu, b) Elde edilmiş çeşitli boyutlardaki dore bulyonları, c) Tek bir bulyonun oluşmadığı döküm sonrası görüntü, d) Curuf içinde kalmış olan küçük bir güverse

6. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tezi çalışması kapsamında altın saf ve alaşım halinde laboratuvar ölçekli ve yarı plot sistemde çözümlendirilerek çözeltiliye alınmış ve daha sonra bu çözeltilerden bisülfid çöktürmesiyle geri kazanılmıştır. Endüstriyel uygulamada elde edilen cila ramatı ise altın analizi yapabilmek ve geri kazanım yapılabilmesi için ön işlemlere tabi tutulmuştur. Bu deney serileri sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir;

1. Saf altın azami klorik asit kullanımında 80 °C'de yapılan deneylerde uygun asit miktarı, HCl için stokiyometrik gerekli olan değerin 7 katı (2 g altın için 23,5 ml) ve HNO₃ için stokiyometrik değerin 6 katı (2 g altın için 4,5 ml) olarak bulunmuştur.
2. Alaşım altın ile çözümlendirme deneylerinde, saf altın için geçerli olan asit miktarları alaşım çözümlendirmede yeterli olmadığından sıcaklık 80 °C'den 100 °C'ye kadar denenmiş ve 2 saat süreyle 100 °C'de %100 çözünme sağlanamamasına rağmen sıcaklık artışı ile çözünme verimi artmıştır. 2 saat sonunda yeşil alaşımında % 68, beyaz alaşımında % 69 ve kırmızı alaşımında % 95 altın çözünme verimi elde edilmiştir.
3. saat sürenin yetmemesi durumunda çözümlendirme 5 saate çıkarıldığında yeşil alaşımında % 88, beyaz alaşımında % 89 ve kırmızı alaşımında % 97 verim elde edilmiştir.
4. Sürenin etkisi yetersiz kalınca nitrik asit miktarı stokiyometrik miktarın 9,5 katına çıkarılmış (6,7 ml) ve çözümlendirme sonucunda 100 °C'den 60 °C'ye kadar sıcaklık aralığında yapılan deneylerde alaşımlar tamamıyla çözünmüştür.

5. Düşük asit miktarlarındaki çözünme davranışları incelendiğinde, saf altın kullanılarak 80 °C'de yapılan çalışmalarda 4,5 ml HNO₃ miktarına karşılık 15,5 ml, 11,5 ml, 8 ml HCl hacimlerinde çözünme % 100 verimle gerçekleşmiş ancak; 7,5 ml HCl kullanımında çözünme 2,5 saat içinde % 97,5 verimle tamamlanmıştır.
6. 3 ml HNO₃ hacmine karşılık 15,5 ml, 11,5 ml, 9 ml ve 8 ml HCl hacimlerinde çözünme tam verimle gerçekleşmiş ancak 7,5 ml HCl miktarında çözünme % 96 verimle tamamlanmıştır.
7. Saf altın için 2,5 saatlik çözümlendirme süresinde en uygun asit oranı 2,67 (8 ml HCl / 3 ml HNO₃) olarak belirlenmiştir.
8. Altın alaşımları ile yapılan çözümlendirme deneylerinde 4,5 ml HNO₃'e karşılık 15,5 ml, 11,5 ml ve 7,5 ml HCl hacimleri denenmiş ve üç alaşım içinde çözünme 2,5 saat sonunda tam verimle tamamlanmıştır.
9. Altın alaşımları ile yapılan çözümlendirme deneylerinde 3 ml HNO₃' e karşılık 15,5 ml, 11,5 ml HCl miktarlarında alaşımın tamamı çözünürken, 7,5 ml HCl hacminde, kırmızı alaşımda altının çözünme verimi % 78, yeşil alaşımda % 69 ve beyaz alaşımda ise % 62 olarak bulunmuştur.
10. Çözümlendirme işlemi öncelikle sadece nitrik asit içerisinde yapılırsa 7,5 ml HCl kullanımında çözünme tamamlanmakta, aynı uygulamada 7 ml HCl kullanımında ise kırmızı alaşımda çözünme % 100 verimle gerçekleşmektedir. Yeşil alaşımda % 97 verimle 1,94 g altın çözeltiliye geçmiş ve kırmızı alaşımda % 95 verimle 1,9 g altın çözeltiliye geçmiştir.
11. Çözümlendirme deneyleri sonucunda kral suyunu oluşturan en iyi asit oranı (HCl:HNO₃) 2,5 olarak bulunmuştur ve bu oran asitlerin ayrı olarak ilave edilmesi durumunda geçerlidir.
12. Kimyasal çöktürme amaçlı olarak aşırı sodyum bi sülfid (gerekli stokiometrik değer 16 katı) verilmesi durumunda çökeltme işlemi hemen gerçekleşmemekte ve 2 gün gibi uzun zaman sonunda çökeltme tamamlanmaktadır.

13. Sodyum bisülfid miktarı stokiyometrik miktarın 1,1 katı olduğunda gerçekleştirilen çöktürme deneyi sonucunda saf altın ile özömlendirme yapılarak elde edilen kral suyu çözeltisindeki altın miktarı 0,000065 g olarak belirlenmiştir. Sadece altın içeren kral suyu çözeltisinden çöktürme için optimum nokta 1,1 olarak belirlenmiştir. Ancak daha sonra yapılacak çalışmalarda olabilecek fiziksel kayıpları konpanse etmek için optimal bisülfid miktarı stokiyometrik değerin 1,125 katı olarak seçilmiştir.
14. Kral suyunda özömlendirme işlemi için gerekli olandan fazla klorik asit kullanılmasının elde edilen deneysel veriler sonucunda çöktürme verimini etkilemediği görölmüştür.
15. özömlendirme işlemi için gerekli olandan fazla nitrik asit kullanılmasının bi sülfid ile çöktürme verimini etkilediği saptanmıştır. 0,5 gram altın öktürölürken gerekli olandan 1,275 ml fazla nitrik asit kullanımından itibaren verim düşmekte 1.35 ml'de ise çözeltide toplam altının % 11,5'i çökmeden kalmaktadır.
16. Alaşım altın özömlendirilmiş kral suyu çözeltilerinden bisülfid ile yapılan çöktürme deneylerinde çöktürücünün miktarı stokiyometrik değerin 1,1 katı olduğunda çözeltideki altın miktarı 0,00004 g olmaktadır. Bu sonuç saf altın ile aynıdır ve çözeltideki diğer metal iyonları çökme verimini etkilememiştir.
17. Yarı plot sistemde yapılan deneylerde özömlendirme için gerekli olan asit miktarlarında ön göröldüğü gibi azalma olmuş ve 2 g altın için 7 ml HCl ve 3 ml HNO₃ kullanılmıştır.
18. Deneyler sonucu elde edilen verilere göre asitlerin aralıklarla karıştırıldığı asit miktarlarının asgari tutulduğu uygulamamda 1 g altın içeren 1,71 g alaşım için 5,5 ml kral suyu (1,5 ml HNO₃ ve 3,75 ml HCl) kullanılmıştır. Aynı miktardaki alaşım için tam çevrimli sistemde 5 ml kral suyu (1,5 ml HNO₃ ve 3,5 ml HCl) kullanılmıştır. Bu sonuçlara göre, asgari asit kullanımında, 1 g alaşım başına 2,9 ml kral suyu olarak belirlenmiştir. Bu elde edilen değer literatürde karşılaşılan bütün değerlerden daha düşüktür.

19. Bisülfid ilavesi ile çözeltideki altın miktarının değişiminin incelendiği çalışma sonucunda çökme reaksiyonun başlangıçta (1.- 45. saniyeler arasında) yavaş ilerleyip daha sonra (45.- 100. saniyeleri arasında) hızlandığı ve sonra tekrar (100. saniyeden sonra azaldığı) yavaşladığı belirlenmiştir. 150. saniyeden itibaren çok düşük bir hızla çökelmenin devam ettiği görülmüştür.
20. Cila ramatının yakılması sonucunda elde edilen küle mıknaatısla manyetik ve gözle ayırma sonucunda büyük parçalar ayrılabilirken külün geneline manyetik ayırma yöntemiyle ayırma gerçekleştirilememektedir. Çünkü kül yapısında bulunan bir fazdan dolayı manyetik özellik göstermekte ve ayırma esnasında küle beraber altının da büyük bir kısmı manyetik olarak külden ayrılmaktadır.
21. Elek analizi sonucunda kül tanelerinin % 96,1'inin 45 µm' nin altında olduğu saptanmıştır.
22. Homojenleştirme amaçlı olarak yapılan karıştırma işlemleri sonucunda külden analiz alınarak kül içinde toplam altın miktarı bulunmaya çalışılmıştır. Hata payı % 0,23 olacak şekilde saptanmıştır.
23. Ramat külünün ergitilmesi sonucu içerdiği değerli metallerin tamamı deneyim eksikliğinden dolayı alınmamıştır. Curuf kalitesi yüksek olmasına rağmen altın bulyon halinde alınamayıp güverseler halinde curuf içinde disperse olarak kalmıştır.

KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.**, 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, Germany.
- [2] **Önal, G.**, 1995. Altın üretimi ve çevre, Metal Dünyası, Nisan 1995, 24-25.
- [3] Tübitak internet sayfası, <http://www.biltek.tubitak.gov.tr/dergi/97/mayis/caglarin.html>
- [4] **Adak, L.**, Altın, Lisans Tezi, İ.T.Ü. Kimya Mühendisliği, İstanbul.
- [5] **Dennis, W., Çeviren : Tulgar, E.**, 1971. Demirden Gayrı Metaller Metalurjisi, İ.T.Ü. Matbaası, İstanbul.
- [6] İstanbul Altın Rafinerisi, Hizmet Yayınları, Mart 2005
- [7] **Kaplan, K.**, 2003. Türkiye’de Kuyumculuk ve Altın, İstanbul Ticaret Odası Yayınları, Mega Ajans Matbaası.
- [8] **Altıntepe, M.**, 2003. Altının farklı liç çözeltilerinde çözünme davranışı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [9] **Manziek, L.**, 1990. Precious Metals Recovery and Refining, Ilse V. Nilsen, U.S.A.
- [10] **Kalkavan, M.**, 1996. Altın üretimine genel bir bakış, Lisans Tezi, İ.T.Ü. Metalurji Mühendisliği, İstanbul.
- [11] **Emre, M.**, 2000. Nikelli ve nikelsiz altın alaşımlarının geniş bir bileşim aralığında fiziksel, kimyasal, mekanik ve alerjen özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [12] Ganoksin, <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/metal-waste.htm>

- [13] Metalurjik Atık ve Hurda Değerlendirme Prosesleri Ders Notları
- [14] **Loewen, R.**, 1989. Small scale refining of jewelers wastes, Precious Metals '89, Las Vegas, Nevada, U.S.A., March 443-464.
- [15] **Corti, C.**, 1997. Recovery and Recycling in gold jewellery production, Gold Technology, **21**, 9-14.
- [16] **Corti, C.**, 1997. In-house Gold Refining: The opinions, Gold Technology, **21**, 29-32.
- [17] Ganoksin, <http://www.ganoksin.com/borisat/nenam/ajm-roads-2-recovery.htm>
- [18] **Corti, C.**, 2001. Assaying of gold jewellery-Choice of technique, Gold Technology, **32**, 20-30.
- [19] Metalurji laboratuvarı-II, Demirdışı metaller ve ekstraktif metalurji grubu denyler, Küpelasyon.
- [20] **Smith, E.**, 1987. The Sampling and Assay of The Precious Metals, Met-Chem Research Inc., Colorado.
- [21] **Rose, T. And Newman, A.**, 1986. The Metallurgy of Gold, Met-Chem Research Inc., Colorado.
- [22] Soy ve Nadir Metaller Metalurjisi Ders Notları
- [23] **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
- [24] **Loewen, R.**, 1995. Small Scale Refining of Jewellery Waste, Jean Wilson Word Processing Services, Texas.
- [25] **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.
- [26] Basic Diagrams in Extractive Metallurgy Ders Notları

- [27] **Benner, L., Suzuki, T., Meguro, K.,** and Tanaka, S., 1991. Precious Metals Science and Technology, Ilse V. Nielsen, Texas.
- [28] İstanbul Altın Rafinerisi internet sayfası, <http://www.iar.com.tr/gecmis.htm>
- [29] **Sollom, K.,** 1994. Gümüş Rafinasyonu, Lisans Tezi, Metalurji ve Malzeme Müh., İstanbul.
- [30] **Duman, İ.,** 1995. Türkiye’de metalurji-çevre ilişkisi, Türkiye’de ve Almanya’da Madencilik ve Metalurji Sempozyumu, İ.T.Ü., İstanbul, 28-29 Eylül, s. 171-173.
- [31] **Raw, P.,** 2000. Gold losses and control in gold jewellery manufacture, Gold Technology, **29**, 17-24.
- [32] **Eddie, B.,** 2004. Controlling melt loss when melting gold alloys, 1st International conference on jewelery production technology, Vicenza, Italy, June 2004, 196-211.
- [33] **Mani, A., Saviano, G., and Massacci, P.,** 2001. Characterization of gold particles in recoverable waste matrix, Minerals Engineering, , Issue 12, December 2001, V. 14, 1679-1684.
- [34] **Chmielewski, A., Urbanski, T., and Migdal, W.,** 1997. Seperation technologies for metals recovery from industrial wastes, Hydrometallurgy, Volume 45, July 1997, 333-344.
- [35] **Calmanovici, B., Kerbel, H., and Gal-Or, L.,** 1983. Recovery of gold: Experiments with a low grade bench scrap, Gold Bull., V.16, 2, 44-45.
- [36] **Vitiello, L., Çeviren: Bonacia, E.,** 1995. Modern Teknik ve Pratik Kuyumculuk, Ajans-Türk Matbaacılık Sanyii A.Ş., Ankara.
- [37] <http://shorinternational.com/RefinAcidinstr.htm>
- [38] **Hoke, M.,** 1940. Refining Precious Metal Wastes, Met-Chem Research, U.S.A.
- [39] Wikipedia, http://en.wikipedia.org/wiki/Aqua_regia#How_it_works

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Denizli’de doğan Barış ERDEM, orta ve lise öğrenimini Vefa Anadolu Lisesinde tamamladıktan sonra 1998 senesinde İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği’nde lisans öğrenimine, 2003 senesinde İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı Malzeme Mühendisliği Programı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başlamıştır.