İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALTIN İÇEREN ASİDİK ÇÖZELTİLERİN BİTKİSEL ATIKLAR İLE İŞLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Barış GÖZÜAK

Anabilim Dalı : Metalurji ve Malzeme Mühendisliği
Programı : Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği

HAZİRAN 2007

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALTIN İÇEREN ASİDİK ÇÖZELTİLERİN BİTKİSEL ATIKLAR İLE İŞLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Met. Müh. Barış GÖZÜAK

(506041215)

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

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

HAZİRAN 2007

ÖNSÖZ

Tezin hazırlanması sürecinde bana en büyük desteği veren, çalışmayı yönlendiren, tezin yazımından literatür çevirisine kadar her konuda yardımcı olan çok değerli Hocam Sayın Prof. Dr. M. Ercan AÇMA' ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez konumun belirlenmesinden başlayarak, laboratuar çalışmalarımdan tezin yazım aşamasına kadar bana birçok konuda yardımcı olan Sayın Doç. Dr. Hanzade AÇMA'ya ve deneylerde ve literatür çevirilerimde benden hiçbir bilgisini esirgemeyen Dr. Serdar AKTAŞ'a teşekkür ederim.

Deneysel çalışmalarım boyunca kimyasal analizlerin yürütülmesi konusunda yardımlarını esirgemeyen Sayın Kimya Mühendisi Zehra İnci KOL'a ve gece gündüz demeden analizlerimi büyük bir titizlikle yapan sevgili arkadaşım Yüksek Kimyager Mehmet Hakan MORCALI'ya teşekkür ederim.

Aynı yollardan yürüdüğümüz ve beraber uykusuz kaldığımız bu günlerde desteğini her an hissettiğim sevgili dostum Yük. Müh. Kutluhan KURTOĞLU'na teşekkürü bir borç bilirim. Yüksek lisans eğitimim boyunca benden bilgilerini ve manevi desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Yük. Müh. Ahmet ÇETİN'e, Yük. Müh. Barış ERDEM'e, Jeoloji Müh. Cem ÇOLAKOĞLU'na, Yük. Müh. Mustafa Kemal GEÇİM'e ve Müh. Yeliz DEMİRAY'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca bana her konuda yardımcı olan Yük. Müh. Özgenur KAHVECİOĞLU'na ve Yük. Müh. Güldem KARTAL'a teşekkür ederim.

Ayrıca, her zaman olduğu gibi yüksek lisans eğitimim boyunca sevgisinin yanında desteğini de benden hiçbir zaman esirgemeyen İrem AYRANCI'ya teşekkür ederim.

Son olarak tezin bu hale gelmesi için maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme ve beni seven, bana değer veren tüm dostlarıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Haziran, 2007 Y. Met. Müh. Barış GÖZÜAK

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ v
ŞEKİL LİSTESİ vi
ÖZET viii
SUMMARY Xi
1. GİRİŞ ve AMAÇ 1
2. ALTIN ÜRETİMİ VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ 4
2.1. Dünyada ve Türkiye'de Altın 4
2.2. Altının Geri Kazanımında ve Rafinasyonunda Uygulanan Yöntemler 6
2.2.1. Hurdalardan ve Atıklardan Geri Kazanım Yöntemleri 7
2.2.1.1. Küpelasyon 7
2.2.1.2. Miller Prosesi 9
2.2.1.3. Kral Suyu Yöntemi 11
2.2.1.4. Doğrudan Oksitleyici Ergitme 12
2.2.2. Altının Rafinasyonu 14
2.2.2.1. Çeyrekleme 14
2.2.2.2. Wohlwill Elektrolitik İşlemi 15
2.2.2.3. Fizzer hücre işlemi 17
2.2.2.4. Ateşte Rafinasyon 18
2.2.3. Çözeltilerden Altının Geri Kazanımı 18
2.2.3.1. Aktif Karbonla İşleme 18
2.2.3.2. İyon Değiştirici Reçine 19
2.2.3.3. Solvent Extraksiyonu 19
2.2.3.4. Metal İyonlarının Yapraklara Yüklenme Mekanizması 20
2.3. Ağaç ve Yaprak Türleri 21
2.3.1. Türkiye'deki Ormanlarda Yaygın Görülen Ağaç Türleri 21
2.3.2. Yapraklar Hakkında Genel Bilgiler 23
2.3.2.1. Yaprağın Bölümleri 24
2.3.2.2. Yaprağın Biçimleri 25
2.3.2.3. Yaprak Damarları 27
2.3.2.4. Yaprağın Kenarları 28

3. BİTKİSEL ATIKLAR İLE GERİ KAZANIM YÖNTEMİ HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR 29

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR 40
4.1. Deneylerde Kullanılan Yaprak Numuneleri,Kimyasallar,Alet ve Cihazlar 43
4.2. Toplanan Yaprak Numunelerin Hazırlanması 44
4.3. Sentetik Altın Çözeltisinin Hazırlanması 46
4.4. Deneysel Prosedür ve Parametreler 46
4.5. Deneylerin Yapılışı 47
4.5.1. Tane Boyutunun Etkisi 47
4.5.2. Çalkalama Hızının Etkisi 48
4.5.3. Zamanın Etkisi 49
4.5.4. Çözelti pH'sının Etkisi 51

4.5.5. Yaprak Miktarının Etkisi 53
4.5.6. Katı sıvı ayırma türünün etkisi 55
4.5.7. Klorürlü çözeltilerden altının çeşitli ortamlara yüklenmesi.....56

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ.....59
5.1. Karıştırma Hızının İrdelenmesi.....59
5.2. Zamanın İrdelenmesi 59
5.3. PH'nın İrdelenmesi.....60
5.4. Yaprak Miktarının İrdelenmesi 60
5.5. Değişik yükleme ortamlarının İrdelenmesi.....61
5.6. Katı Sıvı Ayırım Türünün Etkisinin İrdelenmesi.....61
5.7. Yaprak Türlerinin Etkisinin İrdelenmesi 62
5.8.. Genel Sonuçlar 63
5.9. Öneriler 66

KAYNAKLAR 68

EKLER.....72

ÖZGEÇMİŞ 81

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1: Klorürlerin Kaynama. Sıcaklıkları.....10
Tablo 2.2: Türkiye'deki Başlıca Ağaç Türleri Ve Yayılış Alanları 23
Tablo 4.1: Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonun Özellikleri.....43
Tablo 4.2: Deneysel Çalışmada Kullanılan Yaprak Numuneleri 45
Tablo 4.3: Boyut Aralıklarına Göre Yüzde Altın Tutma Verimi 48
Tablo 4.4: Çalkalama Hızının Yüzde Altıntutma Verimine Etkisi.....49
Tablo 4.5: Zamanın % Altın Tutma Verimine Etkisi 49
Tablo 4.6: Ph'nın % Altın Tutma Verimine Etkisi.....51
Tablo 4.7: Yaprak Miktarına Bağlı Olarak Dişbudak Ve Anadolu Kestanesi'nin Yüzde Altın Tutma Verimleri 54
Tablo 4.8: Ayırma Yönteminin Yaprakların % Altın Tutma Verimine Etkisi.....55
Tablo 4.9: Aktif Karbon, Çay Üretim Atığı Ve Anadolu Kestanesi Yaprağının Aynı Şartlardaki Yüzde Altın Tutma Verimleri 57

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1: Tezin Bölümleri 3
Şekil 2.1: Altın Bulmak İçin Madenci Tavası Kullanan İşçiler....5
Şekil 2.2: Tipik Bir Küpelasyon İşleminin Kademeleri Gösterilmektedir 9
Şekil 2.3: Klorlama Zamanının Bir Fonksiyonu Olarak Empürite Konsantrasyonundaki Azalma....10
Şekil 2.3: Oksitlerin Sıcaklığa Bağlı Standart Serbest Enerji Dönüşümleri....13
Şekil 2.4: Direkt Oksitleyici Rafinasyon İşleminin Şematik Olarak Gösterimi 13
Şekil 2.5: Wohlwill Hücresinin Şematik Gösterimi....16
Şekil 2.6: Fizzer Hücresinin Şematik Gösterimi....17
Şekil 2.7: Tanen Molekülünün Tahmini Kimyasal Yapısı 20
Şekil 2.8: Türkiye'de En Çok Yayılış Gösteren Ağaç Türlerinin Bölgesel Dağılımı22
Şekil 2.9: Yaprağın Bölümleri 24
Şekil 2.10: Çiçeksiz Bitkilerin Yaprak Biçimleri 26
Şekil 2.11: Çiçekli Bitkilerin Yaprak Biçimleri....27
Şekil 2.12: Farklı Damar Tiplerindeki Yapraklar [24]....28
Şekil 2.13: Kenar Biçimleri Açısından Farklılık Gösteren Yaprak Örnekleri 28
Şekil 3.1: Zeytin Prinasının Adsorbsiyondan Sonraki Sem Görüntüleri....33
Şekil 3.2: Tanen Jelinin Metal Iyonu Tutma Mekanizması....37
Şekil 4.1 : Deneysel Sürecin Akış Şeması....42
Şekil 4.2: Zamanın Kızılçam İğne Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi....50
Şekil 4.3: Zamanın Dişbudak Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi....50
Şekil 4.4: Zamanın Pavlonya Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi....50
Şekil 4.5: Zamanın Anadolu Kestanesi Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi....51
Şekil 4.6: Ph'nın Kızılçam Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi 52
Şekil 4.7: Ph'nın Dişbudak Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi....52
Şekil 4.8: Ph'nın Pavlonya Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi....53
Şekil 4.9: Ph'nın Anadolu Kestanesi Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi 53
Şekil 4.10: Yaprak Miktarına Bağlı Olarak Anadolu Kestanesinin Yüzde Altın Tutma Verimi 54
Şekil 4.11: Yaprak Miktarına Bağlı Olarak Dişbudak'ın Yüzde Altın Tutma Verimi 55
Şekil 4.12: Ayırma Yönteminin Yaprakların % Altın Tutma Verimine Etkisi 56
Şekil 4.13: Ph'nın Anadolu Kestanesinin Altın Tutma Verimine Etkisi....57
Şekil 4.14: Ph'nın Aktif Karbonun Altın Tutma Verimine Etkisi 57
Şekil 4.15: Ph'nın Çay Üretim Atığının Altın Tutma Verimine Etkisi....58
Şekil 5.1: Altın Yüklenmiş Pavlonya Yaprağının 7500 Büyütmedeki Sem Fotoğrafı 64
Şekil 5.2: Altın Yüklenmiş Anadolu Kestanesi Yaprağının 7500 Büyütmedeki Sem Fotoğrafı 64
Şekil 5.3: Orjinal Altın Yüklü Anadolu Kestanesi Yaprak Külünü X-Işınları Analizini 65

Şekil 5.4: Yakılmış Altın Yüklü Anadolu Kestanesi Yaprak Külünü X-Işınları Analizi 65

ALTIN İÇEREN ASİDİK ÇÖZELTİLERİN BİTKİSEL ATIKLAR İLE İŞLENMESİ

ÖZET

Bu tez çalışmasında, hidroklorik asit ile sentetik olarak hazırlanmış 50mg/l altın içeren çözeltilerden bu metalin çeşitli türdeki yapraklara yüklenmesi deneysel olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda 16 farklı ağaç türünden toplanan yapraklar kullanılmıştır. Yaprakların yıkanıp kurutularak hazırlanmasından sonra her yaprak 5 ayrı tane boyutu aralığına öğütülmüştür. Deneylerde, altın içeren çözelti ile yaprağın teması mekanik bir çalkalayıcıyla gerçekleşmiştir. Karıştırma hızı 0–100 hub/d arasında tutulmuştur. Süzme işlemleri 5000 devir/dakika'ya çıkabilen santrifüj makinesi ve klasik filtrasyon işlemi ile gerçekleştirilmiştir.

Deneylerde; tane boyutu, zaman, çözelti/yaprak oranı, karıştırma hızı, süzme tipi, pH, yaprak cinsi incelenen temel parametrelerdir. Ayrıca, yaprak türlerinin yükleme kapasiteleriyle beraber aktif karbonun ve biyo-kütlenin yükleme kapasitelerinin karşılaştırması ayrıca deneysel çalışmalarda yer almıştır. Katı/sıvı ayrımından sonra elde edilen çözeltilerde altın analizi, atomik absorbsiyon spektrofotometresi (AAS) ile gerçekleştirilmiştir.

Yapılan ölçümlerde yaprağın tane boyutunun altın yükleme verimine önemli bir etkisinin bulunmadığı tespit edilmiştir. Kullanılan tüm yaprak türleri için, yükleme süresinin artmasıyla beraber altın yükleme verimlerinde bir artış görülmüştür. Çözelti pH'sının, bazı yapraklarda yükleme veriminin artmasına bazı yapraklarda ise azalmasına yol açtığı görülmüştür. Bu durum, yapraktaki tanen miktarıyla ilişkili olarak açıklanabilmektedir. Yapılan deneysel çalışmalarda, optimum çözelti/yaprak miktarı oranının 1/(7,5–10) arasında olduğu tespit edilmiştir. Diğer doğal adsorban maddelerle karşılaştırıldığında, aktif karbonla elde edilen %99'luk altın tutma verimi, pH'nın 3-5 arasında olduğu değerlerde Anadolu Kestanesi, Akçaağaç, Kızılçam ve çeşitli meşe türlerinin yapraklarıyla da elde edilebileceği ortaya çıkmıştır. Altın yükleme kapasitesi açısından kullanılan 16 yaprak türü, birbirleri ile karşılaştırıldığında, çınar ve meşe türü geniş yüzeyli yapraklarda 98%'e varan yükleme verimlerine ulaşılabilmektedir. SEM ve XRD ile yapılan karakterizasyon ile, altının kullanılan yapraklar tarafından tutulduğu ve yüklenen altının metalik olduğunu ispatlanmıştır.

THE PROCESSING OF GOLD CONTAINING ASIDIC SOLUTIONS WITH PLANT BASED WASTES

SUMMARY

In this thesis work, the adsorbsion of gold from synthetically prepared gold bearing solutions with a gold content of 50mg/l was investigated. In this study, 16 different types of tree leaves were employed. After the leaves were rinsed and dried thoroughly, they were ground into 5 different particle sizes, ie. +125, -125/+90, -90/+75, -75/+63, -63. Gold bearing solutions were reacted with leaves using a shaker with a shaking rate between 0-100 per minute.

For solid/liquid separation, along with a classical filtration using filter paper, a centrifuge machine with a rotating rate up to 5000 rpm was also used. Particle size of the leaves, reaction time and rate, solid/liquid ratio, type of filtration, pH of the solution and type of leaf were studied in terms of adsorbsion efficiency. In addition, a comparison between leaves and active carbon and also bio-mass has been made in terms of adsorbsion efficiencies. Atomic absorbsion spectrophotometer was employed to determine gold content of the solution after the solid/liquid separation was carried out.

It was found that particle size of the leaves had a minor effect on the adsorbsion efficiency. It was also observed that adsorbsion efficiency increased with increased reaction time. On the other hand, it was seen that pH of the solution played a critical role in the adsorbsion efficiency. For such leaves as Castanea Sativa, Acer, increasing pH value of the solution resulted in poor adsorbsion efficiency, although for some leaf types for of Quercus, increasing pH value of the solution increased the adsorbsion efficiency. It is believed to be due to the amount of tannin of the leaves. Experimental results showed that the optimum solution/leaf quantity ratio was 1/(7,5-10). When the pH value of the solution was adjust to 3-5, using Castanea Sativa, Acer and various Quercus leaves, the adsorbsion efficiencies were found to be close to that of active carbon. Among 16 different types of leaves, Castanea Sativa showed the best result in terms of gold adsorbsion efficiency. SEM and XRD analysis confirmed that the adsorbed gold was in metallic form.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

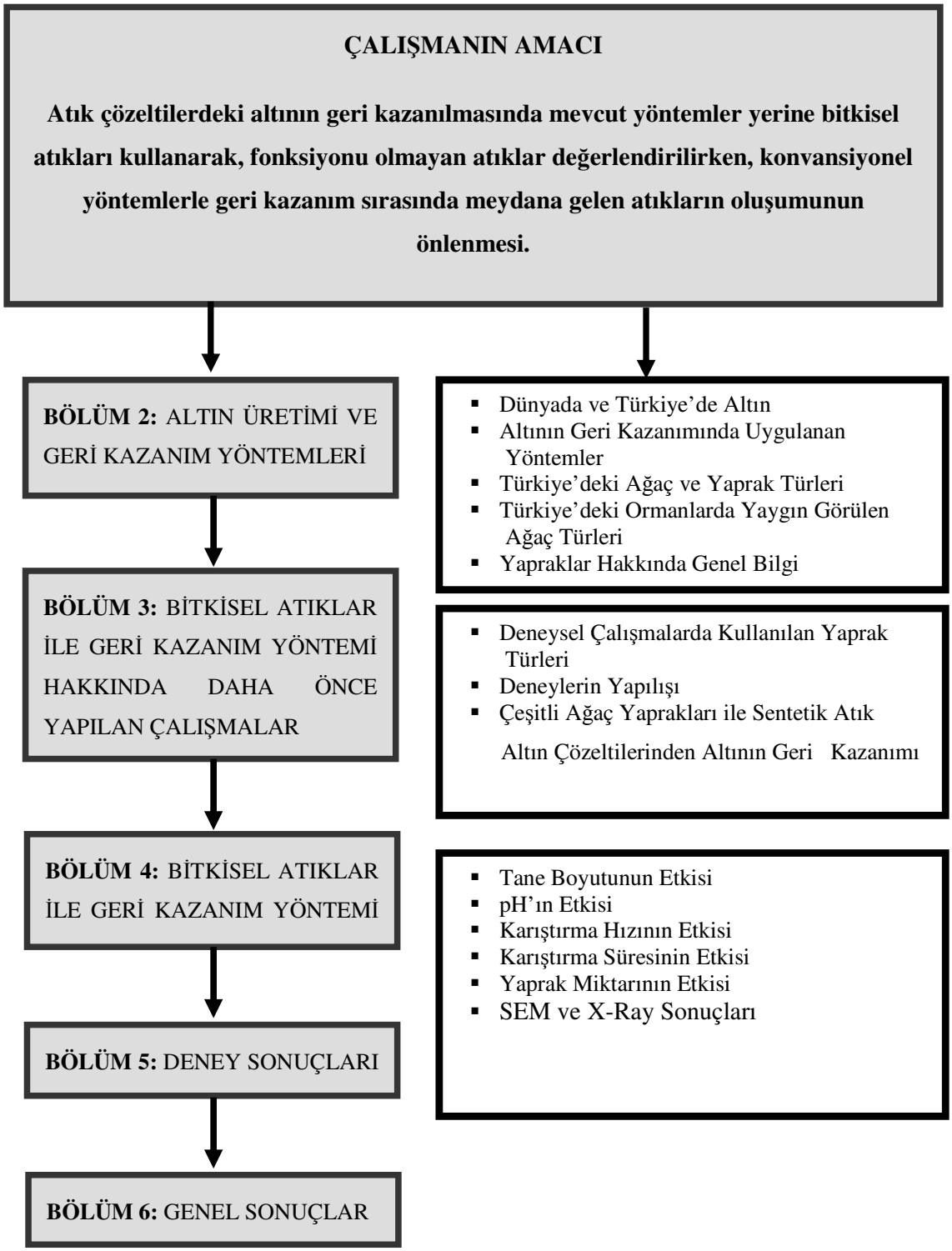
2006 yılı sonu itibariyle dünyada 300 bin tona yakın altın bulunduğu belirtilmektedir. Altın, teknik anlamda oldukça az ancak kuyumculuk sektöründe oldukça yoğun kullanılan bir soy metaldir. Yüksek kimyasal kararlılığı nedeniyle geri kazanım proseslerine cevap veren bu değerli metalle ilgili deneysel ve pratik çalışmalar hala sürmektedir.

Altının geri kazanım proseslerinde çeşitli hurda ve atıklardan üretimi eski çağlardan beri uygulanan, klasik veya modern yöntemlerle hala gelişen bir sektördür. İnsanoğlunun altına duyduğu hırs nedeniyle diğer metallerin geri dönüşümünde rastlanamayacak atma limitleri, altının geri dönüşüm proseslerinden çıkan atık çözeltilerde talep edilmektedir. Bu nedenle altın çözeltilerinin (asidik, bazik, siyanürlü vb.) nerdeyse hiç altın içermeden çevreye verilmesi temel amaçtır. Bu nedenle özellikle 1990'lı yıllardan sonra sementasyon ve elektroliz gibi klasik çözelti işleme metotlarına, iyon değiştirme ve solvent ekstraksiyonu gibi yeni prosesler eklenmiştir. Soy metal adsorbsiyonunda bitkisel ürünler ve atık biyo-kütleler bu amaca yöneliktir.

1990'lı yılların ikinci yarısından sonra gerek çevre koruma konusunda yapılan düzenlemeler, gerekse soy metallere olan tamahın hiç kaybolmaması nedeniyle, çok düşük metal içeren atık çözeltilerden bu metallerin temizlenmesi için biyo-kütlelerin kullanılması üzerindeki araştırmalar yaygınlaşmıştır. Anlaşılacağı üzere biyo-kütlenin bu prosesler için kullanılmasının temel nedenlerinden biri aktif karbon, reçine ve solvent ekstraksiyonu organiklerine göre maliyetinin çok daha düşük oluşudur. Dünyadaki bu gelişime uygun olarak bazı bitki yapraklarının da biyo-sorbent olarak kullanılması da söz konusudur.

Bu tez çalışmasında güncel bir konu olan düşük konsantrasyonlu atık çözeltilerden biyo-malzemelerle (biyo-metalurji) metal adsorbsiyonu genelinde, altının yurdumuzda yetişen çeşitli yapraklarla tutulup tutulmayacağı araştırılmıştır. Altın

içeren ortam olarak küçük veya büyük ölçekli altın rafinelerinde oluşan temel çözelti tipi olan klorürlü ortam seçilmiştir. Sentetik olarak hazırlanan kloroaurik asit ($HAuCl_4$) çözeltileri İstanbul ilinden toplanmış 16 çeşit bitki yaprağıyla işlenmiş; tane boyutu aralığının, karıştırma hızının, pH'nın, zamanın, çözelti/yaprak oranının, yaprak türünün ve süzme tipinin yapraklardaki atın tutma verimine etkisi deneylerle incelenmiştir. Diğer bazı adsorbanlarla karşılaştırma yapılarak SEM ve XRD çalışmalarıyla altının İstanbul yöresinde yetişen bitki yapraklarıyla ekstrakte edilebileceği gösterilmeye çalışılmıştır.



Şekil 1.1: Tezin Bölümleri

2. ALTIN ÜRETİMİ VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

2.1 Dünyada ve Türkiye'de Altın

Soy metaller içinde yer alan ve insanoğlunun ilk bulduğu ve kullandığı metaller arasında olan altın ve gümüş günümüzden yaklaşık 9000 sene öncesinden beri üretilen ve kullanımda olan elementlerdir. Özellikle altının temel kimyasal özelliği olan soyluluğu bu metalin nabit olarak bulunabilme imkânını yaratmış ve bu özellik altın üretiminde belirleyici etmen olmuştur.

Yaklaşık 9000 senedir dünyada çeşitli yöntemlerle 270 bin ton altın üretilmiştir. Bu üretim miktarının yaklaşık 50 bin tonu antik çağlardan başlayarak 20.YY'ın başına kadar olan üretim miktarıdır. Geri kalan 220 bin ton civarındaki üretim ise 1900'lerin başında günümüze kadar üretilen altın miktarıdır. Dolayısıyla bu rakamlar altın üretim yöntemlerinin ne olduğunu gösteren nümerik değerlerdir. Altın doğada nabit olarak bulunabilen bir metal olduğundan 18.YY'nin başına kadar elle toplanarak ve ergitilerek üretilmiştir. 18.YY'dan sonra insan gözünün görebileceği altın taneleri dünya üzerinde tükendiği için cm boyutunun altında dağılmış nabit altın sulu ortamda sulu özgül ağarlık farkına dayanan Şekil 2.1'de görülen madenci tavası ile kazanılmıştır. Basit bir gravitasyonla ayırma yöntemi olan bu yöntemin geçerliliği altın boyutu 1mm civarına yaklaştığında ortadan kalkmıştır. Tava yönteminden sonra 1mm ve altındaki boyutlarda nabit altının plaser yataklardan kazanılmasında 19.YY'ın sonlarına kadar amalgamasyon yöntemi kullanılmıştır. Bu yöntemde ince altın tanecikleri içeren arazi taraçalandırma yöntemiyle eğimli hale getirilmiş ve taraçaların üzerinden cıva metali akıtılarak ince altın cıvayla amalgam oluşturmak suretiyle ekstrakte edilmiştir. Daha sonra havuzlarda toplanan cıva altın alaşımı 400 ila 500 C'de destile edilerek cıva alaşımdan ayrılmış ve arta kalan altın ergitilerek kazanılmıştır. Bu yöntem etkin olmasına rağmen civanın çok zehirli bir metal olması dolayısıyla altın üretim çalışmaları sırasında çok sayıda bitki hayvan ve insan telef olmuştur.



Şekil 2.1: Altın Bulmak İçin Madenci Tavası Kullanan İşçiler[4]

1890'lı yıllardan sonra amalgamasyonla altın üretimine cevap verecek altın yatakları azaldığından cevherden altın üretiminde hala en modern yöntem sayılan siyanürleme prosesi Güney Afrika'dan başlayarak etkin şekilde uygulamaya alınmıştır. Siyanürleme yönteminin yaklaşık 120 yıllık bir geçmişi olmasına rağmen bu yöntemle 220 bin ton altın üretilmiştir.

Dünya toplam işletilebilir altın rezervi 42 bin 500 tondur. Bu miktarın yüzde 65'i dünya üretiminde ilk sıraları paylaşan ABD, Kanada, Avustralya ve G. Afrika'da bulunmaktadır. 2000'li yıllardan sonra, altın aramaları için yıl başına yaklaşık 1 milyar dolarlık harcama yapılmış, altın üretiminde 1980'li yıllara göre, ABD'de 13 kat, Avustralya'da 18 kat ve Kanada'da 3.5 kat altın üretim artışı gerçekleşmiştir. Bu harcamanın yaklaşık yarısı üretiminde ilk sıraları alan üç gelişmiş ülke ABD, Kanada ve Avustralya tarafından gerçekleştirilmektedir. 2000 yılından sonra altın üreten ülke sayısı 24'e çıkmış ve Türkiye'de bu ülkeler arasına girmiştir [1,2,3,4].

Mevcut yazılı ve arkeolojik bulgulara göre, Anadolu'da M.Ö. 3000 yılından itibaren altın üretimi yapılmıştır. Ancak siyanürleme ile kütlesel altın üretimi ise 2001 yılından itibaren üretime başlayan Ovacık (Bergama) altın işletmesi ile gündeme gelmiştir. Bu tesiste 2006 yılına kadar 8 ton altın 4 ton gümüş üretilmiştir. Buna karşılık, Türkiye dünyanın en büyük altın işleme ve tüketim pazarlarından biri. Yıllık resmi altın ithalatı 200 ton civarındadır.

Son yıllarda dünya altın madenciliğindeki gelişmeler ışığında, ülkemiz, gerek jeolojik çeşitlilik ve gerekse de 1980'li yıllardaki yatırım ortamının elverişliliği bakımından yabancı yatırımcıların ilgisini çekmektedir. Ovacık altın madeninin deneme üretimine başlaması üzerine, tanınmış altın maden şirketleri Türkiye'de aramalar başlatmışlardır. 2002 yılı itibariyle ülkemizde altın madenciliği faaliyetlerini sürdürmekte olan 9 yabancı sermayeli şirket mevcuttur. 1985 yılındaki Maden Kanunu değişikliğinden sonra Türkiye'ye gelen altın üreticisi yabancı şirketler, ekonomik altın yatakları bulmuşlardır. 200'ün üzerinde maden sahasında yapılan aramalar ve dünyadaki altın oluşum modellerine dayanılarak hesaplanan Türkiye'deki muhtemel altın potansiyeli 6500 ton olarak tahmin edilmektedir [5].

Bu potansiyeli içerecek altın yatağı sayısı 267 olarak öngörülmektedir. Bu yatakların 13 tanesinin 150 tonun üzerinde, 40 tanesinin 30 ile 150 ton arasında ve 214 tanesinin de 30 tondan az altın içerebileceği varsayılmaktadır. Bu tahminlere rağmen şu anda Türkiye'de işletilebilir altın rezerv sahası 9 adettir. Bu sahalardaki toplam altın miktarı 338 ton olup bunlardan Bergama Ovacık yatağı işletmeye alınarak üretim tamamlanmıştır. Şu anda Uşak Kışla'daki 144,5 ton rezervli saha Eldorado'nun iştirakçisi olan Tüprag tarafından işletmeye alınmıştır [6].

Türkiye altın potansiyelinin yerinde değeri 70 milyar ABD Doları civarındadır. Bu potansiyeli üretebilmek için arama ve yatırım harcamaları 20 milyar dolar olarak hesaplanmaktadır. Bu altın potansiyelinin ülkemize sağlayacağı toplam katma değerin, 300 milyar dolar düzeyinde hesaplanmaktadır. Bu sayede 6500 kişiye doğrudan, 100.000 kişiye de dolaylı istihdam sağlaması beklenmektedir.[7]

2.2 Altının Geri Kazanımında ve Rafinasyonunda Uygulanan Yöntemler

İnsanoğlu yaklaşık 8000 yıldır soy metalleri üretmekte ve kullanmaktadır. Bu süre içinde üretilen altının sadece 1%'i kaybolmuştur. Bu kaybın nedeni altının üretimi ve geri kazanılmasında oluşan atık curuf ve atık çözelti gibi deşarj edilen ürünlerdeki kayıplar ve altının tozlaşma özelliğinden kaynaklanan kayıplardır. Bu kayıp miktarının son derece düşük olmasının nedeni ise altın metalinin soy özelliği ve geri kazanımındaki etkin yöntemlerdir [1].

2.2.1 Hurdalardan Ve Atıklardan Geri Kazanım Yöntemleri

Altının ikincil kaynaklardan geri kazanılmasında uygulanacak yöntem altın içerikli atık ve hurdanın türüne ve altın içeriğine bağlıdır. Bunun yanı sıra kullanılacak yöntem seçilirken çevresel, teknolojik ve maddi sonuçlar da göz önünde bulundurulmalıdır. Altının, atık hurdalardan geri kazanılmasında uygulanan teknikler aşağıdaki gibidir:

- Küpelasyon (Kal)
- Miller prosesi
- Doğrudan oksitleyici ergitme
- Kral suyu işlemi
- Ateşte Rafinasyon

2.2.1.1 Küpelasyon

Bu yöntem bazik metalleri altın ve gümüşten ayırmak için kullanılan çok eski bir yöntemdir. Ayrıca cevher veya herhangi bir alaşım içindeki altın, gümüş gibi değerli metallerin miktarının belirlenmesinde kullanılan kantitatif bir analiz yöntemidir. Ancak küpelasyon ile altın, gümüş ve platin grubu metallerden ayrılamadığı için bu yöntemde rafinasyon söz konusu değildir.

Küpelasyon soy metal içeren cevher, alaşım ve de yine soy metal içerikli her türlü katı atığa uygulanabilen bir yöntemdir. Örneğin kuyumcu ramatları, cila evlerinde ve altın izabe tesislerinde oluşan atıklar kal metoduyla yıllardan beri işlenmektedir. Küpelasyon tekniğinde en önemli aşama soy metaller haricindeki diğer metallerin başlangıçta oksit haline getirmesidir. Kallama yönteminin ikinci önemli aşaması ise soy metallerin içici bir metalin içerisinde toplanmasıdır. Genellikle bu metal kurşun olarak seçilir. Küpelasyon oksitli durumda bulunan cevher, alaşım ve soy metal içeren atığın ergitilmesiyle başlar. Ergitme ve redüksiyon esaslı bu aşamada iki faz oluşmaktadır bunlardan birincisi hafif olan curuf fazı, diğeri ise altın gümüş gibi değerli metal içeren metalik kurşun fazıdır. Bu iki faz birbirleri içinde çözünmeyen ve özgül ağarlık farkıyla kolaylıkla ayrılırlar.

Küpelasyon işlemi sırasında soy metal içeren ham madde, curuf yapıcılar, litarj ve redüktanlarla beraber kil bir potaya yerleştirilir. Kullanılan ham maddenin içeriğine bağlı olarak 950 ila 1200 °C sıcaklıkları arasında ısıtma yapılır ve redüktan şartlar nedeniyle (2.1) ham metallerin içerdiği soy metaller kurşunun bünyesinde toplanır. Kurşun kaynağı olan litarj (kurşun oksit) ince boyutlu toz olarak kullanılmalıdır. Bunun nedeni şarj içinde disemine olmuş değerli metal partikülleri kurşunun bünyesine çekilebilmesidir. Karbon (odun kömürü) ile karıştırılması sonucu redüktan ortam sağlanır ve aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir.

$$PbO + C \rightarrow Pb + CO \qquad \textbf{(2.1)}$$

Sıvı kurşunla birlikte curuf oluşumu da tamamlandıktan sonra pota içinde ergimiş ürün konik şekilli dökme demir kalıplara boşaltılır. Kurşun taneleri curuftan mekanik olarak ayrıldıktan sonra elde edilen kurşun metali çekiçle dövülerek küp şekline getirilir. Bundan sonraki aşama soy metalleri kurşunun içinden ayırmaktır. Bu işlem kemik külü (kalsiyum fosfat Ca_3PbO_4), çimento veya mangan oksitten yapılan küpel potaları içinde gerçekleştirilir. Küpel potalarının, oksitlenen kurşunu emebilecek kadar poroz yapıda olması istenir. Küpellere yerleştirilen kurşun küpleri hava akımı altında 850-900 °C'ye ısıtılır. Bu işlem sırasında kurşun curuflaşarak küpel potası tarafından emilirken soy metaller bünyesine varsa biraz da bakırı alarak boncuk şeklinde ortaya çıkar. Oksitli şartlarda yapılan bu işlemi gösteren reaksiyon 2.2'dir.

$$Pb + Cu(\text{bazik metaller}) + DM(\text{değerli metaller}) + O_2 = PbO + CuO + DM \qquad \textbf{(2.2)}$$

Böylelikle değerli metaller altın, gümüş ve platin grubu metaller elde edilen bulyon içinde kalırlar (Şekil 2.2) [8,9,10].



(a) (b)



(c)

Şekil 2.2: Tipik Bir Küpelasyon İşleminin Kademeleri. [10]

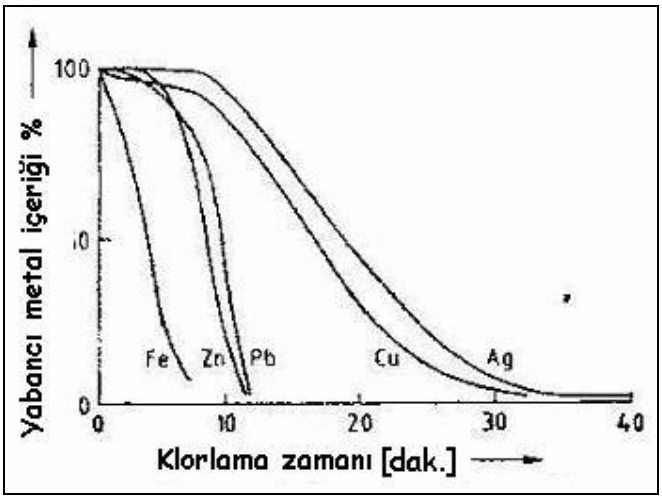
2.2.1.2 Miller Prosesi

Miller prosesi, soy metal içeren hurda alaşımlardan altının kazanılması ve saflaştırılması için geliştirilmiş bir yöntemdir. Bu yöntem, bazik metallerin ve gümüşün, klorür halinde uçucu bileşikler olarak uzaklaştırılması esasına dayanır. Altın klorürlerin 400 °C'nin üzerinde kararsız olması, gümüş ve bazik metallerin ise kararlı klorürler oluşturması bu yöntemin ana prensibidir. Tablo 2.1'de çeşitli metal klorürlerin ergime sıcaklıkları gösterilmektedir. Bu tablo incelendiğinde $PbCl_2$, $FeCl_2$, $FeCl_3$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$ öncelikle sistemden uzaklaşarak ayrılacakları anlaşılmaktadır. Miller prosesi, alümina esaslı bir pota içinde ergimiş hurda alaşıma Hg_2Cl_2 (süblime) ile veya doğrudan klor gazı gönderilerek uygulanan bir yöntemdir. Çalışma sıcaklıkları ortalama 40 dakikalık bir klorlama süresi içinde (Şekil 2.3) sırasıyla demir çinko kurşun ve en sonda bakır ve gümüş klorür buharları olarak sistemden uzaklaştırılır ve bu metal klorürler gaz yıkama tekniği ile bir çözelti

fazında tutulur. Miller prosesinde altının yanında bulunan platin gibi metaller prosesten etkilenmeden altının içerisinde kalmaktadır. Bu yöntemle maksimum %99,5 altın üretilebilmektedir. Daha saf altın üretimi mümkündür ancak altın klorür ($AuCl_3$) kayıpları meydana gelir. Miller prosesini sınırlandıran bu safiyet derecesi yanında diğer bir sınırlandırıcı değer de hurda altın alaşımının içindeki altın miktarıdır ki bu miktar en az %50 olmalıdır. Altın kaybetme riski ve klorür gazının korozif özellikli olması bu yöntemin en büyük dezavantajıdır. [8,9,11].

Tablo 2.1: Klorürlerin Kaynama. Sıcaklıkları [2]

Klorürler	Kaynama Sıcaklıkları [°C]
AgCl	1554
CuCl	1490
$PbCl_2$	954
$FeCl_2$	1023
$FeCl_3$	319
$ZnCl_2$	732
$CuCl_2$	655



Şekil 2.3: Klorlama Zamanının Bir Fonksiyonu Olarak Empürite Konsantrasyonundaki Azalma [2]

2.2.1.3 Kral Suyu Yöntemi

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

$$HNO_3 + 3HCl = 2H_2O + Cl_2 + NOCl \quad \textbf{(2.3)}$$

$$Au + 4HCl + HNO_3 = HAuCl_4 + NO_x + 2H_2O \quad \textbf{(2.4)}$$

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

$$Au + 4HCl + 3/2H_2O_2 = HAuCl_4 + 3H_2O \quad \textbf{(2.5)}$$

$$Au + HCl + 3/2Cl_2 = HAuCl_4 \quad \textbf{(2.6)}$$

Anlatılan çözücü ortamlarda platin grubu metal içeren 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 çökelekte kalmaktadır. Çözelti rengi sarıdır, yapıdaki bakır konsantrasyonuna bağlı olarak ise sarımsı yeşile dönebilir.

Çözme işleminden sonra klorürlü çözeltilerden altının çöktürülmesi için çeşitli redüktanlar kullanılmaktadır. En yaygın olanları, kükürt dioksit, sodyum sülfit, sodyum metabi sülfit, oksalit asit ve formiyatlar en çok kullanılan organik katı halde ya da çözelti halinde sodyum meta bisülfit gibi sülfit esaslı redüktanlardır. Oksalik asit ve formiyatlar ise kullanılan diğer organik redüktanlardır. Bunların dışında, yaygın olarak kullanılan diğer redüktanlar 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 bisülfit olduğu belirtilmektedir. Çeşitli redüktanlar ile altın redüksiyonu aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir:

$2HAuCl_4 + 3SO_2 + 6H_2O \rightarrow 3H_2SO_4 + 8HCl + 2Au$ **(2.7)**

$HAuCl_4 + 3FeSO_4 \rightarrow FeCl_3 + HCl + Au$ **(2.8)**

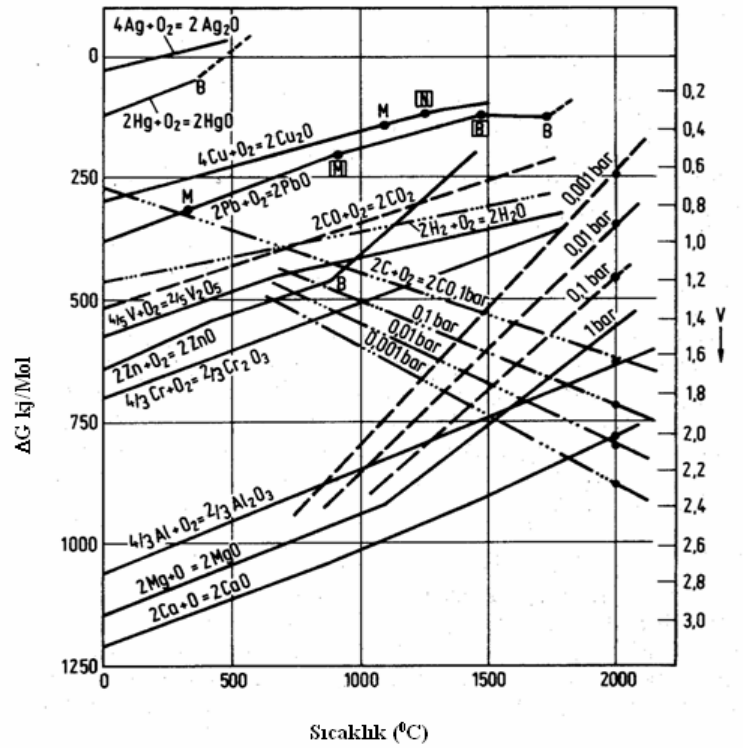
$2HAuCl_4 + 3H_2C_2O_4 \rightarrow 8HCl + CO_2 + 2Au$ **(2.9)**

$3NaHSO_3 + 2HAuCl_4 + 3H_2O \rightarrow 3NaHSO_4 + 8HCl + 2Au$ **(2.10)**

Çöktürme prosesinde her zaman %99.99'a yakın safiyette altın elde etmek mümkün olmamaktadır. Bunun nedeni altın ile beraber başka metallerin çökmesi ve çözeltiyi kirleten maddeler tarafından altının çevrelenmesidir. Özellikle çözeltide yüksek konsantrasyonda bulunan gümüş, kral suyunda gümüş klorür oluşturur ve bu klorürün suda çözünürlüğü düşükken HCl'li ortamda çözünürlük değeri artmaktadır. AgCl'nin 25 °C suda çözünürlüğü 0,00172 g/L iken HCl içindeki çözünürlüğü asit konsantrasyonuna bağlı olarak litrede 0,035g ile 0,56g arasında değişir. Bu da redüksiyonla çözünen altının safiyetini bozan en önemli kriterdir [8,9, 12,13].

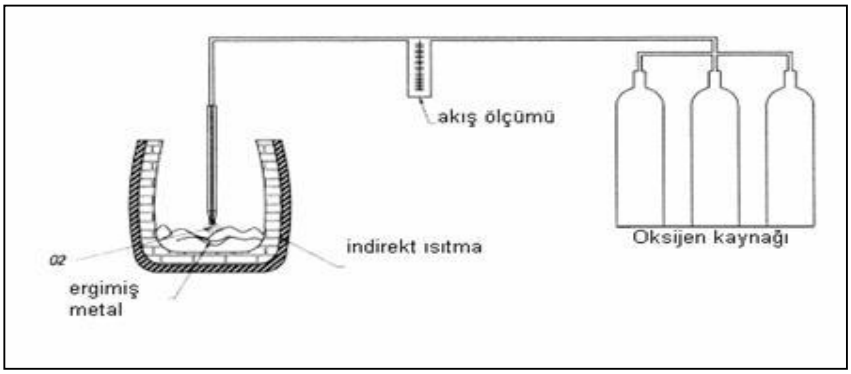
2.2.1.4 Doğrudan Oksitleyici Ergitme

Bu metot ekstraktif metalurji uygulamalarında dore metal üretimi olarak da bilinmektedir. Bu metotta etkin oksitleyici şartlarda bazik karakterli bir curuf oluşturularak bakıra kadar olan bütün metallerin önemli bir kısmı curufa alınmaktadır.



Şekil 2.4: Oksitlerin Sıcaklığa Bağlı Standart Serbest Enerji Dönüşümleri [10]

Yöntem, özellikle kurşun ve bakır metalürjisinde elde edilen soy metal içerikli rafinasyon ürünlerinin işlenmesinde kullanılmaktadır. Bu ergitme işlemi, curuflaştırıcı ilavesi yapıldıktan sonra ham maddenin 1100–1200 °C sıcaklıklarında saf oksijen üflenerek ergitilmesi esasına dayanır. Dore metal üretimi, Şekil 2.5'de verilen potalı düzenekte veya dore fırınlarında uygulanmaktadır. İşlemin verimi şarj malzemesinin miktarına, nozül çapına, nozülün ergitilecek malzemeden olan uzaklığına, oksijen basıncına ve oksijen akış hızına bağlıdır. Oluşan curuf çekildikten sonra kalan dore metal 90-95% soy metal ve 5-10% bakır, kurşun içeriklidir [14,15].



Şekil 2.5: Direkt Oksitleyici Rafinasyon İşleminin Şematik Olarak Gösterimi [10]

2.2.2 Altının Rafinasyonu

Altın metali bir çok sahada saf olarak kullanılan bir metaldir. Çeşitli sektörlerde kullanılan altın alaşımlarının hazırlanmasında 99.99% safiyette altından hareket edilmektedir. Bu nedenle çeşitli yöntemlerle üretilen altının bu safiyete getirilmesi önemli bir gerekliliktir. Altının rafinasyonunda kullanılan en temel yöntem çeyrekleme metodudur. Daha ileri yöntemler olarak Wohlwill işlemi Fizzer işlemi kullanılmaktadır. Bazı özel durumlarda ateşte rafinasyon da ateşte kullanılan bir saflaştırma yöntemidir.

2.2.2.1 Çeyrekleme

Bu işlemde çeşitli metotlarla üretilmiş altın alaşımları nitrik asitte çözülerek rafine edilmektedir. Bu rafinasyon tekniğinde en önemli gereklilik nitrik asit çözümlendirme işleminden sonra çökelekte altının dışında hiçbir empüritenin kalmamasıdır. Dolayısıyla bu yöntem atıklardan veya hurdalardan elde edilmiş platin grubu içermeyen altın alaşımlarına veya kuyumculuk piyasasından geri dönen, kırmızı veya yeşil altın terkiplerine uygulanabilecek bir prosestir.

Nitrik asitte rafinasyon amaçlı çözme işleminin çeyrekleme metodu olarak isimlendirilmesinin nedeni, altının en çok 25% altın içeren alaşımlarda nitrik asit vasıtasıyla diğer empüritelerden izole olma yeteneğidir. Bu nedenle nitrik asitle rafinasyona başlamadan önce işlenecek alaşımdaki altının 25% seviyelerine çekilmesi şarttır.

Bu rafinasyon işleminde öncelikle hurda malzemedeki altın miktarı yeterli miktarda gümüş, bakır (bazen pirinç) veya nitrik asitte çözünebilen benzer metallerle ergitilerek altın içeriği 25% veya altına indirilir. Böylelikle altının, diğer metalleri nitrik asitte çözünmesini engellemesi giderilmiş olur. Çözme reaksiyonunun hızlı gelişmesi için, ergitilerek çeyreklenmiş alaşım suya dökülerek kürecikler haline getirilir.

Alaşımın nitrik asitte çözünmesi NOx veya H_2 gazlarının çıkışıyla gerçekleşir. Toplam çözünme reaksiyonu aşağıdaki gibidir.

$$[AuAgCu\text{-}PGM] + 3\ HNO_3 = Au + Ag(NO_3) + Cu(NO_3)_{2t} + PGM + NO_x + 3\ H_2O \quad \textbf{(2.11)}$$

$$M \text{ (bazik)} + n\ HNO_3 = M(NO_3)_n + n/2\ H_2 \quad \textbf{(2.12)}$$

Nitrik asitle yapılan çeyrekleme yöntemi ile 99,9%'dan yüksek safiyetinde altın elde edilebilmektedir. Eğer çeyrekleme işlemi sırasında, gümüş yanında bakır çinko gibi diğer metaller kullanılırsa ve çeyreklenmiş alaşımda gümüş içeriği 10%'un altında ise nitrik asit yerine H_2SO_4 de kullanılabilir. Bu tür rafinasyon işleminde meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir [8,9,10,16].

$$2\ H_2SO_4 + 2\ Ag = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2\ H_2O \quad \textbf{(2.13)}$$

$$M \text{ (bazik)} + n\ H_2SO_4 = M(SO_4)_n + n\ H_2 \quad \textbf{(2.14)}$$

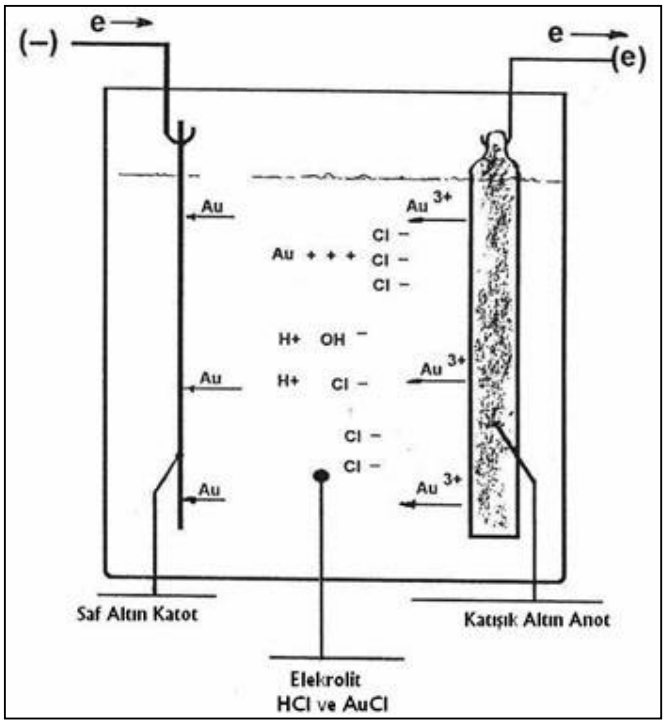
2.2.2.2 Wohlwill Elektrolitik İşlemi

Wohlwill prosesi günümüzde, 99,99%'dan yüksek safiyette altının elde edilmesi için kullanılan temel rafinasyon proseslerinden biridir. Rafinasyon tipi bir elektroliz olan Wohlwill prosesinde çözelti 2 mol\L hidroklorik asit ve 2 mol\L tetrachloroaurik asitten oluşmaktadır (100–200 g/L altın ve 100–200 g/L HCl). Çalışma sıcaklığının 50–65 °C olduğu yöntemde, katodik akım yoğunlu 500–700 A/m^2'dir. Anot, saflaştırılmak istenen ham altın; katot ise 0,25 mm kalınlığında saf altın levhadır. Günümüzde katot olarak titanyum levhalar da kullanılabilmektedir.

Tipik bir Wohlwill hücresinde 280 x 230 x 12 mm ölçülerinde ve 12 kg ağarlığında dört veya beş anot bulunabilir. Böyle bir hücrede maksimum hücre voltajı 1,5 V'dur. Anotta reaksiyon 2.15 gerçekleşirken, katotta reaksiyon 2.16 meydana gelir. Hücredeki elektrokimyasal olaylar Şekil 2.5'te gösterilmiştir.

$$Au + 4\ HCl = HAuCl_4 + 3\ H^+ + 3\ e^- \quad \textbf{(2.15)}$$

$$3\ H_2O + 3e^- = 3\backslash 2\ H_2 + 3\ OH^- \quad \textbf{(2.16)}$$



Şekil 2.6: Wohlwill hücresinin şematik gösterimi [10]

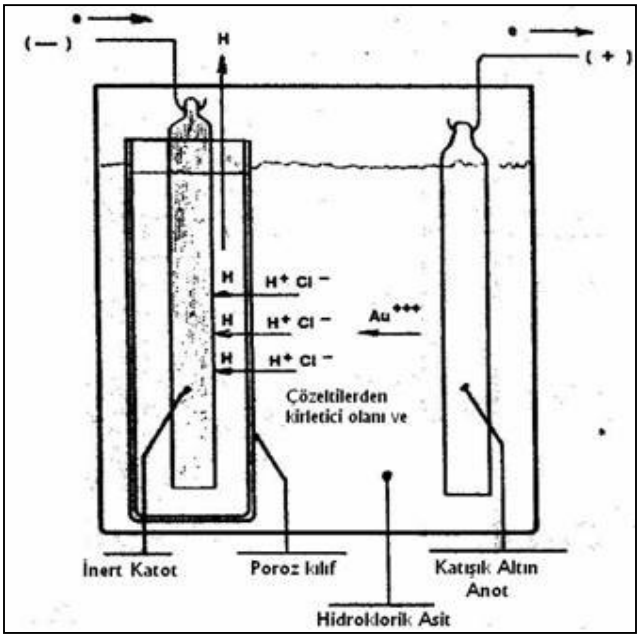
En az 98.5% altın içeren alaşım anot, sıcak hidroklorik asitten oluşan elektrolit içerisinde çözünür ve % 99,99 saflıkta altın katotta toplanır. Cu, Pt ve Pd gibi metaller çözeltide kalırken; gümüş çözünürlüğü çok düşük olan AgCl olarak çözeltiden çamur halinde uzaklaştırılır. Au^{+1} iyonlarının Au^{+3}'e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

Wohlwill işleminde anot yüzeyinde pasifasyona sebep olmaması için gümüş miktarı çok düşük tutulmalıdır. Çözünebilir empüritelerin yüksek konsantrasyonlarda anotta bulunması teknik açıdan mümkündür. Ancak yüksek safiyette altın eldesi için elektrolitin temiz olması gerektiğinden anotta yüksek konsantrasyonda empürite istenmemektedir.

Maden cevherlerinden alınan altının temel rafinasyonunda yoğun biçimde kullanılan bu yöntem, elektrolit ve elektrotlara büyük oranda altın bağlandığından maliyet açısından küçük ölçekli rafinasyonlar için elverişli değildir. Normal Au-takı ramatı ve hurdasına rafinasyon uygulanacağında, önce Miller ya da çeyrekleme gibi ön rafinasyon işlemlerinin yapılması şarttır [8,9,11,17].

2.2.2.3 Fizzer Hücre İşlemi

Bu proses küçük çaptaki altın atölyeleri için geliştirilmiş Wohlwill elektroliz prosesinin değişik bir versiyonudur. Tipik bir Fizzer hücresi Şekil 2.6'da şematik olarak gösterilmiştir. Bu elektroliz uygulamasının Wohlwill hücresinden farkı anot ve katodun yarı gözenekli membran içeren bir seramik kılıf ile birbirinden ayrılmasıdır. Mevcut membran yarı geçirimlidir. Bu membrandan sadece çözünmüş altın klorür geçerek katoda doğru hareket eder. Diğer çözünen metal klorürler anolit içinde kalırken çözünmeyen gümüş ve platin grubu metaller hücre dibinde birikmektedir. Anot olarak kullanılan ham alaşımda 10%'dan fazla gümüş bulunması pasifasyona yol açar ancak elektroliz sırasında kısa süreli kutup değiştirme yapılırsa 20% ye kadar gümüşe izin verilebilmektedir. Küçük ve orta ölçekli rafinasyon tesislerinde kullanılan bu metotta 1986 senesinde Shore tarafından yapılan bir değişiklikle, elektrolit olarak HCl yerine NaCl kullanılan tuz hücresi geliştirilmiştir [8,9,11,17].



Şekil 2.7: Fizzer Hücresinin Şematik gösterimi [10]

2.2.2.4 Ateşte Rafinasyon

Özellikle kuyumculuk sektöründe, soy metaller ve bakır dışında diğer bazik metallerle çeşitli yollarla mekanik olarak kirlenmiş altının saflaştırılmasında, karbonat ve hidroksit takviyeli boraks curufu altında ergitme çok kullanılan bir rafinasyon metodudur. Bu metotta 1000–1100 °C'lerde, altının dışındaki bazik metaller boratlar oluşturarak curufa alınmakta ve altın saflaştırılabilmektedir [17].

2.2.3 Çözeltilerden Altının Geri Kazanımı

10 g/t veya daha düşük altın içeren cevherlerin siyanür liçinden üretilen orijinalli çözeltileri, hurda altın, hurda altın alaşımlarının, çeşitli atıkların işlenmesinden arta kalan ve seyreltik altın içeren çözeltiler önemli altın üretim kaynaklarıdır. Bu tip orijinal ve atık çözeltilerdeki altının geri kazanılması önceki bölümlerde anlatılan metotlarla mümkün olmadığından bu çözeltiler çeşitli iyon değiştirme metotlarla işlenmektedir. Bu tip altın çözeltilerine uygulanan bu yöntemler aktif karbon adsorbsiyonu, iyon değiştirici reçine ve solvent ekstraksiyonudur.

2.2.3.1 Aktif Karbonla İşleme

Genellikle altın cevherlerinin siyanürle liçinden veya altın taşıyan çeşitli bypass ürünlerinin yine siyanürle muamelesinden elde edilen ve 50mg/L kadar altın içeren çözeltilerin geri kazanılmasında kullanılan yöntemlerden biridir. Aktif karbon, yumuşak karbon içeren çeşitli bitkisel veya hayvansal bileşiklerin pirolizi ve kimyasal işlenmesiyle üretilen, safa yakın karbon içerikli ve poroz yapısından kaynaklanan çok geniş bir yüzey alanına sahip bir üründür. Bünyede bulunan bu por yüzeyleri doymamış hidrokarbon bağlarından oluştuğu için aktiftir ve birçok elementi adsorbe etme yeteneğine sahiptir.

Şeker ve Çeşitli meyve ve kabuklarından üretilen aktif karbon özellikle altının ve gümüşün siyanürlü çözeltilerden kazanılmasında öneli uygulama alanı bulmuştur. En çok kullanılan türü hindistan cevizi kabuğu ve şeftali meyvesinin çekirdeğinden yapılmış aktif karbonlardır.

Aktif karbonu yükleme; Kolon, CIP veya CIL metotları ile gerçekleştirilebilir. Aktif karbona soy metal yüklemesi 60 °C'den düşük sıcaklıklarda orijinal çözeltiden

yapılır. Sıyırma ise 70-140 °C arasında sıcaklığında ağarlıkça 2% sodyum hidroksit içeren çözeltilerle veya ağarlıkça 20-25% etilen veya propilen glikol içeren çözeltilerle yapılabilir. 1g/L konsantrasyona yakın altın içeren sıyırma çözeltisinden altın, sementasyonla veya özel elektroliz yöntemleriyle kazanılır. Bazı uygulamalarda aktif karbonun doğrudan yakılması ve küllerin altının boraksla ergitilmesiyle saf altın kazanılabilmektedir.

Gümüş içeriği düşük olan, yüksek hacimdeki ürünlü solüsyonlara tatbik edilir. Bu metotta solüsyondaki kıymetli metaller, karbon gözeneklerine adsorbe olur, bu adsorbe olmuş metaller desorbsiyon (sıyırma) yöntemiyle kazanılır [18]

2.2.3.2 İyon Değiştirici Reçine

İyon değiştirici reçinelerin altın siyanür içeren çözeltilerde kullanılması 1950'li yıllara kadar geri gitmektedir. Örneğin, AC-IX kotlu resinler bu amaçla oldukça yoğun olarak kullanılmıştır ancak bu tip reçinelerin pahalı olmasından dolayı daha sonraları WBB markalı ve hafif asidik ortamda çalışabilen reçineler kullanılmıştır. Piperazine, hidroksiheksetilpiperazin, polisitren ve polimetaakilat gibi çeşitli reçineler siyanürlü çözeltilerden altının kazanılmasında kullanılmıştır. Bunlardan en yaygın ve ucuz olanı polisitren bazlı piperazine tipi reçinelerdir [19]**.**

2.2.3.3 Solvent Ekstraksiyonu

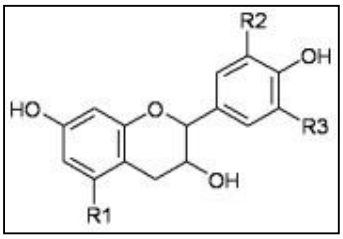
Düşük miktarda altın içeren liç veya atık çözeltilerden altının konsantre edilmesi ve kazanılmasında uygulanan metotlardan biri de solvent ekstraksiyonudur. Altın, klorür çözeltilerinden ketonlar, alkoller, tribütilfosfatlar (TBP) ve aminler gibi çok sayıda organik ile ekstrakte edilebilmektedir. Bunlardan en çok kullanılanlardan biri de dibütilkarbitol (dietilen glikol dibütil eter)'dir.

Uygulamada düşük konsantrasyonda altın çözeltilerindeki altın ve diğer metaller önce organik faza yüklenmektedir. Organik fazdan ayrıldıktan sonra altın dışındaki diğer metallerin sıyrılması için 1,5M HCl asit çözeltisi kullanılır. Bu işlemden sonra organik fazda kalan altın ise oksalik asitle doğrudan kazanılabilmektedir [11,18].

$$3\ (COOH)_2 + 2\ HAuCl_4 = 2\ Au + 6\ CO_2 + 8\ HCl \qquad \textbf{(2.13)}$$

2.2.3.4 Metal İyonlarının Yapraklara Yüklenme Mekanizması

Bitki yapraklarında ağırlıklı olarak bulunan tanen asidi çok sayıda hidroksil grubu içeren ucuz bir organik maddedir. Doğal bir polimerik madde olan tanen asidinin kimyasal yapısı aşağıdaki şekilde gösterilmektedir.



Şekil 2.8: Tanen Molekülünün Tahmini Kimyasal Yapısı [20].

Bu şekilde görülen yapıdaki hidroksil grupları HCl'li ortamda karbonil gruplarına okside olmaktadır. Bu oksidasyonu sırasında çıkan elektronlar ise hidrokloroaurik asit çözeltisinde bulunan altını metale redükleyerek altının yaprağa yüklenmesini sağlamaktadır. Bu mekanizma ile ilgili reaksiyonlar aşağıdaki gibi özetlenir. Özetle hidrokloroaurik çözeltilerinden altının yaprak üzerine yüklenme mekanizması 3 tane altının tanen vasıtasıyla tanen metal redüklenmesi ve porlarda birikmesidir. Tanen asidinin altın yükleme kapasitesi gram kuru tanen jeli başına 8g gibi büyük bir değerdir.

$$AuCl4^- + 3e^- \rightarrow Au^0 + 4Cl^-$$

$$R\text{-}OH \rightarrow R{=}OH + H^+ + e^-$$

$$AuCl4^- + R\text{-}OH \rightarrow Au^0 + 3R{=}O + 3H^+ + 4Cl^-$$

Yukarıdaki reaksiyonlardan görüldüğü gibi yaprakların altın tutma kapasitesi yaprağın içerdiği tanin asidi miktarına ve altın içeren klorür çözeltisinin pH'sına doğrudan bağlıdır. kloroaurik asidin çökmesini önleyecek kadar hidrojen protonu barındıran diğer bir değişle pH'sı ayarlanmış olan çözeltilerden altının yapraklar vasıtasıyla temizlenmesi öngörülmektedir [20].

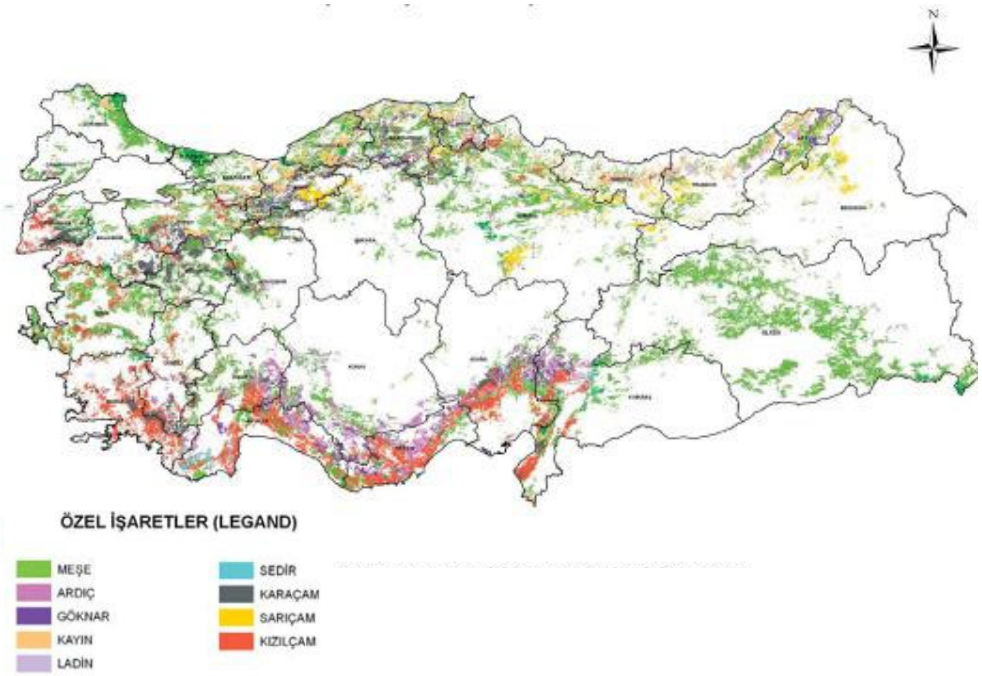
2.3 Ağaç ve Yaprak Türleri

Ülkemiz üç kıtanın kesişme noktasındadır. Dünya biyolojik çeşitliliği için son derece önemli bir noktadır. Kuzeybatı alçak arazi alüvyal ormanlarından, güney ve batıda yer alan Akdeniz ormanlarına, Kuzey Doğu'daki Kafkasya Bölgesi'nde yer alan yüksek dağ ormanlarına kadar çeşitlilik gösteren ülkemizin ormanları biyolojik çeşitlilik ve zenginlik açısından eşsizdir. Ülkemizin yüzölçümünün yaklaşık %27'sine denk gelen 21 milyon hektarı orman arazisidir [21].

2.3.1 Türkiye'deki Ormanlarda Yaygın Görülen Ağaç Türleri

Topoğrafik yapısı, iklim ve toprak farklılıkları Türkiye ormanlarını bitki çeşitliliği açısından oldukça zengin kılmıştır. Özellikle relik ve endemik bitkilerin zenginliği Türkiye ormanlarının biyolojik çeşitlilik yönünden önemini daha da artırmaktadır. Bu zenginliğin temel nedenlerinden birisi dördüncü jeolojik zamanda meydana gelen iklim değişiklikleridir. Türkiye'deki bitki türlerinin yaklaşık üçte biri eski dönemlerden kalmış olup çoğu endemiktir. Endemik türlerin çoğu Toros dağlarında, Nur dağlarında ve Karadeniz bölgesinin doğu bölümünde bulunmaktadır.

Orman ekosistemlerine doğal olarak dağılmış olan 40'ın üzerinde ekonomik açıdan önemli orman ağacı türü bulunmaktadır. Türkiye yerli orman ağacı çeşidi açısından zengin bir ülkedir. Yerli tür olarak iğne yapraklılardan 5 çam (Pinus sp.), 4 göknar (Abies sp.), 5 ardıç (Juniperus sp.), birer tane ladin (Picea sp.), sedir (Cedar sp.), servi (Cupressus sp.), porsuk (Taxus sp.) ve andız (Juniperus drupacea) bulunmaktadır. Yerli tür olarak geniş yapraklılardan ise 18 meşe (Quercus sp.), 10 söğüt (Salix sp.), 4 kavak (Populus sp.), 4 kızılağaç (Almus sp.), 2 gürgen (Carpinus sp.), 3 dişbudak (Fraxinus sp.) ve 5 akçaağaç (Acer sp.), karaağaç (Ulmus sp.), ceviz (Caria sp.), ıhlamur (Tilia sp.), üvez (Sorbus sp.), huş (Betula sp.) türleri bulunmaktadır. Ayrıca birer tür çınar (Planatus sp.), defne (Laurus sp.), kayın (Fagus sp.), kestane (Castanea sp.), sığla (Liquidambar sp.) ve zeytin (Olea sp.) de Türkiye ormanlarında doğal olarak yetişmektedir [22].



Şekil 2.8: Türkiye'de En Çok Yayılış Gösteren Ağaç Türlerinin Bölgesel Dağılımı [23]

Tablo 2.2: Türkiye'deki Başlıca Ağaç Türleri ve Yayılış Alanları [23]

BAŞLICA AĞAÇ TÜRLERİ VE YAYILIŞ ALANLARI				
İğne Yapraklılar	**Alanı (ha)**		**Geniş Yapraklılar**	**Alanı (ha)**
Kızılçam	5 420 525		Meşe	6 426 277
Karaçam	4 202 298		Kayın	1 751 484
Sarıçam	1 239 578		Kızılağaç	95 104
Göknar	626 647		Kestane	88 773
Ardıç	447 492		Dişbudak	14 410
Sedir	417 188		Gürgen	10 036
Ladin	297 396		Kavak	7 963
Sahil çamı	77 092		Ihlamur	4582
Fıstık çamı	42 618		Sığla	503

2.3.2 Yapraklar Hakkında Genel Bilgiler

Yapraklar gerçek anlamda bir kimya fabrikası, birer laboratuardan farksızdırlar. Bitkilerin yaşamaları için en vazgeçilmez parçaları olan yaprakları, nefes alıp veren, terleyen, bitkiyi besleyen birer solunum organı gibi çalışmaktadırlar. Bitkinin topraktan aldığı maddeleri, güneş ışığından yararlanarak, fotosentez denilen kimyasal bir süreç içerisinde bitkinin besini haline getirirler. Bitkiye yeşil rengi veren klorofil maddesi bu süreçte önemli rol oynamaktadır.

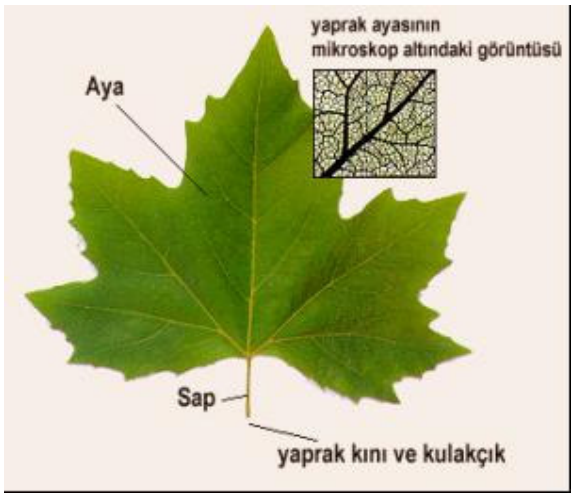
Ağaçların büyümesi için gerekli şekerleri yapraklar üretmektedir. Bir güneş pili gibi kullanılan klorofil (ki yaprağa yeşil rengi veren bir pigment maddesidir) karbon gazı ve su yardımıyla şeker üretmeye yarayacak ışık enerjisini absorblama işini üstlenmiştir.

Yaprakların asıl amacı yeterince güneş ışığı yakalayabilmektir. Bu nedenle farklı ortamlardaki farklı bitkiler, yüz binlerce farklı biçim, boyut ve şekilde yaprak formu geliştirmişlerdir. Bununla da yetinmeyen bazı bitkiler yapraklarını metamorfoza uğratarak farklı görevleri de yerine getirecek yapraklar geliştirmişlerdir. Buna örnek olarak böcek kapan bitkiler gösterilebilir [24].

2.3.2.1 Yaprağın Bölümleri

Normal yaprak olarak tanımlanan, yani değişime uğramamış yapraklar genel anlamda dört bölümden oluşur. Bu bölümler aşağıdaki gibi sıralanmaktadır:

- Yaprak Ayası;
- Sap;
- Kın;
- Kulakçık.



Şekil 2.9: Yaprağın Bölümleri [24]

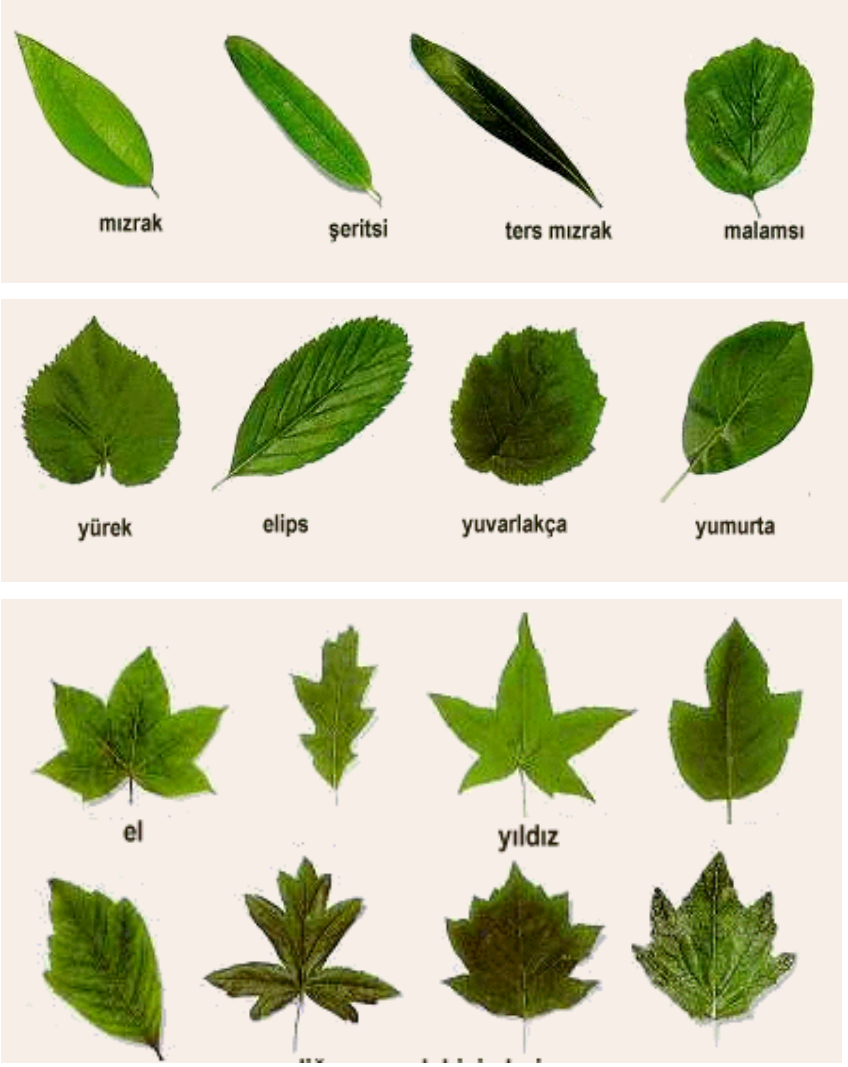
Her yaprak aynı yapıda değildir. Birçok yaprak sadece sap ve aya bölümlerinden meydana gelen bir yapı gösterir. Yaprak ayasında besin maddelerini taşıyan iletim boruları vardır. Bunlar yaprak damarı olarak ta adlandırılır. Yaprak sapı; yaprağın

ışık almasını kolaylaştıracak şekilde yaprak ayasına yön verir. Bir çok birçenekli bitkilerde yaprak sapı yoktur.

Yaprak kını; tomurcukları korumaya yarayan bir bölümdür. Kulakçık ise; yaprak sapının ya da yaprağın iki yanında bulunur. Çeşitli biçimlerde olabilirler ve genellikle yaprak ayasından daha sade olup, erken dökülürler [24].

2.3.2.2 Yaprağın Biçimleri

Belli başlı yaprak biçimleri; mızrak, şeritsi, ters mızrak, malamsı, yumurta, elips, dar yumurta, ters yumurta, yuvarlakça, kalkan, yamuk, üçgen, böbrek, el, yıldız, yürek, ters yürek, oksu biçiminde sıralanabilir. Doğada binlerce farklı yaprak biçimi vardır ve bunları gruplandırmak gerçekten zordur. Yaprak biçimlerinden bazıları Şekil 2.10'da gösterilmektedir.



Şekil 2.10: Çiçeksiz Bitkilerin Yaprak Biçimleri [24]

Yukarıda anlatılan yaprak biçimleri bitkiler aleminin Çiçekli Bitkiler bölümüne aittir. Bir de Çiçeksiz Bitkiler bölümü olup, bu gruptaki bitkilerin yaprakları, iğne gibi değişik biçimlerde karşımıza çıkar. Bu bitkilerin yaprak biçimleri ile ilgili bazı örnekleri aşağıda görülmektedir.



Şekil 2.11: Çiçekli Bitkilerin Yaprak Biçimleri [24]

Çiçekli bitkilerin tek sap ve tek yaprak yüzeyinden meydana gelen yapraklarına genel anlamda sade yapraklar denilmektedir. Tek sap üzerinde parçalı bir yapıda, yaprakçıklara ayrılmış biçimdeki yapraklara da bileşik yapraklar adı verilmektedir. Bileşik yapraklar kendi içinde; üçlü, çift tüysü, tek tüysü, katlı tüysü, elsi gibi değişik biçimlerde görülmektedir. Aynı şekilde yaprakların dizilişine göre de; karşılıklı, almaçlı, sarmal, çevrel, haçsı gibi değişik formlar da bulunmaktadır [24].

2.3.2.3 Yaprak Damarları

Yaprak damarları, yaprak yüzeyinde besin maddelerini taşıyan iletim borularıdır. Yaprak damarlarını, yaprak biçimi ile ilgili olarak aşağıdaki gruplama yapılabilir:

- Paralel yapı
- Tüysü yapı;
- Elsi yapı;
- Ağsı yapı.

Bu damar tiplerini içeren yapraklara örnekler Şekil 2.12'de görülmektedir.



Şekil 2.12: Farklı Damar Tiplerindeki Yapraklar [24]

2.3.2.4 Yaprağın Kenarları

Doğada yaprak kenarları açısından da pek çok değişik yapıda yaprak formu bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; düz, kıvrık, dalgalı, oymalı, dişli, kertikli, katlı dişli, kirpikli, loplu, elsi dilimli, taraksı, dikensi vs. olarak sıralanabilir Şekil 2.13'de farklı kenarlı yapraklar görülmektedir [24].



Şekil 2.13: Kenar biçimleri açısından farklılık gösteren yaprak örnekleri [24]

3. BİTKİSEL ATIKLAR İLE GERİ KAZANIM YÖNTEMİ HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Tüvanan cevher işleyen hidrometalurjik tesislerden çıkan düşük konsantrasyonlu liç çözeltileri ve çeşitli metal iyonları içeren atık çözeltiler, gerek metal kazanımı amacıyla, gerekse çevresel koşullardan dolayı işlenmek durumundadır. Bu işleme yöntemleri arasında çöktürme, koagilasyon/flotasyon, sedimantasyon, filtrasyon, membran prosesleri, elektrokimyasal teknikler, iyon değiştirme yöntemleri, biyolojik prosesler ve çeşitli kimyasal reaksiyonlar kullanılmaktadır. Uygulanan her metodun kendine has özellikleri ve limitleri mevcuttur. Çözeltilerdeki iz miktarındaki metal iyonlarının tutulmasında aktif karbonla yapılan adsorbsiyon prosesi en etkili yöntemdir. Ancak aktif karbonun pahalı olması nedeniyle bu proses oldukça masraflıdır. Bu nedenle düşük metal içeren liç çözeltilerinden veya atık çözeltilerden metallerin giderilmesi için yeni veya ucuz sorbentlerin bulunmasına çalışılmıştır. Örneğin, demir oksitle kaplanmış kum, poroz selüloz içerikli polietielinamin, gibi yeni sorbentler denenmiştir. Özellikle 1990'lı yıllardan sonra yapılan araştırmalar, çeşitli bitki yapraklarının ve bitkisel atıkların bir çok metali çözeltisinden adsorbe edebildiğini ortaya çıkmıştır. Yaprakların ve bitkilerin, çözeltilerden metal kazanımına yönelik olarak kullanılmasını anlatan çalışmalar aşağıdaki gibidir.

S. Shiv Shankar ve arkadaşları, Hint Leylağı ya da Nem ağacı olarak bilinen Azadirachta Indica yapraklarını kullanarak saf gümüş, saf altın ve bimetalik altın gümüş nano boyutlu parçacıklar elde etmişlerdir. Deneylerde kullandıkları çözelti kloroaurik asit (HAuCl4), gümüş nitrat (AgNO3), ve 100 ml saf suda 2 dakika boyunca kaynattıkları Nem (Azadirachta Indica) yapraklarının suyudur. Yapraklardan elde edilen 5 ml su önce 45 ml 0.003M (HAuCl4) çözeltisine ilave edilmiştir. Gümüş için de aynı miktarda yaprak suyu 0.003M (AgNO3) çözeltisine eklenmiştir. Bimetalik altın-gümüş nano parçacıkları elde etmek için ise 10 ml yaprak suyu 45 mL 0.003M (HAuCl4) çözeltisi ve 45 ml 0.003M (AgNO3) çözeltisine karıştırıp eklenmiştir. 0.003M (HAuCl4) çözeltisinden 2 saat sonra

90%'lık çökme verim 2 saat sürede alınırken aynı konsantrasyonlu. 0.003M (AgNO3) çözeltisinden 90%'lık verim 4 saat sonra oluşmuştur [25].

Bu çalışmada Adeyinka A. Adeyiga ve arkadaşları, ağaç yaprakları ile atık sulardan kurşun, nikel, çinko gibi önemli metal iyonlarının giderilmesi üzerine çalışmışlardır. Çalışmada 20 değişik çeşit ağaç yaprağı oda sıcaklığında test edilmiştir. Deneyler 40 – 50 meş boyutlarında 2 gramlık numuneler ve 50 mg/L metal iyonu içeren 200 ml'lik sentetik atık su çözeltileri ile yapılmıştır. Sentetik olarak hazırlanan atık suların başlangıç pH'ları yaklaşık 5'dir. Deneyler sonucunda, kurşun (Pb^{++}) için en yüksek giderme %96, nikel (Ni^{++}) için %61,7 ve çinko (Zn^{++}) için ise %71,3'dür [26].

Bu çalışmada biyo-sorpsiyon ile sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılma şartları anlatılmıştır. Biyo-sorban olarak mikro organizmaların yanı sıra bitkilerden ve hayvanlardan elde edilmiş hammaddeler kullanılmıştır. Biyo-malzeme kontrolü ve kimyasal modifikasyon, biyo-sorbanlasın kararlılığını ve adsorbsiyon kapasitesini iyileştirmektedir. Cu(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III), ve Ni(II) üzerine yapılan biyo-sorpsiyon deneyleri göstermiştir ki, Cu(II)'nin adsorbsiyonu, 8.09 – 45.9 mg/g arasında değişim gösterirken Cd(II) ve Cr(VI) sırasıyla 0.4 – 10.8 mg/g ve 1.47 – 119 mg/g arasında değişim göstermektedir. Farklı türlerde biyo kütle kullanmak suretiyle lantanit ve aktinit gruplarındaki bazı elementleri de başarıyla uzaklaştırabilmişlerdir. Biyo-sorpsiyon prosesinde hakim olan mekanizmaların şöyle sıralanabilir:

Kemi-sorpsiyon; kompleks yapma; yüzey ve gözenek adsorbsiyonu-kompleks yapma; iyon değiştirme; mikro-çöktürme; biyo-yüzeye hidroksit yoğunlaştırma; yüzey adsorbsiyonu olduğu tespit edilmiştir.

Kimyasal modifikasyon ve spektroskopik çalışmalar biyo-kütle içerisinde bulunan karboksil, hidroksil, sülfat, sülfhidril, fosfat, amino, amit, imine ve imidazol moiety gibi fonksiyonel grupların metal tutma özelliklerine sahip olduklarını göstermişlerdir. Bu çalışmada metal yüklü biyo-kütlenin imhasında kullanılan toprağa gömme veya yakma yerine metal yüklü biyo-kütlelerin HCl gibi çeşitli çözücü ajanlar kullanılarak geri kazanılabileceğini göstermişlerdir [27].

Bin Yu ve arkadaşları bu çalışmalarında, süreksiz deney tekniği kullanarak bakırın Akçaağaç talaşı üzerine adsorbsiyonu incelemişlerdir. Çözeltinin temas süresi, pH'ı

ve konsantrasyonu denge adsorbsiyon seviyesini belirleyen temel üç değişkendir. İki değerlikli metal iyonlarının Akçaağaç talaşına bağlanmasında en büyük etkenin iyon değişimi olduğu iddia edilmektedir [28].

Bu çalışmada ise Shyam S. Shukla ve arkadaşları nikelin sulu çözeltilerden Akçaağaç talaşıyla uzaklaştırmasını incelemişlerdir. Çalışmalar sonucunda, başlangıç metal iyon konsantrasyonu, adsorbant miktarı ve pH değerinin iki değerlikli nikeli Akçaağaç talaşı ile uzaklaştırmada ana parametreler oldukları saptanmıştır. Azami metal uzaklaştırılması süresi 1 saatten sonra gerçekleşmiştir. Adsorbsiyon hızındaki en yüksek artış pH'nın 2'den 5'e yükseltilmesiyle ortaya çıkmaktadır. Şelatlayıcı iyon değişiminin metal iyonlarının Akçaağaç talaşına bağlanmasındaki ana adsorblama mekanizması olduğunu kanıtlayacak sonuçlara ulaşılmıştır. Adsorbant olarak kullanılan Akçaağaç talaşı 0,1M'lık kuvvetli asitle tekrar kullanılabilir duruma getirilebilmektedir [29].

Bu araştırmada Asma Saeed ve arkadaşları, tropik bir ağaç olan kavun ağacıyla ağır metal içeren sulu çözeltilerden ağır metallerin uzaklaştırılması üzerinde çalışmışlardır. Kullanılan çözeltilerin her biri 10 mg/L bakır(II), kadmiyum(II) ve çinko(II) içermektedir. Kavun ağacı talaşının çapı 0,05mm–0,2mm arasında; boyu 2,5 mm'dir. Çözeltilere 5 g/L miktarında kavun ağacı talaşı ilave edilmiştir. 60 dakikalık deneylerde metal iyonu uzaklaştırma verimleri bakır(II), kadmiyum(II) ve çinko(II) için sırasıyla 97.8%, 94.9% ve 66.8%'olarak bulunmuştur. En iyi sonuçlar pH 5'de elde edilmiştir. Metal yüklü kavun ağacı talaşları 0.1M HCl ile yıkandıktan sonra tamamen temizlenebilmektedir [30].

"Bataklık kömürü kullanılarak atık sulardan metal uzaklaştırma" isimli bu araştırmada, ticari olarak kullanılan metal uzaklaştırıcılara bir alternatif olarak bataklık kömürünün kullanım şartları ve performansı incelenmiştir. Basit, etkin ve ekonomik olduğu için bataklık kömürünün atık sulardaki ağır metal iyonlarını uzaklaştırmada kullanılması büyük ilgi görmektedir. Bataklık kömürü, ucuz, bol ve kolaylıkla bulunabilmektedir. Bataklık kömürünün farklı kompozisyonlara sahip atık sulardaki birçok metali tutma yeteneği bulunmaktadır.

Bataklık kömürüne metal bağlanma mekanizması hali hazırda tartışılmakta ve farklı bölgelerdeki heterojen yapısı, farklı deneysel metotların uygulanması ve çeşitli

kompozisyona sahip bulunuşu araştırma sonuçlarının birbiriyle mukayesesini güçleştirmektedir. Bataklık kömürünün metal tutmasına ilişkin teoriler; iyon değiştirme, yüzey adsorbsiyonu, kemi-sorpsiyon, kompleks yapma, adsorbsiyon-kompleks yapma şeklindedir. Genel itibariyle metal tutma kapasitesi, kullanılan bataklık kömürünün türüne ve işlenen atık suyun kompozisyonuna bağlı olarak değişim göstermektedir. Çok metal iyonu ihtiva eden atık suların işlenmesi durumunda metal iyonları adeta birbiriyle yarış halindedir ve bazı iyonlar bu adsorban yüzeylere daha yüksek afinite göstermektedir.

Şayet tek metal iyonu olduğu durumlarda ayrı ayrı iyonların sorpsiyonu azalır ama toplam sorpsiyon kapasitesi artar. Çözelti pH'sı bataklık kömürü ile metal tutmada çok kritik bir role sahiptir. Her bir metal için optimum metal tutma pH'sı farklılık arz etmekle beraber 2 değerlikli metal iyonları için 3,5–6-5 arasında bulunmaktadır. Yavaş yükleme hızlarında metal tutma çok etkindir ve yükleme hızı artıkça verimde bir azalma gözlenmektedir. Bataklık kömürünün metal tutulma işleminden ve metallerin tekrar sıyrılmasından sonra tekrar kullanımı mümkün olabilmektedir. Bataklık kömürünün tekrar kullanılması (rejenerasyonu) sonucunda metal tutma kapasitesinde ihmal edilebilir bir azalma görülmektedir [31].

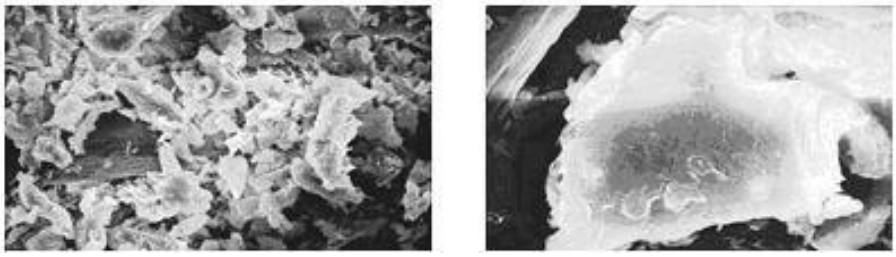
"Zeytin pirinası ile sulu çözeltilerden Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının uzaklaştırılması" adlı incelemede, adsorban olarak zeytinyağı üretiminden çıkan zeytin pirinası kullanılmıştır. Atık sulardan ağır metallerin uzaklaştırılma koşulları reaksiyon süresi, pH, sıcaklık ve çözeltideki iyon konsantrasyonlarına bağlı olarak incelenmiştir.

Zeytin pirinası, ligno selülozik maddeler, polifenoller, amino asitler, proteinler, yağlar ve tanen gibi organik bileşikler içermektedir. Ayrıca yüksek miktarda hidrojen bağı içeren aromatik bir halkaya sahiptir. Bu bağlar, yüksek miktarda fenolik bileşen ve labil metoksi grup ihtiva etmektedir. Bu fonksiyonel gruplar da ağır metaller için katyon değiştirme bölgeleri ve adsorbsiyon alanları mevcuttur. Maksimum adsorbsiyon kapasiteleri sırasıyla Pb(II) için 18,14mg/g (%80,62); Cd(II) için de 0,05mg/g (%45,25) olarak tespit edilmiştir. Optimum koşullar tayin edildikten sonra adsorblanan metallerin tekrar çözeltiye alınma koşulları incelenmiştir.

Metal iyonlarının adsorbandan desorbsiyonu düşük asit konsantrasyonlarında gerçekleştirilmiştir. Böylece Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının zeytin pirinasına zayıf

kimyasal bağlarla bağlandığı gösterilmiştir. Pb, 0,5Molarlık HNO3 ile %95,92; Cd de 0,2M HCl ile 53,9% zeytin pirinasından geri alınmıştır.

Deneysel çalışmalar, zeytin pirinası ucuz, etkin ve alternatif bir hammadde olduğunu ve bu hammaddenin kullanımı ile çevreye zararlı Pb(II) ve Cd(II) iyonlarının atık sulardan başarılı bir şekilde uzaklaştırıldığını göstermiştir. Ayrıca zeytin pirinası adsorbsiyondan sonraki mikro yapısı SEM kullanılarak incelenmiştir (Şekil 3.1) [32].



Şekil 3.1: Zeytin Prinasının Adsorbsiyondan Sonraki SEM Görüntüleri [32]

E.A. Oliveira ve arkadaşları, pirinç kabuğunun sulu çözeltilerdeki krom ve nikeli uzaklaştırma kapasitelerini incelemişlerdir. Yaptıkları deneyler sonucunda adsorbsiyonun, başlangıç pH'ı, başlangıç metal iyonu konsantrasyonu ve adsorblayıcı miktarı gibi çeşitli faktörlere bağlı olduğunu bulmuşlardır. Cr(III) ve Ni(II) için en iyi sonuçlar pH 5-6 civarında elde edilmiştir. Cr(VI) için ise pH 1,5–2,0 arasında en verimli yükleme sağlanmaktadır [33].

Bu araştırmada S. Larous ve arkadaşları, bir yan ürün olan testere talaşının bakırı adsorblaması üzerine çalışmışlardır. Deneylerde inceledikleri değişkenler, çözelti pH'sı, sıcaklık, karıştırma hızı, başlangıç konsantrasyonu, süre, katı/sıvı oranı'dır. Deneylerde kullanılan testere talaşı tozları 0,331 mm boyutunda ve hiçbir işleme tabi tutulmadan kullanılmıştır. En iyi sonuçlar pH 2–8 aralığında elde edilmiştir. İyonik güç ve pH'nın etkisi üzerine yapılan çalışmalar gösteriyor ki bakır iyonlarının testere tozuna tutulmasındaki ana mekanizma iyon değişimidir. Ayrıca desorbsiyon için en iyi kimyasalın sodyum klorür (NaCl) olduğu bulunmuştur [34].

Bu çalışmada bakır, nikel ve kadmiyum içeren çözeltilerden bu metal iyonlarının uzaklaştırması amacıyla Ecklonia maxima isimli kahverengi deniz yosunu, aljinat asidi alınmış deniz yosun atığı, aljinat fiberi ve atık keten tohumu fiberi kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar bu dört biyo-sorbentin sulu çözeltilerden bakır,

kadmiyum ve nikelin adsorblanabileceğini göstermiştir. Bu metal iyonları içerisinde en verimli adsorbsiyon sırasıyla kadmiyum, bakır ve nikeldir. Bu biyo-sorbentler arasında keten tohumu fiberi diğerlerine nazaran daha düşük bir performans göstermiştir. Bununla beraber en iyi iyon bağlama kapasitesi aljinat asidi giderilmiş fiber göstermiştir. Bu biokütlenin fiziksel özellikleri ve sulu çözeltilerdeki stabilitesi ve yüksek adsorbsiyon özelliği nedeniyle büyük ölçekli uygulamalar için elverişli görünmektedir. Ancak, bu ekstrüze edilmiş fiberlerin yüksek fiyatlı oluşu, ticari kullanımını sınırlandırabilir. Tuzsuz yosun, metal iyon tutma verimi açısından nispeten yüksek performans göstermiş ve uygulama sırasında bir problem çıkarmamıştır. Bu malzemenin ucuz oluşu ve yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı ekonomik atık temizleme sistemleri için kullanılabilir [35].

M. Nasiruddin Khan ve M. Farooq Wahab çalışmalarında atık sulardaki bakırı uzaklaştırmak için mısır koçanlarından elde edilmiş aktif karbonu kullanmışlardır. Kullanılan aktif karbon mısır koçanının sülfürik asitle kimyasal olarak işlenmesinden elde edilmiştir. Mısır koçanı karbonunu hazırlamak için herhangi bir özel atmosfer şartı aranmamaktadır. Sadece düşük bir ısıl işlem ile ucuz başlangıç hammaddesinden üretilebilmektedir. Aynı zamanda mısır koçanı hidrojen peroksit ile geri dönüştürülebilir.

Bu yeni adsorban üzerinde yapılan çalışmalarda incelenen parametreler; tutma kapasitesi, seçicilik, tekrar kullanılabilme, süspansiyon özelliğidir. Sulu çözeltilerden bakırı uzaklaştırmadaki etkin parametreler; adsorban miktarı, metal iyonu konsantrasyonu, karıştırma süresi, çözelti pH'ı ve çözelti içinde bulunan bakır iyon değerliğidir. En iyi sonuç 125 d/d karıştırma hızında ve pH 4,5'te ve oda sıcaklığında elde edilmiştir. EDTA gibi karmaşık yapıcı ajanların ilavesi ile asidik ve bazik pH'larda metalin adsorbsiyonu etkilenmektedir. Yapılan bu çalışmada, ucuz ve bulunması kolay bir hammadde ile endüstriyel atıklardan bakır metalinin adsorblanacağını gösterilmiştir [36].

Yu, L ve arkadaşları çalışmalarında, krom adsorbsiyonunu incelemişlerdir. 1 saatlik deney süresinin krom adsorbsiyonu için yeterli bulunmuştur. Krom metalinin adsorbsiyonu, sorbanın başlangıç konsantrasyonuna, reaksiyonu süresine ve pH'ya bağlıdır. Maksimum adsorbsiyon verimi pH=9'da, minimum adsorbsiyon verimi pH=2'de elde edilmiştir. Çözelti pH'sının metal tutmada büyük bir önemi vardır.

Akçaağaç testere talaşının krom içeren endüstri atık sularından metal uzaklaştırmada başarılı bir adsorban olduğu görülmüştür. Aynı zamanda şelatlama iyon değişiminin, Akçaağaç testere talaşının metal iyonları tutma mekanizmalarından biri olduğu da yapılan deneylerle ispatlanmıştır [37].

Farajzadeh, M. A. ve Monji, A. B, "Doğal yoğunlaştırılmış tanenden sentezlenmiş yeni tanen jel adsorbanı ile sulu çözeltilerden altın geri kazanım mekanizması" adlı çalışmalarında, doğal bir ürün olan buğday kepeği sulu çözeltilerden metal iyonlarını uzaklaştırmasında kullanılmıştır. Bu ürünün metal tutma verimi, sodyum klorür çözeltisi ile muamele edildikten sonra artmıştır. Bu şekilde işlem görmüş buğday kepeği, Cr(III)'ü %89, Cd(II)'yi %90, Pb(II)'yi %96, Cu(II)'yi %82, Fe(III)'ü %97, Ni(II)'yi %43 ve Hg(II)'yi %88'lik bir verim ile tutmuştur. Adsorbsiyon dengesi, tüm katyonlar için yaklaşık 10 dakikada sağlanmıştır. Adsorbsiyon kapasiteleri sırasıyla Cr(III) için 93mg/g, Hg(II) için 70mg/g, Pb(II) için 62mg/g, Cd(II) için 21mg/g, Cu(II) için 15mg/g, ve Ni(II) için 12mg/g şeklindedir. Ni(II) dışında çalışılan tüm katyonların %82'den fazlası sulu çözeltilerden bir kademede alınmıştır. Adsorbsiyon hızları, klasik iyon değiştiricilere nazaran daha yüksektir. Çalışmada kullanılan katyonların kepek tarafından tutulma kapasitesi oldukça yüksektir ve kepek litrede miligram ya da daha yüksek mertebelerde adsorbsiyonu için kullanılabilir. Kepeğin bu metal iyonlarına karşı tutuculuğu oldukça iyi ve alkali iyonları gibi genel iyonların bu adsorbsiyon prosesini engellemediği gözlemlenmiştir [38].

Brown, P.ve arkadaşları, "Ağır metal iyonları içeren çözeltilerin, fıstık kabuğu peletleri yardımıyla adsorbsiyon kapasitelerinin değerlendirilmesi adlı bu çalışmada, atık sulardan metal iyonlarının tutulmasında fıstık kabuğu peletlerinin potansiyelinin değerlendirilmesi, bu ham madde performansının, ham fıstık kabuğu ve ticari kalitede iyon değiştirici reçineler ile kıyaslanması yer almaktadır. Çalışmada Cu(II), Cd(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonlarının tutulma performansları standardize edilmiş süreksiz adsorban sistemi kullanılarak sabit durum ve geçici hız koşullarında incelenmiştir.

Yapılan deneyler ışığında, ham fıstık kabuğu ve fıstık kabuğu peletlerinin metal iyonlarının tutulmasında efektif oldukları görülmüştür. Ticari kalitede iyon değiştirici reçinelerle kıyaslandıklarında daha düşük kapasiteye sahip bulunmalarına rağmen

düşük maliyetleri nedeniyle ilgi çekici bir kullanım seçeneği oldukları ortaya çıkmıştır. 20 dakikalık temas sonucunda metal iyonlarının %90 mertebesinde tutulduğu göstermiştir. Peletlerin metal tutma hızının ham fıstığa nazaran daha yavaş olmasına rağmen metal iyon tutma kapasitelerinde bir fark gözlenmemiştir [39].

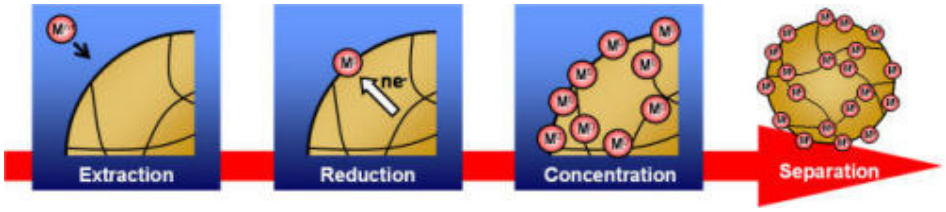
"Fındık kabuğu yardımıyla sulu çözeltilerden toksik katyonların ve Cr(VI)'nın uzaklaştırılması" isimli çalışmada, Cd2+, Zn2+, Cr(VI) ve Cr(III) iyonlarının biyo-sorban olarak fındık kabuğu kullanılarak sulu çözeltilerden uzaklaştırılması incelenmiştir. Fındık kabuğu, ağır metal iyonlarını tutmada yüksek bir performans göstermektedir. Bu performansı diğer ham selülozik malzemeler ile bir benzerlik göstermektedir.

Yapılan çalışmada metal sorbsiyonunun çözelti pH'sına ve yüzey yüklemesine bağlı olduğu tespit edilmiştir. Cd2+, Cr3+ ve Zn2+ iyonları için maksimum tutma verimi sadece belli pH aralığında elde edilebilmiştir. Metal iyon tutulma mekanizması hem Langmuir hem de Freundlich mekanizmaları ile açıklanabilmektedir. Karışık çözeltilerle yapılan deneyler, Cr3+'nın Cd2+ ve Zn2+'ya nazaran daha yüksek bir verimle tutulduğunu göstermiştir. Cr(VI) da pH'ya bağımlıdır ve Langmuir izotermi modeli ile uyum içerisindedir. Fındık kabuğu, Cr(VI) iyonları için de yüksek kapasite göstermektedir. pH = 2,5–3,5 aralığında hem Cr(VI) hem de Cr(III) iyonlarının tutulma verimleri maksimuma ulaşmaktadır [40].

Pb(II) iyonlarının sulu çözeltilerden buğday kepeği üzerine adsorblaması başlangıç konsantrasyonu, adsorbant miktarı, adsorbant boyutu, karıştırma hızı, sıcaklık, karıştırma süresi ve pH'nın fonksiyonu olarak incelenmiştir. En iyi sonuçlar 20°C, 40°C ve 60°C'de sırasıyla 69 mg/g Pb(II), 80,7 mg/g Pb(II) ve 87 mg/g Pb(II)'dir. Termodinamik parametreler hesaplandıktan sonra tutma işleminin endotermik bir proses olduğu bulunmuştur. Metal iyonları 0,5 M HCl ilavesiyle tekrar çözeltiye alınabilir ve adsorbantlar tekrar kullanılabilir. Tutma işlemi 60 dakika içerisinde gerçekleştiği görülmüştür. Biyosorbsiyon verimleri artan reaksiyon süresi, sıcaklık ve karıştırma hızı ile artmakta, artan sorbant boyutuyla azalmaktadır [41].

"Doğal yoğunlaştırılmış tanenden sentezlenmiş yeni tanen jel adsorbanı ile sulu çözeltilerden altın geri kazanım mekanizması" isimli bu çalışmada, tanen jel parçacıkları kullanılarak, elektronik hurdalarında yer alan altının geri kazanımı

incelenmiştir. Birçok hidroksil grup ihtiva eden tanen jeli, ucuz ve doğal bir hammadde olan yoğunlaştırılmış tanenin çaprazlanmasıyla elde edilmiştir. Altının adsorblanması tanen jel partiküllerinin yüzeyinde 3 değerlikli altın iyonlarının metalik hale indirgenmesi ile meydana gelmektedir. Şekil 3.2'de şematik olarak gösterilmiştir. Bu proses esnasında tanen jelin hidroksil grubu oksitlenmektedir. Altının adsorblanma kapasitesi 1 gram kuru jel başına 8000mg altın olarak tespit edilmiştir.



Şekil 3.2: Tanen Jelinin Metal İyonu Tutma Mekanizması [20]

Tanen jelinin, altının geri kazanımı için oldukça iyi bir adsorban olduğu yapılan deneylerle gösterilmiştir. Kolay olmasının yanı sıra çok az bir miktar ikincil atık oluşmakta ve proses için herhangi bir kimyasal maddeye ihtiyaç duyulmamaktadır. Elde edilen sonuçlar diğer değerli metallerin geri kazanımı için de bir umut vermektedir [20].

"Sorpsiyon proseslerinde ağır metal iyonları ile ağaç kabuğu arasındaki kimyasal etkileşimin incelenmesi" isimli bu çalışmada ağaç kabuğu üzerine ağır metal iyonlarının tutulmasında rol oynayan kimyasal mekanizma adsorbsiyonun modellenmesi ile açıklanmaya çalışılmıştır. Cr^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+} iyonlarının 5 farklı ağaç kabuğu ile adsorbsiyon izotermleri incelenmiştir. Deneysel veriler Langmuir modeline uymaktadır. Ağır metal katyonları ile ağaç kabukları arasındaki proseste farklı türlerde etkileşimin bulunduğu gözlemlenmiştir. Cu^{2+}'nın tanen ve lignin içerisinde bulunan fenolik grup ile Pb^{2+}'nın da polisakkarin içindeki karboksil asit grupları ile tercihen etkileşime girdiği tespit edilmiştir [42].

"Altı değerlikli kromun yoğunlaştırılmış tanen jeli içerisinde redoks tepkimesi ile adsorbsiyon mekanizması" adlı bu çalışmada, birçok polihidroksifenil ihtiva eden doğal polimerden elde edilmiş yoğunlaştırılmış tanen jeli kullanılarak son derece zehirli bir iyon olan 6 değerlikli kromun geri kazanım koşulları araştırılmıştır. Cr(IV)'nın tanen molekülleri tarafından tutulma (adsorbsiyon) mekanizması da

incelenmiştir. Adsorbsiyon mekanizması; kromun tanen molekülleri ile esterleşmesi (esterifikasyonu), 6 değerlikli kromun, 3 değerli krom iyonuna redüklenmesi, tanen moleküllerinin oksidasyonu ile karboksil grubunun teşekkülü ve kondense edilmiş tanen molekülleri içersinde meydana gelen karboksil ve hidroksil grupları ile indirgenmiş Cr(III)'ün iyonik yer değiştirmesi aşamalarını içermektedir. Kromun adsorbsiyon kapasitesi çözelti pH'sından son derece etkilenmektedir. 2'den düşük pH'larda Cr(III)'ün çözünmesinden dolayı ve 2'den büyük pH'larda yetersiz proton miktarından dolayı adsorbsiyon kapasitesi önemli ölçüde düşüş sergilemektedir.

pH=2'de 287 mg Cr/g kuru tanen jeli ile en yüksek adsorbsiyon kapasitesi elde edilmiştir. Altı değerlikli kromun adsorbsiyon kapasitesinin artışı tanen moleküllerinin oksidasyonu sonucu karboksil gruplarının oluşumuna yol açmaktadır. Asidik çözeltilerde bulunan 6 değerlikli kromun tamamıyla 3 değerlikli duruma indirgendiği ve tanen jel miktarının, asidik çözelti hacminin ve çözeltinin başlangıç pH'sının ayarlanması ile tanen jel içerisinde sabitlendiği deneysel çalışmalar ile gösterilmiştir. Cr(VI) iyonlarının geri kazanımını ön gören bu sistem, sıfır emisyon prosesi geliştirmek açısından faydalı olabilecek kapasitededir [43].

Özetlenen çalışmalardan da görüldüğü gibi ham haldeki veya kimyasal olarak değişim işlemine uğratılmış çeşitli biyo-sorbentler değişik çözeltilerden ve sıvı atıklardan ağar metallerin kazanılmasında veya giderilmesinde etkin olarak kullanılmaktadır.

Klasik veya modern çözelti temizleme metotlarında kullanılan birçok ortamdan daha ucuz ve daha kolay olarak bulunan bu biyo-malzemelerin, özellikle soy metallerin kazanılmasında önemli bir gelecek vaat ettikleri birçok kaynakta açıklanmaktadır [20].

Düşük konsantrasyonlu metal içeren çözeltilerden (asidik çözeltilerden) altın veya diğer değerli metallerin kazanılmasında değişik ağaçların yaprakları üzerine de birçok çalışma yapılmıştır. Yaprak fotosentez yapabilen ve bitkinin hem soluk alıp vermesini hem de besin üretimini sağlayan çok önemli organlarından biridir. Gıda ve botanik üzerine uğraşan bilim adamaları endüstriyel veya besin amaçlı kullanılan bitkilerde bulunan bazı ağır metallerin çok önemli olduğunu ve de beslenme halkası içinde bitkilere geçen bu ağar metallerlin canlıların yaşamında önemli fonksiyonlara

(vitaminler, enzimler, vs.) yardımcı olduklarını belirtmişlerdir. Bu nedenle yapraklar içindeki tanen asidi yardımıyla birçok metali sulu çözeltilerinden adsorblayabilmektedir.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan tez çalışması çerçevesinde düşük konsantrasyonlu hidrokloroaurik asit ($HAuCl_4$) içeren çözeltilerden, altının yapraklarla geri kazanılmasına yönelik deneysel çalışmalarda İstanbul çevresinden toplanan değişik bitki yaprakları ön hazırlık işlemlerinden geçirildikten sonra, hidroklorik asit içeren altın çözeltilerine temas ettirilmiş ve altının yapraklara yüklenme miktarları kimyasal analiz yöntemiyle ölçülmüştür. Daha sonra, yüklü ve kül haline getirilmiş yapraklardaki altının karakterizasyonu için XRD ve SEM çalışmaları yapılmıştır. Deneysel çalışmalarda izlenilen yöntem akım şeması Şekil 4.1'de verilmektedir.

NUMUNE HAZIRLAMA

YAPRAKLARIN TOPLANMASI



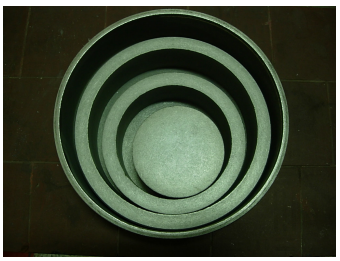


YIKAMA VE KURUTMA İŞLEMLERİ





ÖĞÜTME İŞLEMLERİ



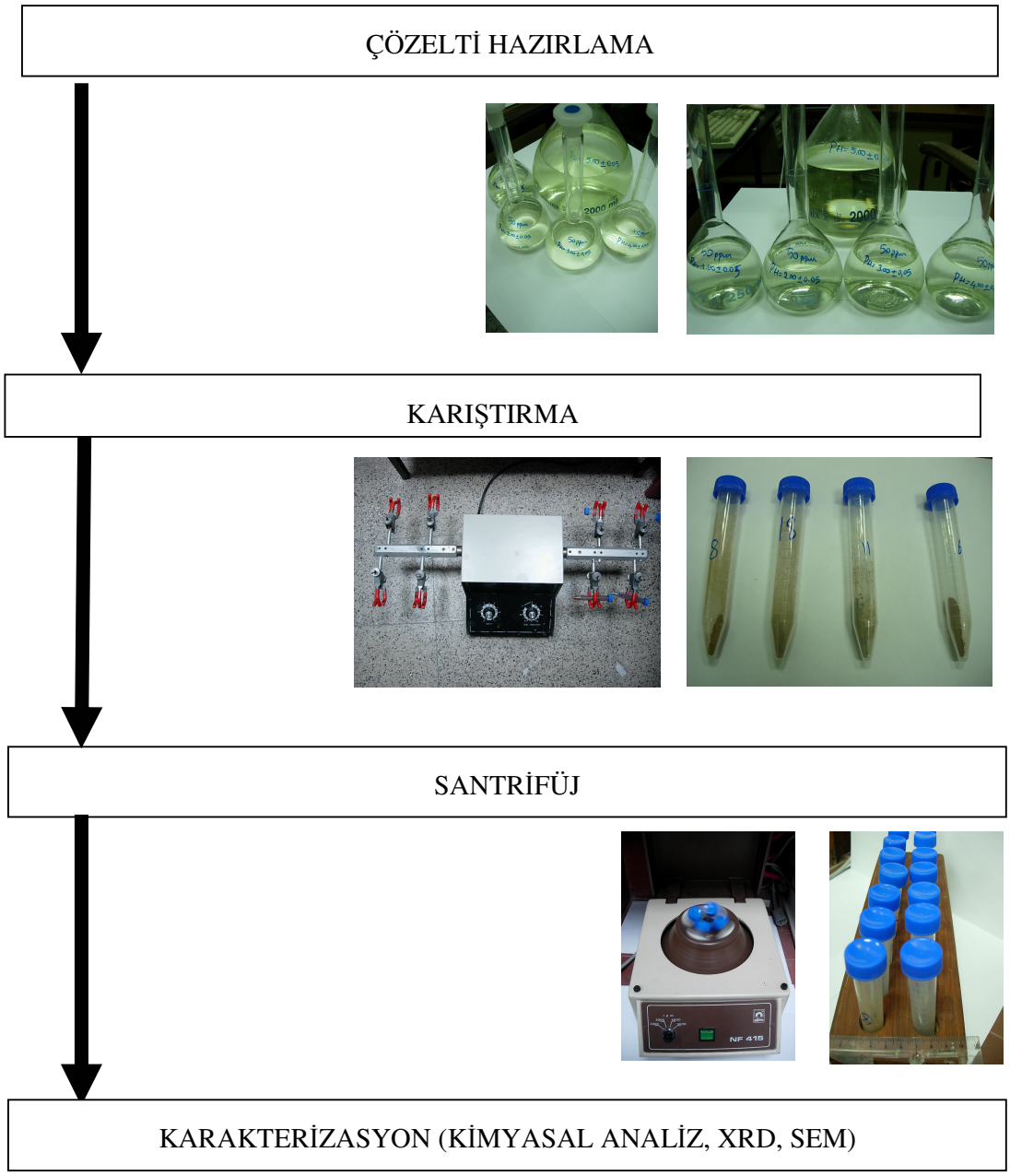




ELEME VE STOKLAMA İŞLEMLERİ







Şekil 4.1: Deneysel Sürecin Akış Şeması

4.1 Deneylerde Kullanılan Yaprak Numuneleri, Kimyasallar, Alet ve Cihazlar

Tez çerçevesinde kullanılan çeşitli yaprak numuneleri Tablo 4.2'de verilmektedir. Bu yapraklara ait görüntüler eklerdedir. Yükleme deneylerinde kullanılan diğer bir adsorban ortam Mayer Kimya'dan temin edilen NORIT GAC 830W aktif karbondur. Kullanılan aktif karbonun özellikleri Tablo 4.1'de gösterilmektedir. Yapraklara altın yükleme deneyleri için piyasadan temin edilen 24 ayar yaldız kalitesinde altın, Merck kalitesinde HNO_3, Merck kalitesinde hidroklorik asit, Merck kalitesinde sodyum hidroksit ve destile su kullanılmıştır. Deneylerde kullanılan ve açığa çıkan çözeltilerin hazırlanmasında, stoklanmasında ve seyreltilmesinde standart laboratuar cam eşyaları kullanılmıştır. Katı sıvı ayrımı santrifüjle gerçekleştirildiğinden çeşitli büyüklüklerde Falkon kalite plastik santrifüj tüpleri kullanılmıştır. Filtrasyon için kullanılan diğer sarf malzemeleri ise beyaz ve mavi bant filtre kağıtlarıdır.

Tablo 4.1: Deneylerde Kullanılan Aktif Karbonun Özellikleri

Özellikler	**Değerler**	
Tane Boyutu	>8 mesh (2.36 mm) < 30 mesh (0.60 mm)	Maks. 15 kütle-% Maks. 5 kütle-%
İyot Numarası	Min. 1000	
Görünen Yoğunluk	485 kg/m3	
Yıkanmış/Kurutulmuş Yoğunluk	425 kg/m3	
Efektif Boyut	0.9 mm	
Homojenlik Katsayısı	1,70	
Toplam Yüzey Alanı (BET)	1150 m2/g	
Kül İçeriği	Kütlece 8 %	
pH	Alkalin	
Nem	Maks. Kütlece 5 %	

Katı sıvı ayrımında NUVE NF 415 marka 2000-5000 d/d hızla dönebilen santrifüj makinesi ve su trombu destekli nuçe erlenmayeri ve rozantıl kullanılmıştır. Kurutma işlemleri Herhaus marka etüvde gerçekleştrilmiştir. Öğütme için Siebtechnic marka titreşimli değirmenden yararlanılmıştır. Tane boyutu analizi için ise Endecotts Octagon 200 marka titreşimli elek cihazı ve aynı kalite standart eleklerden yararlanılmıştır. Altın çözeltilerden yaprak numunelerine altın yüklenmesi için LAB-LINE Multi – Wrist marka mekanik çalkalayıcı (shaker) kullanılmıştır. Kimyasal analizler, Perkin Emler A Analyst 800 marka atomik absorbsiyon spektrofotometresi cihazında gerçekleştirilmiştir. Diğer karakterizasyon deneyinde EDS destekli SEM türü elektron mikroskobu ve X-ışınları cihazından yararlanılmıştır.

4.2 Toplanan Yaprak Numunelerin Hazırlanması

Deneylerde kullanılan yaprak numunelerinin hazırlanması aşağıdaki gibi gerçekleştirilmiştir. Ağaçlardan ve araziden toplanılan yapraklar önce üzerlerindeki kirletici maddelerden arındırılmak amacıyla ilk olarak şebeke suyuyla sonra destile suyla yıkandı ve basit süzme metoduyla sudan ayrılan yapraklar daha sonra kağıtlar üzerinde doğal kurumaya bırakılmıştır. Doğal nemini atan yapraklar daha sonra tam kurutma amacıyla 50-60 °C sıcaklığında etüvde bekletilmiştir. Öğütmeye hazır hale gelen yapraklar titreşimli değirmende yüzey büyütme işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemlerden sonra, titreşimli elek makinesinde standart elekler kullanılarak değişik tane boyutlarına ayrılmıştır. Değişik tane boyutunda öğütülmüş yaprak numuneleri plastik poşetler içinde stoklanmıştır.

Deneylerde kullanılan yaprak numunelerinin Türkçe ve Latince isimleriyle beraber toplandıkları alanlar Tablo 4.2'de verilmiştir. Ayrıca çalışmada kullanılan yaprak numunelerinin fotoğrafları Ek – 1'de yer almaktadır. Kullanılan tüm yaprak numuneleri +125, -125+90, -90+75, -75+63, -63 tane boyutlarına ayrılıp deneylerde kullanılmışlardır.

Tablo 4.2: Deneysel Çalışmada Kullanılan Yaprak Numuneleri

Türkçe Adı	**Latince Adı**	**Toplandığı Yer**
Kızılçam	Pinus Brutia	Ataköy
Çitlembik	Celtis Australis	Florya Atatürk Ormanı
Dişbudak	Fraxinus Excelsior	Florya Atatürk Ormanı
Amerikan Sarmaşığı	Parthenocissus Quinquefolia	Çoban Çeşme Fidanlığı
Pavlonya	Paulownia Tomentosa	Çoban Çeşme Fidanlığı
Dut	Morus Alba	Çoban Çeşme Fidanlığı
Malta Eriği (Yeni Dünya)	Eribotria Japonica	Çoban Çeşme Fidanlığı
Akçaağaç	Acer	Göktürk Fidanlığı
Katalpa	Catalpa Bignonioides	Göktürk Fidanlığı
Anadolu Kestanesi	Castanea Sativa	İ.Ü.Orman Fakültesi
Ihlamur	Tilia Argentea	İ.Ü.Orman Fakültesi
Londra çınarı	Platanus x Acerifolia	i.Ü.Orman Fakültesi
Macar meşesi	Quercus Frainetto	Arbetorium
Amerikan Meşesi	Quercus Rubra	İ.Ü. Orman Fakültesi
Sapsız meşe	Quercus Petraea	Demirciköy - SARIYER
Kara kavak	Populus Nigra	Demirciköy - SARIYER

4.3 Sentetik Altın Çözeltisinin Hazırlanması

Kapalı Çarşı'dan temin edilen, 24 ayar yaldız kalitesindeki altından 0,1g'ı 3:1 oranında HCl+HNO_3'ten oluşan kral suyunda çözülmüştür. Bu çözme işlemi sırasında meydana gelen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.

Kral Suyu: $HNO_3 + 3HCl \rightarrow HNO_2 + H_2O + Cl_2$ (**4.1**)

Altın : $Au + HNO_3 + HCl \rightarrow HAuCl_4 + NO_2$ (**4.2**)

Çözünme tamamlandıktan sonra çözeltideki azot oksitleri tamamen uzaklaştırmak için çözelti buharlaştırılmıştır. Daha sonra bu çözelti belirli bir hacme stoklanmış ve stoktan alikot alma tekniği ile çeşitli derişimlerde ve pH değerlerinde altın içeren $HAuCl_4$ asit çözeltileri üretilmiştir.

4.4 Deneysel Prosedür ve Parametreler

Yukarıdaki bölümlerde anlatıldığı gibi hazırlanan yaprak numuneleri ve sentetik altın çözeltileri, Falkon marka plastik tüpler kullanılarak bir mekanik çalkalayıcı ile karıştırılarak yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Çalkalama işleminden sonra çözelti ve yüklü yaprağın ayrılması santrifüjleme ile sağlanmıştır. Çözeltilerde kalan altın miktarları atomik absorbsiyon tekniği ile analiz edilmiştir. Yapraklara altının yüklendiği ise X-Işını Difraktometresi ve Tarama Elektron Mikroskobu incelemeleriyle ispatlanmıştır.

Bu şekilde gerçekleştirilen deneysel çalışmalarda kullanılan deneysel parametreler aşağıdaki gibidir;

Kullanılan Yaprak Çeşidi: 16

Başlangıç Çözeltilerindeki Altın Konsantrasyonları (ppm): 10, 20, 30, 40, 50, 1000

Çözelti (ml)/Yaprak (mg) Oranı: 10/25, 10/50, 10/75, 10/100, 10/125 10/150, 10/175, 10/200

Çalkalama Hızı Hub (hareket /dakika): 0, 20, 40, 60, 80, 100

Çalkalama Süresi (dakika): 1/6, 5, 10, 15, 30, 60

Santrifüj Hızı (devir/dakika): 5000

Sıcaklık: Ortam sıcaklığı

Başlangıç Çözelti pH'sı: 1, 2, 3, 4, 5

Bu deneysel değişkenler kullanılarak, sentetik altın çözeltisinden altının yaprağa yüklenmesinde yaprak miktarının, yaprak türünün, karıştırma hızının, karıştırma süresinin ve çözelti pH'sının etkileri ayrı ayrı deneysel çalışmalarla ölçülmüştür. Bu ölçümlerden çıkan deneysel sonuçlar aşağıdaki bölümlerdedir.

4.5 Deneylerin Yapılışı

4.5.1 Tane boyutunun etkisi

Bu grup deneylerde kullanılan 16 çeşit yaprak 5 tane boyut aralığı için altın yükleme özelliğini ölçmek için deneyler yapılmıştır. Deneylerde 16 çeşit yaprak ve her yaprak numunesi için 5 tane boyutu aralığı kullanılmıştır. Çözeltide başlangıç altın miktarı 50 mg/L ve çözelti pH'sı 5 olarak sabit tutulmuştur. Deneyler mekanik çalkalayıcıda 100 hup/dakika çalkalama hızında ve 1 saat çözeltiyle temas ettirilmiştir. Katı sıvı ayrımı santrifüjle 5000 d/d da 10 dakika süresince yapılmıştır. Bu gurup deneylerin sonuçları Tablo 4.3'de % verim cinsinden verilmiştir. Ayrıca Tablo 4.3'deki sonuçlara istinaden oluşturulan grafik Ek – 2'de verilmiştir.

Tablo 4.3: Boyut Aralıklarına Göre Yüzde Altın Tutma Verimi

	Boyut Aralığı(mm)				
Yaprak Türü	**-125**	**-125 + 90**	**-90 + 75**	**-75 + 63**	**-63**
Kızılçam	88,84	89,46	91,18	90,44	88,64
Çitlembik	77,14	82,72	85,00	84,52	83,08
Dişbudak	75,96	71,88	74,36	72,12	72,92
Amerikan Sarmaşığı	88,22	89,12	90,42	88,00	89,12
Pavlonya	74,61	83,58	84,42	84,98	83,38
Dut	55,65	77,82	78,38	78,80	79,02
Malta Eriği (Yeni Dünya)	82	87,50	87,90	87,54	87,02
Akçaağaç	91,43	96,66	96,98	97,02	96,76
Katalpa	73,76	77,86	81,66	80,76	78,30
Anadolu Kestanesi	92,46	97,34	96,98	97,00	97,12
Ihlamur	89,45	93,28	91,68	91,60	91,78
Londra Çınarı	90,69	94,80	95,58	95,34	95,86
Macar Meşesi	95,02	95,68	96,04	96,76	96,06
Amerikan Meşesi	97,38	96,34	96,42	95,74	97,22
Sapsız meşe	94,51	96,94	95,72	95,36	95,94
Karakavak	82,31	87,10	86,40	86,08	86,04

Tablo 4.3'den de görüldüğü gibi tane boyutunun altın yükleme verimine önemli bir etkisi yoktur. Bu sabit şartlarda altın yüklenmesi açısından en yüksek verimler -75+63 tane aralığında

Akçaağaç 97,02%, -125+90 tane aralığında Anadolu Kestanesi 97,34%, -63 tane boyutunda Londra Çınarı 95,86%, -75+63 tane aralığında Macar Meşesi 96,76%, +125 tane boyutunda Amerikan Meşesi 97,38% ve -125+90 tane aralığında Sapsız Meşe 96,94% verimleri ile belirginleşmektedirler. % 90'ın üzerinde verim elde edilen yaprak türlerine bakılınca altın yüklemede %1 ila 5 oranında bir artışın gerçekleştiği görülmektedir. Bu genel tabloda elde edilen sonuçlar aşağıdaki bölümlerde daha da detaylandırılmıştır.

4.5.2 Çalkalama hızının etkisi

Bu grup deneylerde 4 farklı yaprak numunesi seçilerek çalkalama hızının yaprak yükleme kapasitesini etkisi ölçülmüştür. Deneylerde çözelti pH değeri 5 ve

çalkalama süresi 60 dakika olarak seçilmiştir, orijinal altın çözeltisi 50 mg/L'dir. 10 ml çözelti 100 mg yaprak kullanılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan bu deneyler Tablo 4.4'de görülmektedir. Tane boyut aralığı -90+75 mikron olarak seçilmiştir. Yaprak numunesi olarak seçilen Pavlonya, Kızılçam, Anadolu Kestanesi ve Dişbudak yaprakları için karıştırma hızının önemli bir etkisi bulunmamaktadır.

Tablo 4.4: Çalkalama Hızının Yüzde Altın Tutma Verimine Etkisi

	Hız (Hub)					
Numune	**0**	**20**	**40**	**60**	**80**	**100**
Kızılçam	97,46	96,77	96,89	97,82	97,04	97,63
Pavlonya	90,35	89,76	91,17	91,39	90,78	91,51
Anadolu Kestanesi	98,77	98,14	98,19	98,93	98,13	98,57
Dişbudak	86,65	86,11	86,08	86,50	85,78	86,50

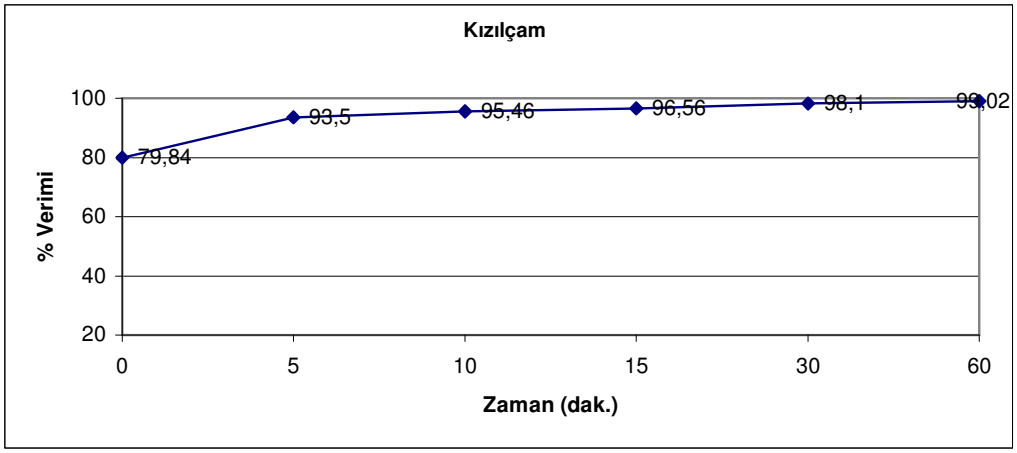
Tablo 4.4'den de görüleceği gibi çalkalama hızının etkisinin olmaması bu grup sonuçların diyagram olarak verilmesine gerek olmadığını ortaya koymuştur.

4.5.3 Zamanın etkisi

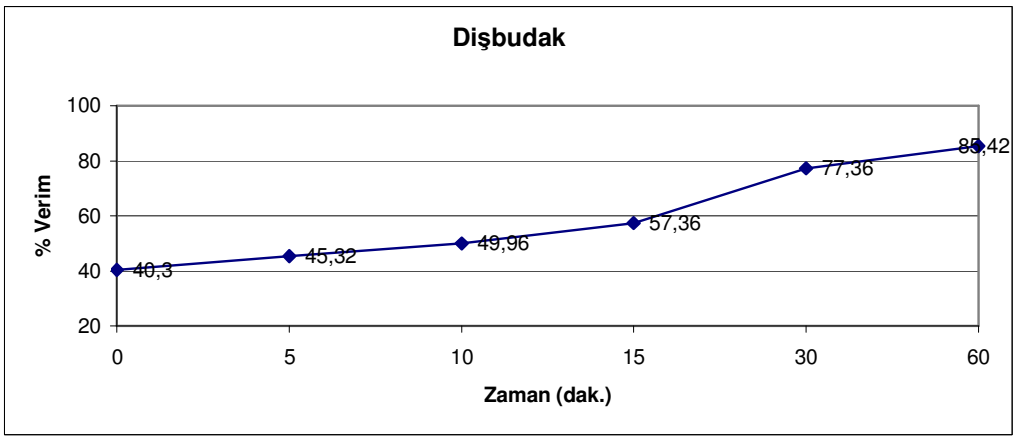
Bu grup deneylerde yine Pavlonya, Kızılçam, Anadolu Kestanesi ve Dişbudak türü yaprak numuneleri değişik zaman dilimlerinde yüklemeye tabi tutulmuştur. Klorürlü çözeltilerden altının yapraklara yüklenmesinde zamanın etkisinin görülmesi için yapılan bu deneylerde, sabit tutulan parametreler bir önceki bölümlerle aynıdır. Elde edilen deney sonuçları toplu olarak Tablo 4.5'de ve her yaprak numunesi için Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5'de gösterilmiştir.

Tablo 4.5: Zamanın % Altın Tutma Verimine Etkisi

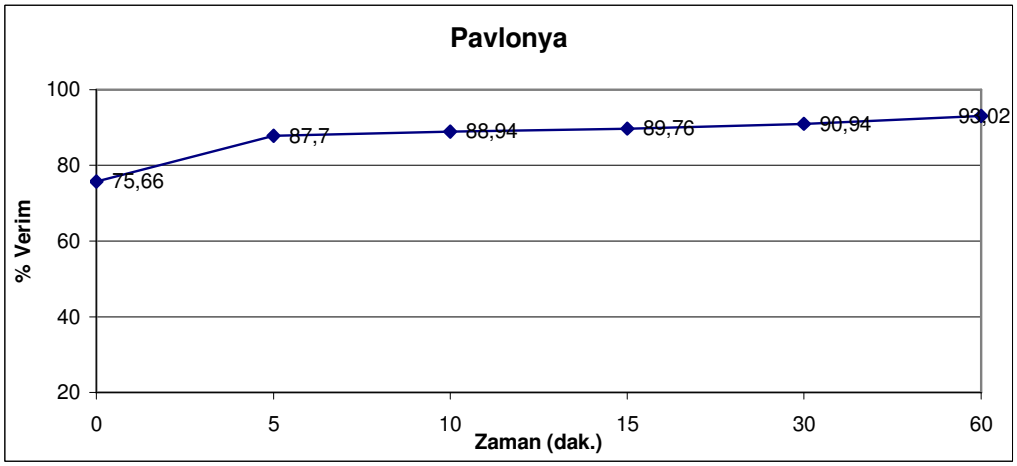
	Zaman (dak.)					
Yaprak Türü	**0,17**	**5**	**10**	**15**	**30**	**60**
Kızılçam	79,84	93,5	95,46	96,56	98,1	99,02
Dişbudak	40,3	45,32	49,96	57,36	77,36	85,42
Pavlonya	75,66	87,7	88,94	89,76	90,94	93,02
Anadolu Kestanesi	82,16	89,02	89,14	89,16	89,46	98,24



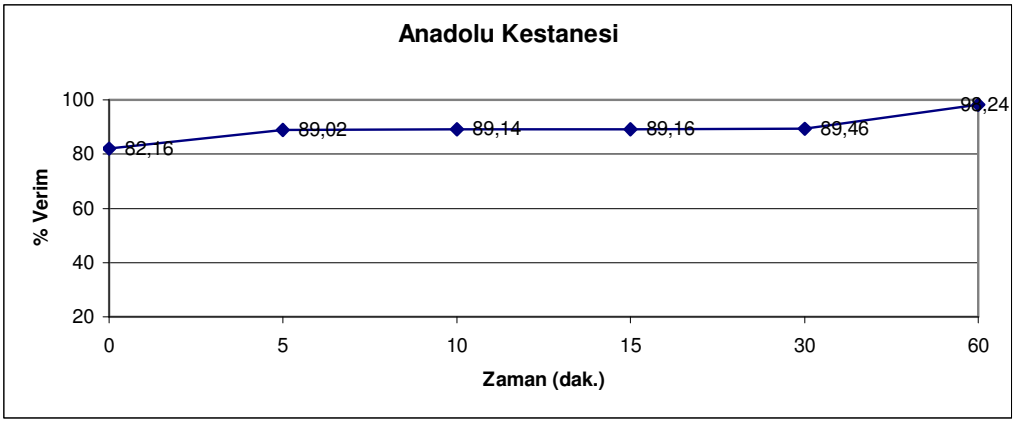
Şekil 4.2: Zamanın Kızılçam İğne Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.3: Zamanın Dişbudak Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.4: Zamanın Pavlonya Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.5: Zamanın Anadolu Kestanesi Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi

İlgili şekillerden görüleceği üzere zamanın altın yükleme verimini olumlu etkisi olduğu söylenebilir. Ancak zamanın altın yükleme verimine etkisi yaprak türüne göre de değişmektedir. Örneğin Kızılçam (Şekil4.2) ve Anadolu kestanesi yaprağı için (Şekil 4.5) en uygun yükleme süresi 5 – 10 dakika iken, Dişbudak için bu süre 35 – 40 dakika (Şekil 4.3), Pavlonya için 5 dakikadır (Şekil 4.4)

4.5.4 Çözelti pH'sının Etkisi

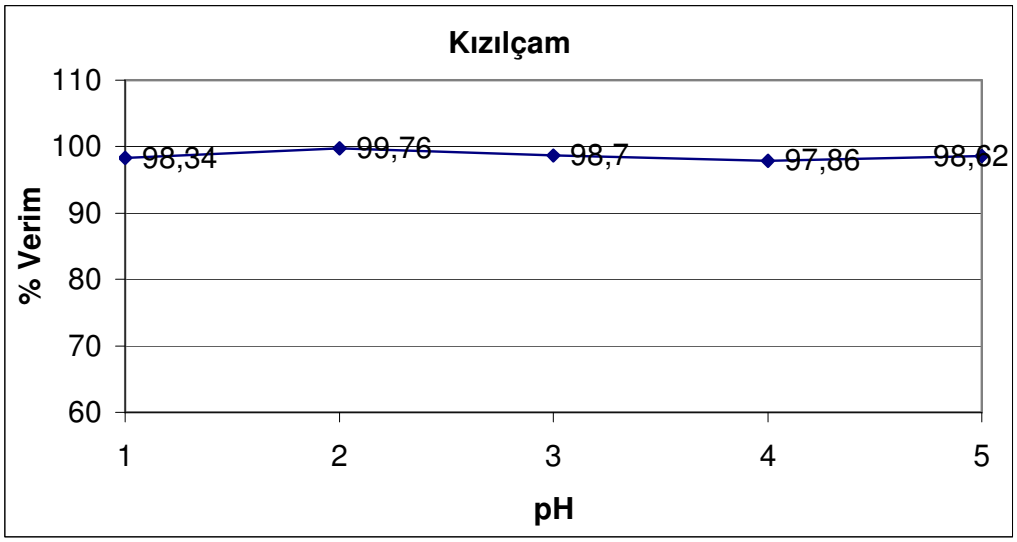
Bu grup deneylerde yine Kızılçam, Dişbudak, Pavlonya ve Anadolu Kestanesi kullanılarak altın klorür çözeltisinin pH değerinin yükleme verimine etkisi incelenmiştir. PH dışında kullanılan deneysel şartlar yukarıdakilerle aynıdır. Toplu sonuçlar Tablo 4.6'da verilmektedir.

Tablo 4.6: PH'nın % Altın Tutma Verimine Etkisi

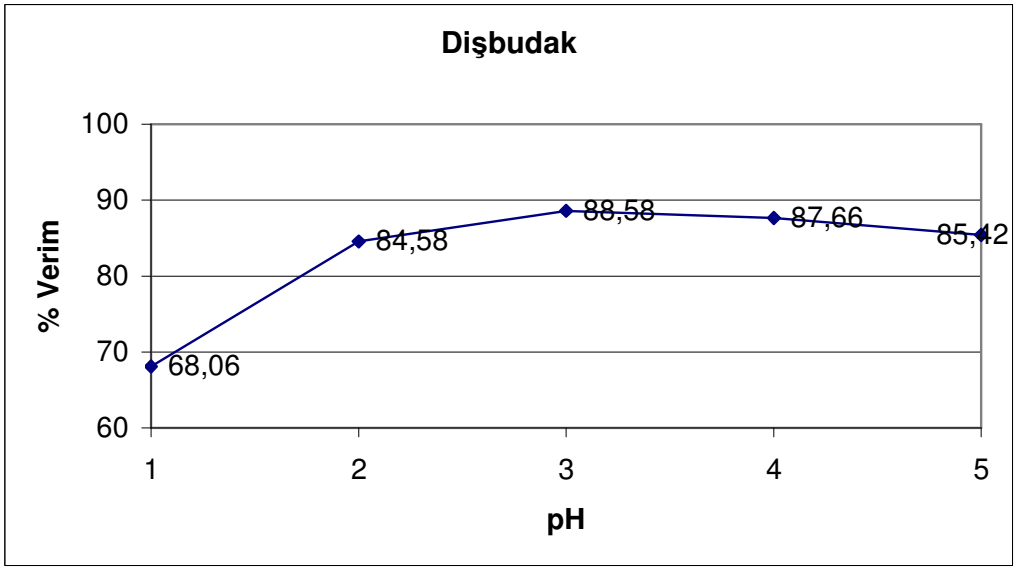
	pH				
Yaprak Türü	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**
Kızılçam	98,34	99,76	98,70	97,86	98,62
Dişbudak	68,06	84,58	88,58	87,66	85,42
Pavlonya	97,68	96,16	95,50	94,04	93,02
Anadolu Kestanesi	82,20	89,66	98,36	97,80	98,24

Şekil 4.6'dan da anlaşılacağı üzere altının Kızılçam yaprağına yüklenmesinde pH'nın 1 – 5 arasında etkisinin bulunmamaktadır. Şekil 4.8'de görüldüğü gibi, Pavlonya için

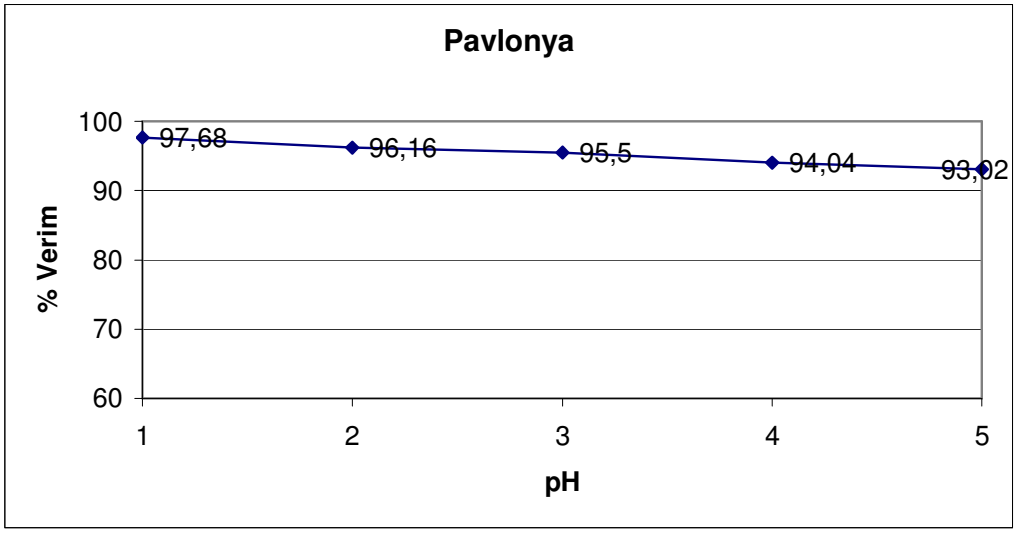
de pH'nın etkisi oldukça düşüktür. PH değeri 1 olan çözeltiden elde edilen 97,68%'lük verim pH değerinin 5'e yükselmesiyle ancak 93,02%'a kadar düşmekte, dolayısıyla pH düştükçe azalmalar belirlenmektedir. Anadolu Kestanesi için ise pH artışının olumlu etkisi vardır. Şekil 4.9'da da görüldüğü gibi bu artış 3 ve üzerindeki pH değerlerinden sonra sabitlenmektedir. Şekil 4.7'de de görüleceği gibi Dişbudak'tan elde edilen verimler, pH=1'de 68,06%, pH=3'de 88,58% ve pH=5'de ise 85,42%'dir. Anadolu kestanesinde ise pH=1'de 82,20%, pH=3'de 98,36%, pH=5'de ise 98,24%'lük yükleme verimleri meydana çıkmaktadır.



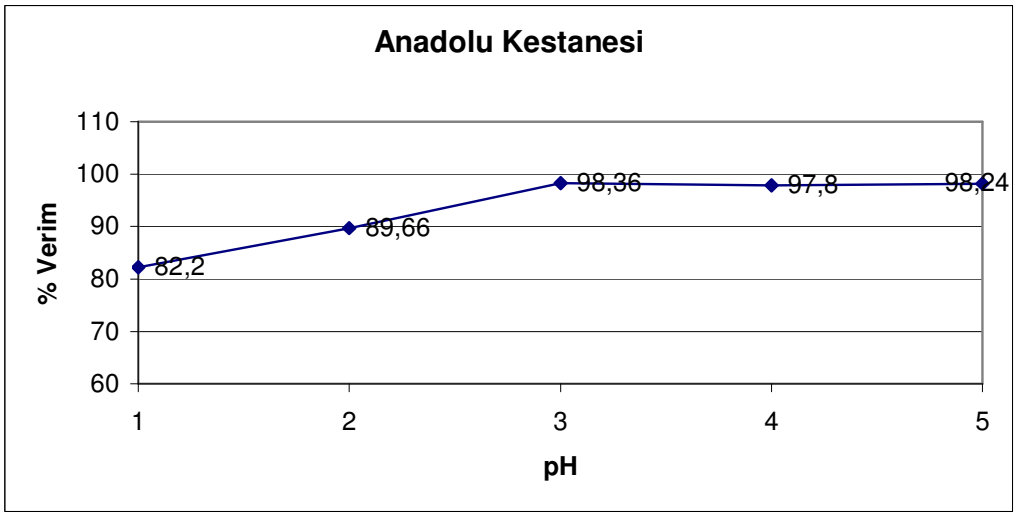
Şekil 4.6: PH'nın Kızılçam Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.7: PH'nın Dişbudak Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.8: PH'nın Pavlonya Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.9: PH'nın Anadolu Kestanesi Yaprağının Altın Tutma Verimine Etkisi

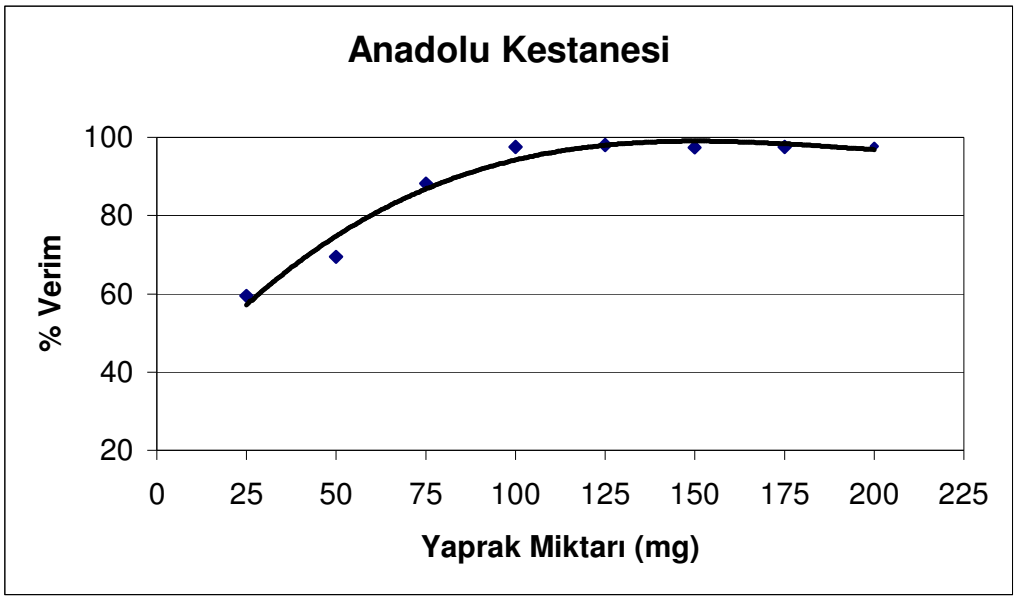
4.5.5 Yaprak Miktarının Etkisi

Bu grup deneylerde biri düşük biri yüksek verimle yükleme yapan iki yaprak numunesi seçilerek yaprak miktarı/çözelti oranı değiştirilmiştir. PH 5 de yapılan deneylerde diğer deneysel parametreler yukarıdaki deneylerde kullanılan gibidir. Çözeltilerde 50 mg/L altın içeren 10 ml hacmindeki çözeltiye 25 ila 200 mg arasında yaprak numunesi ilave edilip ölçümler tamamlanmıştır. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.7'de verilmektedir.

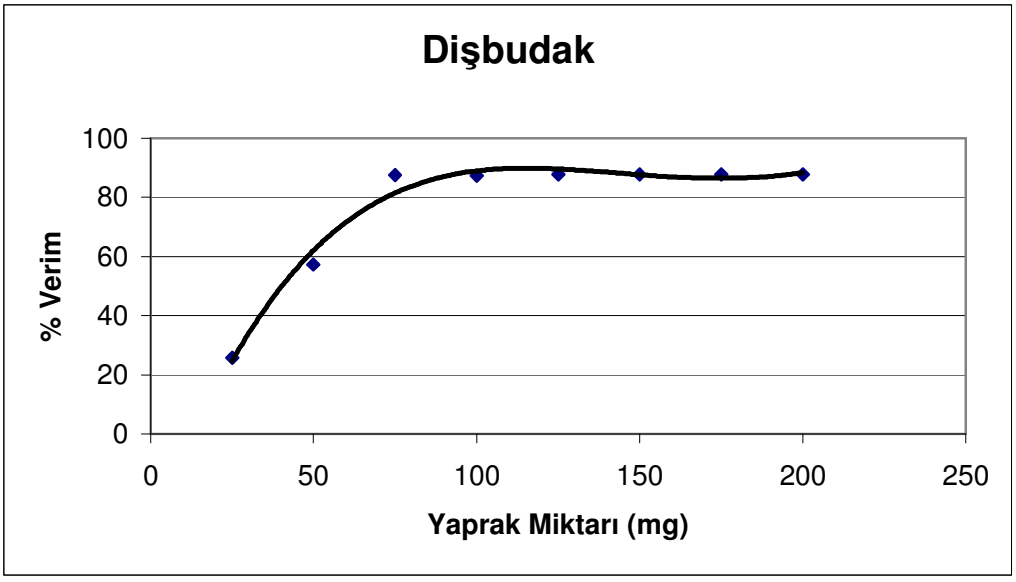
Tablo 4.7: Yaprak Miktarına Bağlı Olarak Dişbudak ve Anadolu Kestanesi'nin Yüzde Altın Tutma Verimleri

	Yaprak Türü	
Yaprak Miktarı (mg)	**Dişbudak**	**Anadolu Kestanesi**
25	25,82	59,40
50	57,34	69,50
75	87,62	88,16
100	87,46	97,52
125	87,76	97,94
150	87,78	97,34
175	87,86	97,48
200	87,84	97,70

Şekil 4.10'da Anadolu Kestanesi için elde edilen sonuçlar, kullanılan yaprak miktarına göre grafik halinde gösterilmiştir. Görüldüğü gibi 10:1 yaprak (mg)/çözelti (ml) oranında %97-98 seviyelerinde bir sabitlenme görülmektedir yükleme özelliği daha düşük olan Dişbudak ise yaklaşık 7,5:1 oranından sonra bir sabitlenme yakalanılmaktadır. bu sabitlenme değeri %87-88 civarındadır.



Şekil 4.10: Yaprak Miktarına Bağlı Olarak Anadolu Kestanesinin Yüzde Altın Tutma Verimi



Şekil 4.11: Yaprak Miktarına Bağlı Olarak Dişbudak'ın Yüzde Altın Tutma Verimi

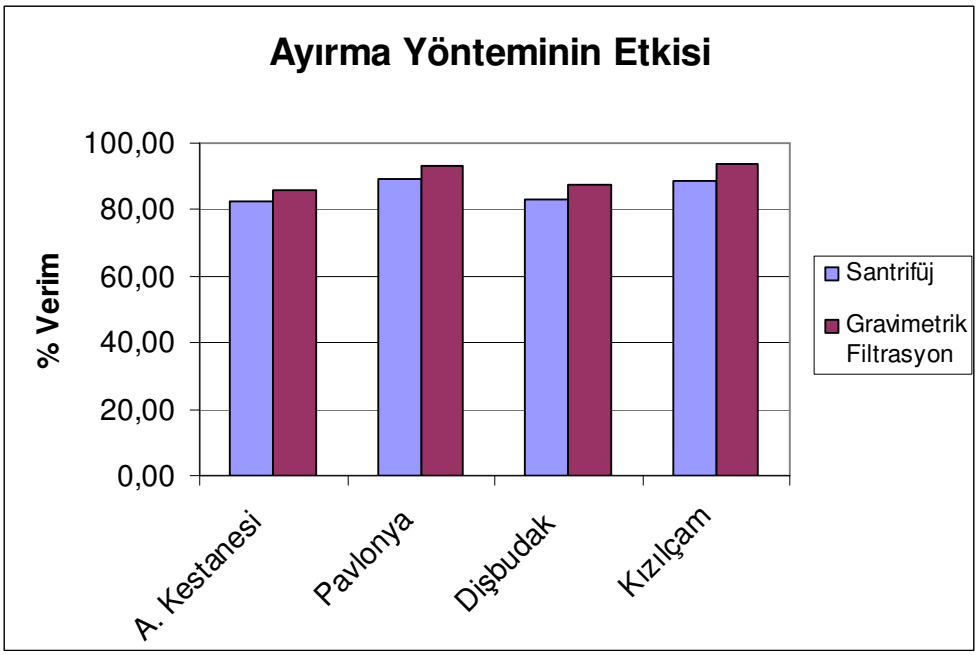
4.5.6 Katı sıvı ayırma türünün etkisi

Bu grup deneylerde, 75 mg yaprak, 50 mg/L altın içerikli 10 ml çözelti, pH 5, yükleme süresi 60 dakika olarak sabit tutulmuştur. İki çeşit katı sıvı ayrımı türü seçilmiştir. Bunlardan birincisi 5000 d/d hızla santrifüjle ayırım, diğeri ise gravimetrik filtrasyondur. Anadolu Kestanesi, Pavlonya, Dişbudak ve Kızılçam yapraklarına uygulanan deneylerden elde edilen sonuçlar Tablo 4.8 ve Şekil 12'de gösterilmiştir.

Tablo 4.8: Ayırma Yönteminin Yaprakların % Altın Tutma Verimine Etkisi

	Ayırma Yöntemi	
Yaprak Türü	**Santrifüj**	**Gravimetrik Filtrasyon**
A. Kestanesi	82,62	85,68
Pavlonya	89,40	93,04
Dişbudak	83,22	87,66
Kızılçam	88,94	93,90

Çubuk diyagramı olarak gösterilen Şekil 4.12'den de görüleceği gibi gravimetrik filtrasyonda elde edilen nihai verim değerleri santrifüjle ayırmaya göre daha yüksek bulunmuştur.



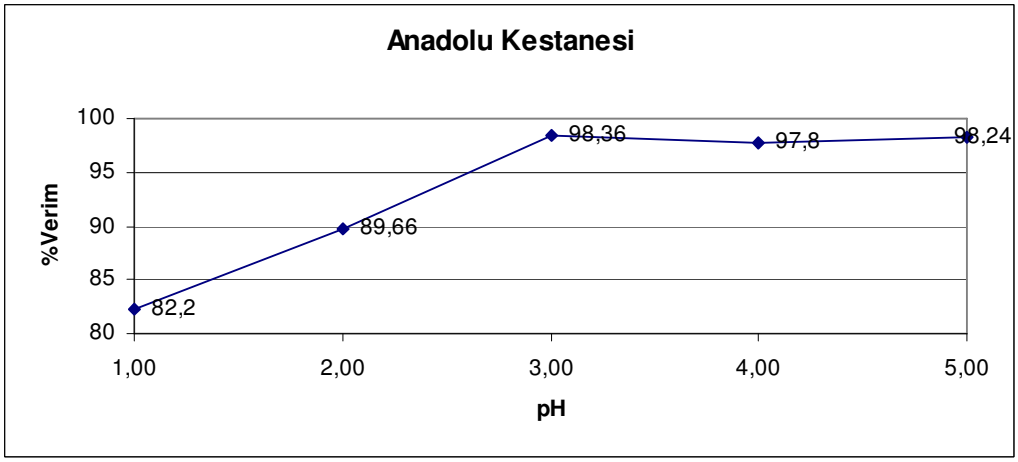
Şekil 4.12: Ayırma Yönteminin Yaprakların % Altın Tutma Verimine Etkisi

4.5.7 Klorürlü çözeltilerden altının çeşitli ortamlara yüklenmesi

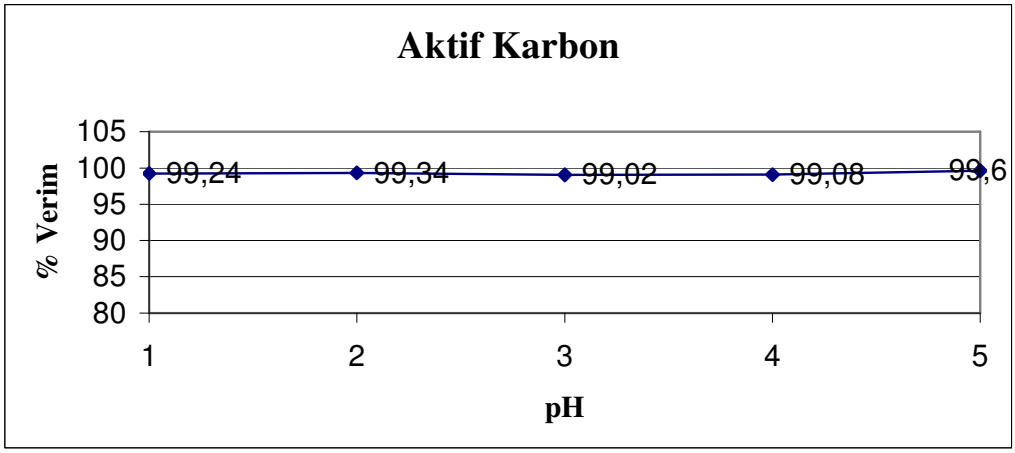
Bu grup deneylerde karıştırma hızı 10 hup/d zaman 60 dak. 50mg/L altın içeren 10 ml çözelti kullanılarak 3 farklı ortama altını yükleme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Deneylerde, pH 1 – 5 arasında değiştirilmiştir. Yükleme ortamları, aktif karbon, çay üretim atığı ve Anadolu Kestanesi yaprağıdır. Toplu sonuçlar Tablo 4.9'da verilmiştir. PH'ya bağlı olarak altın yükleme verimleri, Anadolu Kestanesi Şekil 4.9'da aktif karbon için Şekil 4.13'de çay artığı için ise Şekil 4.14'de verilmektedir. Bu üç farklı yükleme ortamı için pH'nın etkisi değişiktir. Anadolu Kestanesinde pH 3 den sonra yükleme verimi 98% civarında sabitlenmektedir. Çay üretim artığı için ise (şekil 4.14) yüklemenin sabitlendiği pH değeri 4 – 5 dir. Aktif karbon kullanımında ise pH'nın yükleme kapasitesine (99,6%) etkisi görülmemiştir.

Tablo 4.9: Aktif Karbon, Çay Üretim Atığı ve Anadolu Kestanesi Yaprağının Aynı Şartlardaki Yüzde Altın Tutma Verimleri

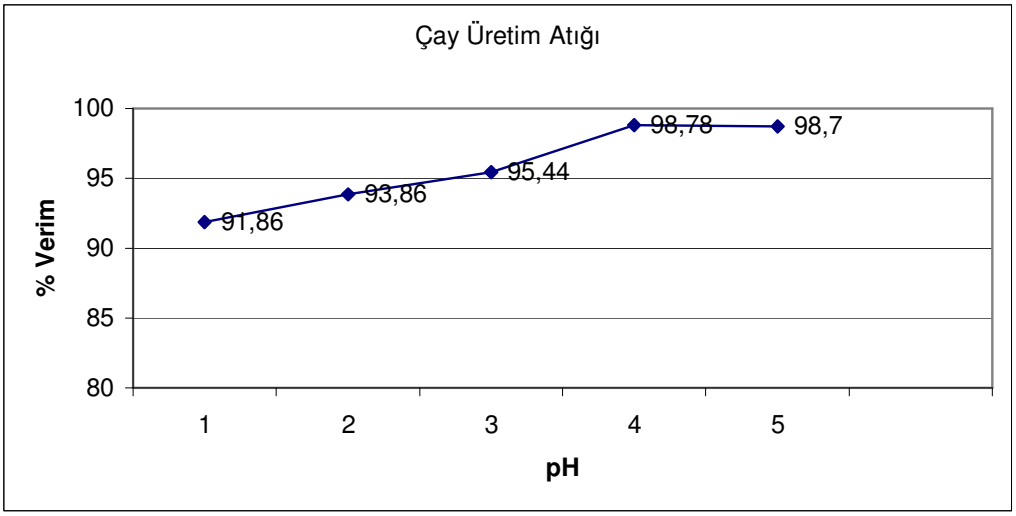
	Kullanılan Biyo-Sorbent		
	Aktif Karbon	**Çay Üretim Atığı**	**Anadolu Kestanesi**
pH			
1	99,24	91,86	82,20
2	99,34	93,86	89,66
3	99,02	95,44	98,36
4	99,08	97,50	97,80
5	99,60	98,70	98,24



Şekil 4.13: PH'nın Anadolu Kestanesinin Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.14: PH'nın Aktif Karbonun Altın Tutma Verimine Etkisi



Şekil 4.15: PH'nın Çay Üretim Atığının Altın Tutma Verimine Etkisi

5. DENEY SONUÇLARININ İRDELENMESİ

5.1 Karıştırma Hızının İrdelenmesi

Bölüm 4'te anlatılan şartlarda gerçekleştirilmiş bu grup deneylerde yapılan ölçümlerle çizilen Tablo 4.4'de görüleceği gibi, çalkalamalı tip karıştırma hızının yaprağa altın yükleme kapasitesine bir etkisi bulunmamaktadır. Bu deneylerde çözelti yaprak oranı zaman ve pH sabit tutulmuştur. Zamanın klorürlü altın çözeltisinden altının yaprak üzerine birikmesinde etkisi olmaması altının yaprağa yüklenme mekanizmasının kimyasal kontrollü bir reaksiyon olduğu gösterilmektedir [2]. Nitekim Nakano Y.'nin makalesinde de açıklandığı gibi yükleme mekanizması yapraklardaki tanen asidinin, altını klorürlü çözeltiden redükleyerek metalik halde bünyesinde biriktirmesidir. Dolayısıyla bitkisel yapraklara klorürlü ortamdan altın geçmesi elektrokimyasal anlamda redüksiyon tipi bir kimyasal tepkimedir.

5.2 Zamanın İrdelenmesi

Bölüm 4.5.2'de yapılan deneylerle ölçülen bu grup deneylerin sonuçlarını gösteren şekiller (Şekil 4.2, 4.3, 4.4, 4.5) incelendiğinde her yaprak için artan zamanın olumlu etkisi olduğu çıkan genel sonuçtur. Ölçümlerde zamanın yüklemeye etkisi yaprak türüne bağlı olarak değişim arz etmektedir. Örneğin Anadolu Kestanesi'nde 60 dakikada 98%, Pavlonya'da 93%, Dişbudak'ta 85%, Çam İğnesi'nde ise 96% civarında tutma kapasiteleri elde edilmiştir. Bu tutma kapasiteleri, kullanılan yaprakların özgün karakteristikleridir. Buna rağmen, bu deney sonuçlarından elde edilen ortak izlenim, zamanın yükleme kapasitesini olumlu yönde etkilemesidir. Bu sonuç, yukarıdaki iki bölümde de belirtilen yüklemenin kimyasal kontrollü bir mekanizma olduğunu bir kere daha ispatlamıştır.

5.3 PH'nın İrdelenmesi

Bölüm 4.3'de 4 tür yaprak için, pH dışındaki şartlar sabit tutularak yapılan deneylerle etüt edilen pH değişimi, Tablo 4.6 ve Şekil 4.6, 4.7, 4.8, 4.9,'daki grafiklerden de görüldüğü gibi yine her yaprak türü için pH'nın değişik etkilerde bulunduğunu göstermiştir. Örneğin, Çam İğnesi için pH'nın 1 - 5 arasında etkisi yoktur. Dişbudak, Şekil 4.7'deki grafikte pH 3'den sonra aynı miktarda altını bünyesine almaktadır. Pavlonya'da, artan pH'nın az da olsa olumsuz etkisi görülmüştür. Anadolu Kestanesi'nde ise Şekil 4.9'dan anlaşılacağı gibi Dişbudak'la aynı özelliği göstermektedir. Anadolu Kestanesi'ne de yüklenen altın kapasitesi pH 3 ten sonra sabitlenmektedir. Nakano Y'nin makalesinde açıklandığı gibi, yapraklara soy metal yüklenebilmesi için birinci etki yaprağın tanen asidi miktarıdır. Çözeltide bunan Cl^- iyonunun etkisiyle, tanen asidinin yapısında buluna hidroksil grupları karboksil gruplarına oksitlenmekte ve bu hidrokimyasal tepkimeden çıkan elektronlar üç değerlikli altını (Au^{3+}) sıfır değerliğe (Au^0) indirgeyerek yaprağın üstüne adsorblamaktadır. Yapraktaki tanen asidinin düşük olması durumunda (bakınız pavlonya, Şekil 4.8) artan pH hidroksil gruplarının stabilitesini arttırdığından hidroksil-karboksil oksidasyonu azalmakta ve altın yükleme kapasitelerinde düşme görülmektedir.

5.4 Yaprak Miktarının İrdelenmesi

Bu grup deneylerde iki tür yaprak numunesi farklı miktar oranında deneylere tabi tutulmuştur. Şekil 4.10'da verilen yaprak miktarı yüzde yükleme kapasitesi değişimi Anadolu kestanesinde 1/10 yaprak/çözelti oranının yeterli olduğunu ve ulaşılan maksimum yükleme veriminin 98% civarında gerçekleştiğini göstermektedir. Aynı oran Dişbudak için 1/7,5 dur. Dişbudaktan elde edilen maksimum verim Şekil.4.11'den görüldüğü gibi 88%'dir. Bu sonuçlar yaprak/çözelti oranının her yaprak türü için ayrı olduğunu göstermekte ve yaprağın altın yükleme kapasitesinin doğrudan doğruya yapraktaki tanen asidi miktarıyla ilgili olduğunu ispatlamaktadır.

5.5 Değişik yükleme ortamlarının İrdelenmesi

Bu gruptaki deneylerde en uygun şartlarda pH değiştirilerek, Anadolu Kestanesi yaprağına altın yükleme uygulamasını yapay bir adsorban olan aktif kömür ve bir biyo-kütle olan çay atığı ile karşılaştırılması gerçekleştirilmiştir. Bilindiği üzere aktif karbon, günümüzde özellikle bazik siyanürlü çözeltilerden veya asidik karakterli atık soy metalli ortamlardan, soy metallerin adsorbsiyonu için etkin olarak kullanılmaktadır. Aktif karbon için elde edilen pH yükleme verimi değişimi pH'nın yükleme miktarına etkisi olmadığını literatüre uygun olarak göstermiştir [1]. Atık bir biyo-kütle olan çay üretim artığında ise altın yükleme kapasitesi pH ile yükselmekte, Bu yükseliş yine bir biyo kütle olan Anadolu kestanesi yaprağı ile bir benzerlik göstermektedir (Şekil 4.14). Çay üretim atığındaki altın adsorblama mekanizması da tanen asidinden kaynaklanan bir kimyasal tepkimedir.

Bu üç değişik yükleme ortamı altın yükleme verimi açısından birbiriyle karşılaştırıldığında ise Anadolu Kestanesi 98,24% ve aktif karbon 99,6% ile yükleme verimlerinin birbirine çok yakın olduğunu ortaya çıkarmaktadır. Bu da çeşitli bitkilerin yapraklarının asidik çözeltilerden altının geri kazanılmasında çok ilginç ve yeni bir yöntem olduğunu kanıtlamaktadır.

5.6 Katı Sıvı Ayırım Türünün Etkisinin İrdelenmesi

Bu grup deneylerde yaprağa yükleme yapıldıktan sonra, boş çözeltiyle yüklü yaprağın ayrılmasında kullanılan katı sıvı tekniğinin etkisi deneylerle incelenmiştir. Dört yaprak numunesi için yapılan santrifüjlü ve gravimetrik tekniğe dayanan ayrımlarda Tablo 4.8'de görüldüğü gibi gravimetrik filtrasyon dahi iyi bir sonuç vermiş, santrifüjlü ayırmaya göre 3–5% daha etkin olduğu görülmüştür. Bunun nedeni olarak, santrifüj sırasında organik bir madde olan yaprağın fiziksel olarak zedelenmesinden kaynaklandığı söylenebilir. Yapılan deneylerde normal filtrasyonla yaprağın süzülme hızıyla santrifüj zamanının bir birine çok yakın olduğu düşünülürse normal filtrasyonun uygulamada daha tavsiye edilir bir metot olduğu görülebilir.

5.7 Yaprak Türlerinin Etkisinin İrdelenmesi

Yapılan deneysel çalışmalarda 16 tür bitki yaprağının en uygun şartlarda altın yükleme deneylerinde gerçekleşmiştir. Önceki bölümlerde irdelendiği gibi pH 5'te 50 mg/L altın içeren 10 ml çözeltiye 100 mg kuru yaprak atılarak maksimum yükleme sağlanmaktadır. Bu grup deneylerde 100 hup/d hızındaki çalkalama ile karıştırma yapılmış ve yüklü yaprak 5000d/d santrifüjle ayrılmıştır. Her yaprakta 5 tane boyutu ile yapılan deneyler incelendiğinde kullanılan 16 tür bitki yaprağından Akçaağaç, Anadolu Kestanesi, Londra Çınarı, Macar Meşesi, Amerikan Meşesi ve Sapsız Meşenin yapraklarıyla 95–99% arasında yükleme kapasitesi yakalandığı tespit edilmektedir. Yaprakların botanik yapısına ve içerdiği tanen miktarına bağlı olarak bu yükleme kapasitelerinin tespiti teknik uygulama açısından önemlidir. Eğer asidik çözeltilerden soy metal geri kazanımında aktif karbon ve bitki yaprakları kullanılacaksa, bu tür spot deneylerle yaprağın 95%'lerden daha yüksek bir yükleme kapasitesine sahip oldu tespit edilmesi ekonomik bir gerekliliktir.

5.8 Genel Sonuçlar

1. Bu tez kapsamında yapılan deneylerde, kloroaurik asit içeren çözeltilerden altının çeşitli bitki yaprakları ile geri kazanılabilineceği gösterilmiştir.

2. Kullanılacak yaprakların inceltilmesinden sonra elde edilen bitki tozunun altın yükleme kapasitesine etkisi görülmemiştir.

3. Yapraklara altın yükleme verimi zamanla orantılı olarak artmaktadır. Bu da yüklemenin kimyasal bir mekanizma olduğunu göstermektedir.

4. Yaprakla çözeltinin mekanik tarzda çalkalanarak birbiriyle karıştırılmasında karıştırma hızın etkisin görülmemesi de yüklemenin kimyasal kontrollü olduğunun bir göstergesidir.

5. Çözelti pH'sının bazikleşmesi genelde yüklemede olumlu etki yapmaktadır. Ancak bu etki kullanılan yapraktaki tanen miktarıyla ilgilidir tanen miktarının düşük olması bazikleşmenin ters etki yapmasına yol açmaktadır.

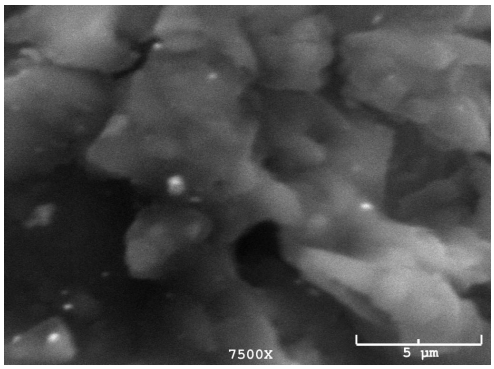
6. Yapılan deneylerde çalkalamalı yükleme sırasında 1ml/10mg - 1/7,5mg çözelti hacmi/yaprak miktarı oranının maksimum yükleme için yeterli olduğunu göstermiştir.

7. Yapraklara altın yüklendikten sonra katı sıvı ayrımında doğal filtrasyon işlemlerinin kullanılması yaprakların zedelenmeden geri alınmasını ve daha yüksek bir yükleme randımanı getirmektedir.

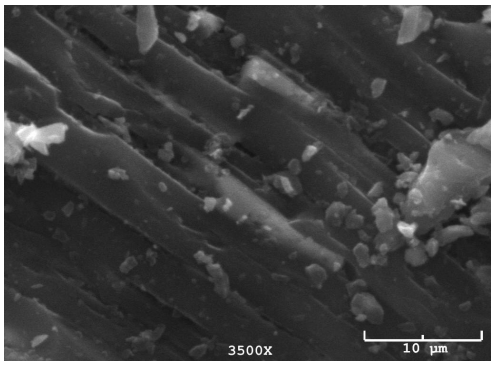
8. Bitki yapraklarının asidik çözeltilerden altın yükleme tekniği aktif karbona çok yakın yükleme verimlerinde gerçekleşmektedir. Örneğin, çay üretim artığı gibi bir biyo-kütle kullanıldığında ise altın yükleme oranının pH'ya

göre değişimi daha değişik bir izlenim göstermekte ve bu da yükleme mekanizmasının daha farklı olduğu göstermektedir.

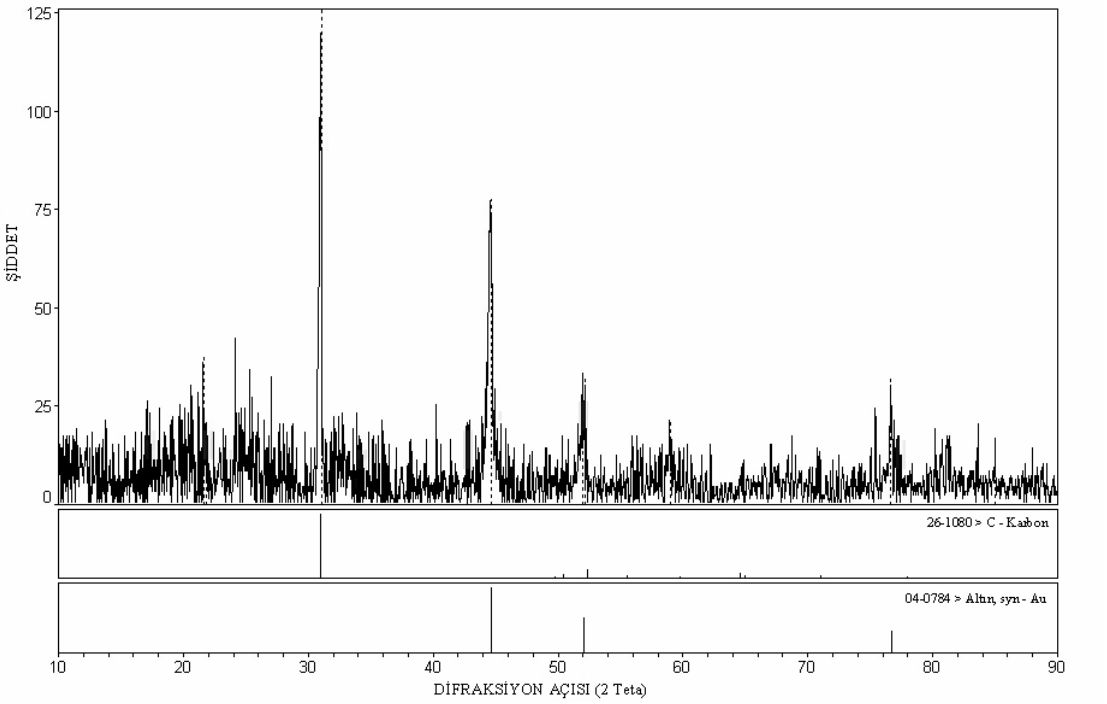
9. Şekil 5.1'de altınla yüklenmiş Pavlonya yaprağının 7500 kere büyütülmüş SEM fotoğrafı görülmektedir. Bu fotoğrafta görülen açık dairesel noktalar metalik altındır. Bu yaprak için Tablo 4.3'de görüldüğü gibi yükleme miktarı 85% civarındadır. Şekil 5.2'de ise yüklenmiş Anadolu Kestanesi yaprağının 3500 büyütmedeki imajı verilmektedir. Anadolu Kestanesi yaprağının 98% civarı bir verim olduğundan, bu imajda yaprağın üzerindeki metalik altın tanecikleri daha bariz görülmektedir. Şekil 5.3'de verilen XRD diyagramı orijinal yüklü Anadolu Kestanesi yaprak numunesini, şekil 5.4'deki XRD diyagramı ise yakılmış altın yüklü Anadolu Kestanesi yaprak külünü X-Işınları analizini göstermektedir. Bu iki şekilden görüleceği üzere gerek orijinal gerekse yakılarak elde edilen yapraklar, metalik altın içermektedir.



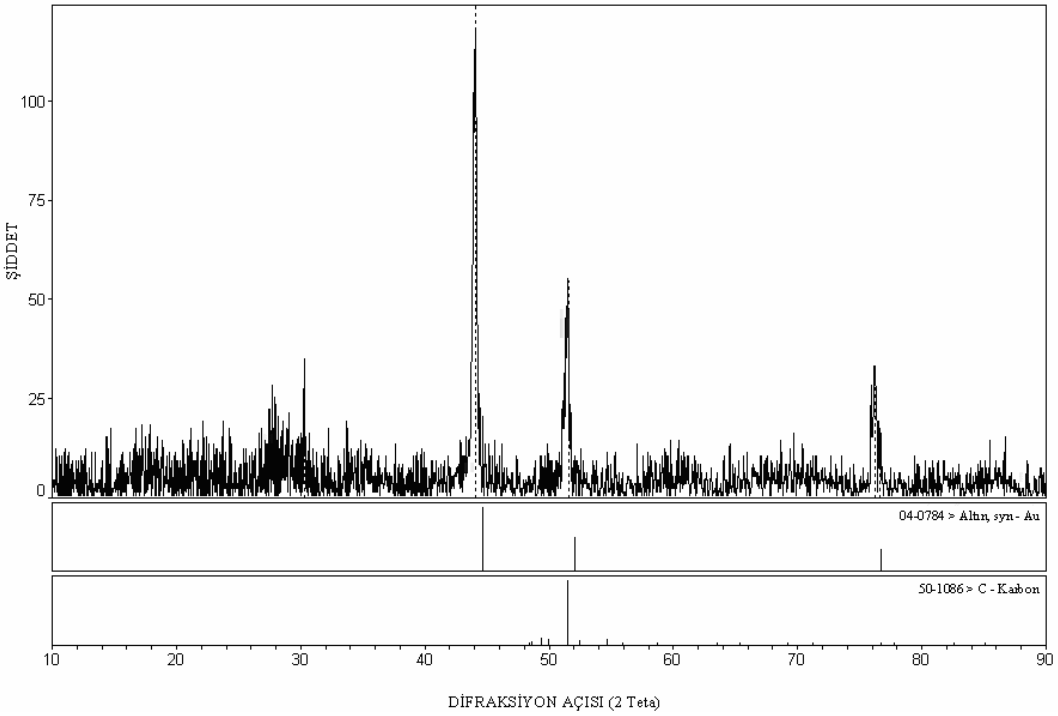
Şekil 5.1: Altın Yüklenmiş Pavlonya Yaprağının 7500 Büyütmedeki SEM Fotoğrafı



Şekil 5.2: Altın Yüklenmiş Anadolu Kestanesi Yaprağının 7500 Büyütmedeki SEM Fotoğrafı



Şekil 5.3: Orijinal Altın Yüklü Anadolu Kestanesi Yaprak Külünü X-Işınları Analizini



Şekil 5.4: Yakılmış Altın Yüklü Anadolu Kestanesi Yaprak Külünü X-Işınları Analizi

5.9 Öneriler

1. Yapılan deneyler klorürlü ortamda çözünmüş altının bitki yapraklarına yükleneceğini göstermiştir. Bu uygulama oldukça yeni bir altın ekstraksiyon metodudur. Dolayısıyla çeşitli atık ürünlerden kral suyu veya hidroklorik asit yardımıyla çözeltiye alınabilecek altının geri kazanılmasında denenmelidir.

2. Deneylerden çıkan önemli bir sonuç, altın yükleme kapasitesinin yapraktaki tanen miktarıyla alakalı olduğudur. Bu sebeple, çalışmanın yapraklardaki tanen miktarı ölçülerek yapılması daha faydalı olacaktır.

3. Bu çalışma çerçevesinde yüklü yapraklardan altının geri kazanılması ve yaprağın rejenerasyonu üzerinde deneysel çalışma yapılamamıştır. Yüklü ortamdan altının geri kazanım deneylerinin yapılması da önemli bir gerekliliktir.

4. Literatürde, ağır metalleri adsorblamış çeşitli biyo-kütlelerin geri dönüşümlü kullanımı sağlanmıştır. Tez çerçevesinde, deneysel çalışmalarda kullanılan ağaç yaprakları için de geri dönüşümlü olarak kullanılabileceği üzerine çalışmalar yapılması, yaprakların sanayide kullanılmasını ekonomik açıdan destekleyecektir.

5. Literatürlerde bitkilerdeki tanen miktarlarının mevsime ve doğal ortama göre değişti belirtilmektedir. Çalışmadan elde edilen sonuçların pratik uygulamaya aktarılabilmesi için bu deneyleri botanik uzmanlarıyla birlikte yeniden etüt edilmesi faydalı olacaktır.

6. Tez çerçevesinde yapılan teorik incelemelerde yaprak ve çeşitli biyo-kütlelerin ağar metal içeren atık çözeltiler içinde kullanıldığı açıklanmaktadır. Bu yönde de deneysel çalışmalar yapılabilir.

7. Yapraklara veya biyo-kütleye altın dışında diğer soy metallerin yükleme şartları da mutlaka etüt edilmelidir.

8. Tez çerçevesinde altın içeren siyanürlü liç çözeltileri yapılmış, bunlardan da altının çeşitli bitki yapraklarıyla geri kazanılması için ön denemler gerçekleştirilmiş, ancak siyanürün organik maddeleri bozucu etkisi dolayısıyla deneyler sonuç vermemiştir. Ancak literatürde patentli bazı biyo-kütlelerin altın ve gümüşü adsorbladığı kaydedilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] **Yannopoulos, John C.,** 1990, The Extractive Metallurgy Of Gold.

[2] **Habashi, F.,** 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Wiley-VCH, Germany.

[3] www.turkishtime.org, 2007.

[4] www.focusdergisi.com.tr, 2007.

[5] **Erler, A.**, 1997, Türkiye Altın Potansiyeli ve Maden Kaynaklarını Kestirme Yöntemleri.

[6] www.turkcebilgi.com, 2007.

[7] Önal, G., 2007, Dünyada ve Türkiye'de Altın Ve Gümüş Madenciliği, İTÜ Maden Fakültesi.

[8] **Corti, C.,** 1997. *In-house Gold Refining: The Opinions, Gold Technology*, **21**, 29-32.

[9] www.ganoksin.com, 2007.

[10] **Erdem, B.,** 2006. İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanım Ve Rafinasyon Prosesinin Optimizasyonu, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

[11] **Kinneberg, D. Mooiman, M. and Mueller W.**, 1996. Gold Refining – Past, present and future, Proceeding of the 20th International Precious Metals Conference, California, U.S.A., June 1996, 433-445

[12] **Manziek, L.,** 1990. Precious Metals Recovery and Refining, Ilse V. Nielsen, U.S.A.

[13] **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.

[14] **Bor, F. Y.,** Ekstraktif Metalurji Prensipleri

[15] **Benner, L., Suzuki, T., Meguro, K.,** and Tanaka, S., 1991. Precious Metals Science and Technology, Ilse V. Nielsen, Texas.

[16] **Rose, T. and Newman, A.,** 1986. The Metallurgy of Gold, Met-Chem Research Inc., Colarado.

[17] **Pawlek, F.,** Metalhüttenkunde, 1983.

[18] **Marsden, J. O. and House, C. I,** 2005, The Chemistry of Gold Extraction, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc

[19] **Warshawsky, A., Kahana, N., Kampel, V., Rogachev, I., Meinhardt, E., Kautzmann, R., Cortina, J.L., Sampaio, C**., 2000, Ion Exchange Resins For Gold Cyanide Extraction Containing A Piperazine Functionality, *Macromol. Mater. Eng. 283, 103–11.*

[20] **Takeshi Ogata, T. and Nakano, Y.**, 2005, Mechanisms Of Gold Recovery From Aqueous Solutions Using A Novel Tannin Gel Adsorbent Synthesized From Natural Condensed Tannin, *Water Research 39 (2005) 4281–4286*.

[21] www.wwf.org.tr, 2007.

[22] Türkiye Ulusal Biyolojik Çeşitlilik Stratejisi Eylem Planı, 2001.

[23] Ormancılık Özel İhtisas Komisyonu Raporu, 2006.

[24] www.ogm.gov.tr, 2007.

[25] **Shankar, S.S., Rai, A., Ahmad, A. and Sastry, M.,** 2004. Rapid synthesis of Au, Ag, and bimetallic Au core–Ag shell nanoparticles using Neem (*Azadirachta indica*) leaf broth, *Journal of Colloid and Interface Science,* 275**,** 496–502.

[26] **Adeyiga, A.A., Hu, L. and Greer, T.**, Removal Of Metal Ions From Wastewater With Natural Wastes, *School of Engineering and Technology, Hampton University, Hampton, VA 23668.*

[27] **J. L. Gardea-Torresdey, G. de la Rosa, and J. R. Peralta-Videa.,** 2004, Use of phytofiltration technologies in the removal of heavy metals: A review, *Pure Appl. Chem., Vol. 76, No. 4, pp. 801–813.*

[28] **Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S. and Dorris, K. L.,**2000, The Removal Of Heavy Metal From Aqueous Solutions By Sawdust Adsorption—Removal Of Copper, *Journal of Hazardous Materials B80 33–42.*

[29] **Shukla, S. S.Yu, L. J., Dorris, K. L. and Shukla, A., ,**2005, Removal Of Nickel From Aqueous Solutions By Sawdust, *Journal of Hazardous Materials B121 243–246.*

[30] **Asma Saeed, A., M. Waheed Akhter, M. W., Muhammed Iqbal, M.**, 2005, Removal And Recovery Of Heavy Metals From Aqueous Solution Using Papaya Wood As A New Biosorbent, *Separation and Purification Technology 45 (2005) 25–31.*

[31] **P. A. Brown, S. A. Gıll and S. J. Allen,** 2000, Metal Removal From Wastewater Using Peat, *Wat. Res. Vol. 34, No. 16, pp. 3907-3916.*

[32] **Doyurum, S. ve Çelik, A.**, 2006, Pb(II) And Cd(II) Removal From Aqueous Solutions By Olive Cake, *Journal of Hazardous Materials B138 22–28.*

[33] **Oliveira, E.A., Montanher S.F., Andrade, A.D., No´brega, J.A. and Rollemberg, M.C.,** 2005, Equilibrium Studies for The Sorption of Chromium and Nickel from Aqueous Solutions Using Raw Rice Bran, *Process Biochemistry 40 3485–3490.*

[34] **Larous, S., Meniai, A.H. and Lehocine, M.B.,** 2005, Experimental Study Of The Removal Of Copper From Aqueous Solutions By Adsorption Using Sawdust, *Desalination 185 483–490.*

[35] **Wıllıams, C. J., Aderhold, D. R. and Edyvean, G. J.,** 1998, Comparison Between Biosorbents For The Removal Of Metal Ions From Aqueous Solutions, *Wat. Res. Vol. 32, No 1, pp. 216-244.*

[36] **Khan, M. N. and Wahab, M. F.**, 2007, Characterization Of Chemically Modified Corncobs And Its Application In The Removal Of Metal Ions From Aqueous Solution, *Journal of Hazardous Materials Volume 141, Issue 1, Pages 237-244.*

[37] **Yu, L. J., Shukla, S. S., Dorris, K. L., Shukla, A. and Margrave, J.L.,** 2003, Adsorption Of Chromium From Aqueous Solutions By Maple Sawdust, *Journal of Hazardous Materials B100 53–63.*

[38] **Farajzadeh, M. A. and Monji, A. B.**, 2004, Adsorption Characteristics Of Wheat Bran Towards Heavy Metal Cations, *Separation and Purification Technology 38 (2004) 197–207.*

[39] **Brown, P., Jefcoatb I.A., Parrisha, D., Gilla, S. and Graham E.**, 2000, Evaluation Of The Adsorptive Capacity Of Peanut Hull Pellets For Heavy Metals In Solution, *Advances in Environmental Research 4 19-29.*

[40] **Giuseppe Cimino, G., Amedeo Passerini, A. and Toscano, G.**, 2000, Removal Of Toxic Cations And Cr (VI) From Aqueous Solution By Hazelnut Shell, *Water Res. 34, pp. 2955–2962.*

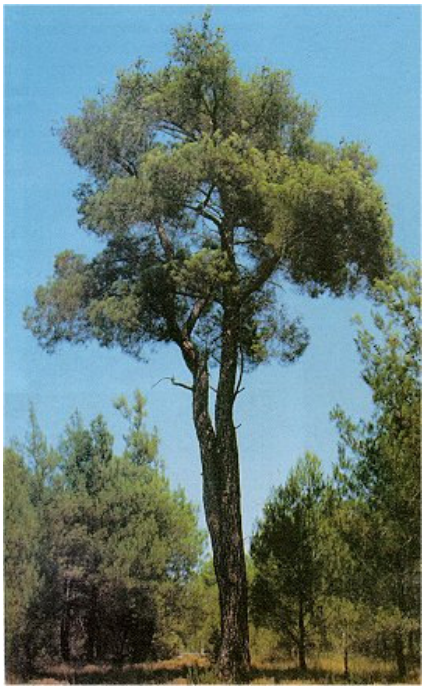
[41] **Bulut, Y. ve Baysal, Z.**, 2006, Removal Of Pb (II) From Wastewater Using Wheat Bran, *Journal of Environmental Management 78 107–113.*

[42] **Martin-Dupont, F., Gloaguen, V., Guilloton, M., Granet, R. and Krausz, P.**, 2006, Study of the Chemical Interaction between Barks and Heavy Metal Cations in the Sorption Process, *Journal of Environmental Science and Health Part A, 41:149–160.*

[43] **Nakano Y., Takeshita K. and Tsutsumi T.,** 2001, Adsorption Mechanism Of Hexavalent Chromium By Redox Within Condensed-Tannin Gel, *Wat. Res. Vol. 35, No. 2, pp. 496-50*

EKLER

EK – 1 : Deneylerde Kullanılan Yaprakların Fotoğrafları



Şekil 1: Kızılçam - Pinus Brutia (www.tr.wikipedia.org)



Şekil 2: Çitlembik-Celtis Australis (www.tr.wikipedia.org)



Şekil 3: Dişbudak-Fraxinus Excelsior (www.agaclar.net)



Şekil 4: Amerikan Sarmaşığı - Parthenocissus Quinquefolia (www.cas.vanderbilt.edu)



Şekil 5: Pavlonya - Paulownia Tomentosa (www.tr.wikipedia.org)



Şekil 6: Dut - Morus Alba (www.tr.wikipedia.org)



Şekil 7: Malta Eriği (Yeni Dünya) - Eribotria Japonica (www.cas.vanderbilt.edu)



Şekil 8: Akçaağaç - Acer Platanoides (www.cas.vanderbilt.edu)



Şekil 9: Katalpa - Catalpa Bignonioides (www.ruhr-uni-bochum.de)



Şekil 10: Anadolu Kestanesi (Castanea Sativa)



Şekil 11: Ihlamur - Tilia Argentea (www.lazuri.com)



Şekil 12: Londra - Çınarı Platanus x Acerifolia (www.oregonstate.edu)



Şekil 13: Macar meşesi - Quercus Frainetto (www.oregonstate.edu)



Şekil 14: Amerikan Meşesi - Quercus Rubra (www.hort.uconn.edu)

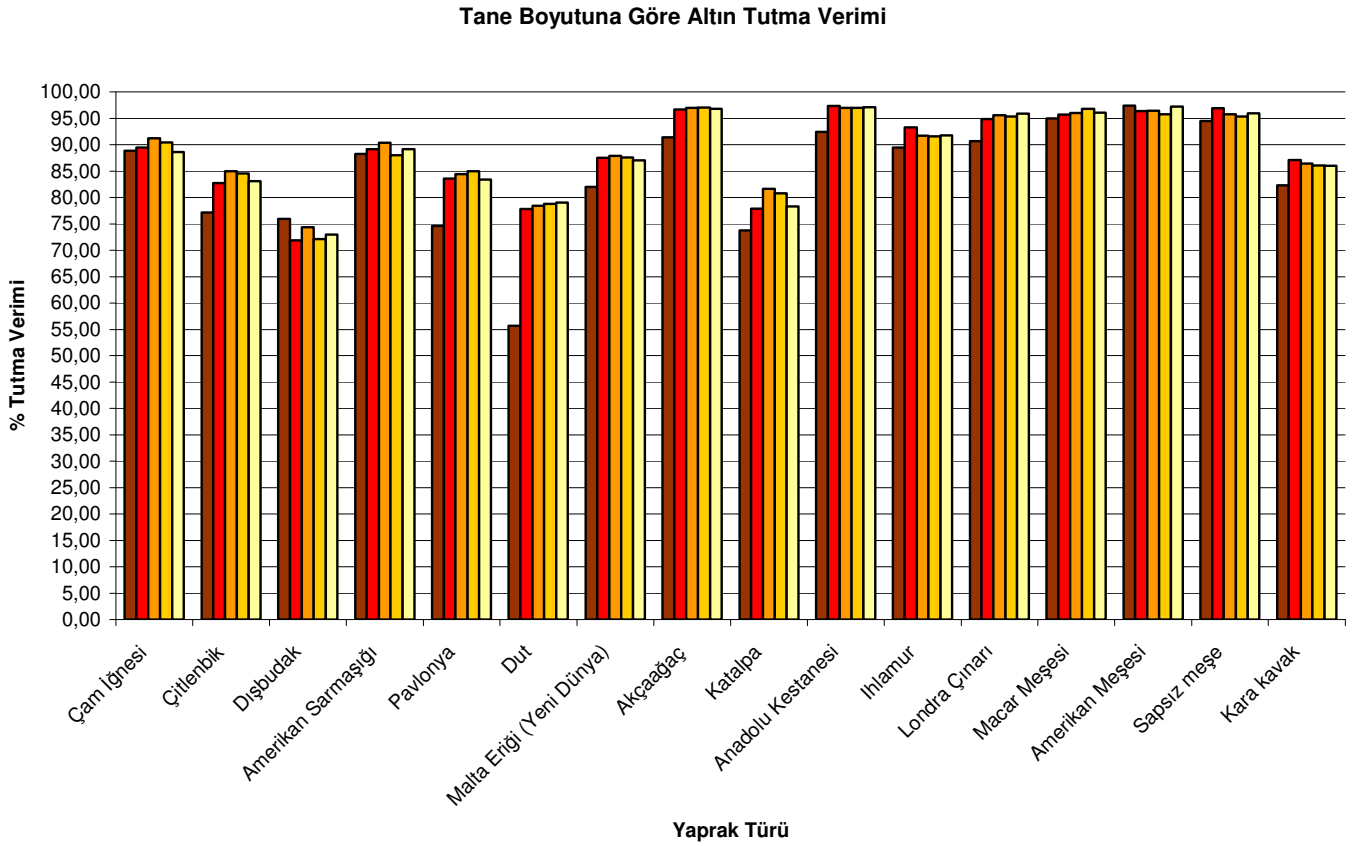


Şekil 15: Sapsız meşe - Quercus Petraea (www.lazuri.com)



Şekil 16: Kara Kavak - Populus Nigra (www.oregonstate.edu)

Ek – 2: Tane Boyutu Etkisi Deney Sonuçlarının Toplu Grafiği



ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında İstanbul'da dünyaya geldi. İlkokulu Ataköy Muhittin Üstündağ İlköğretim Okulu'nda, ortaokul ve liseyi Özel Mavi Haliç Lisesi'nde tamamladı. 2000 yılında girdiği Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Metalurji Fakültesi Metalurji Mühendisliği Bölümü'nden 2004 yılında "Metalurji Mühendisi" unvanını alarak mezun olduktan sonra 2005 yılında İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji Ana Bilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programında okumaya hak kazandı. 2005-2006 yılları arasında yüksek lisans derslerini tamamladı. 2006 yıllında başladığı tez çalışmasını 2007 yılının Haziran ayında tamamlayıp, Yüksek Metalurji Mühendisi olmaya hak kazanmıştır.