

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYOÜRE- VE ÜRE-FORMALDEHİT REÇİNELERİ
İLE ALTIN (III) İYONLARININ GERİ KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Elif ERTAN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Ocak 2008

Bu alışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projesi Komisyonu tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2007.50.01.028).

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım sırasında teővik ve yardımlarından dolayı Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Baőkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teőekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma esnasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan her türlü destek ve teőviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN' e ve yardımlarından dolayı tüm Kimya Bölümü öğretim elemanlarına teşekkür ederim.

Tez çalıőmam sırasında manevi desteklerini esirgemeyen ve bugünlere gelmemde hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan sevgili babam A. Beőir ERTAN'a , canım annem Őencan ERTAN'a, tüm aileme ve değerli arkadaşım Serap KIRCI' ya teşekkür ederim.

Elif ERTAN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
TABLolar LİSTESİ.....	x
ÖZET.....	xii
SUMMARY	xiii

BÖLÜM 1.

GİRİŞ	1
-------------	---

BÖLÜM 2.

ŞELAT OLUŞTURUCU REÇİNELER	3
2.1. Şelat Oluşturucu Reçineler.....	3
2.1.1. Sert-yumuşak asit baz prensibi.....	3
2.2. İyon Değiştirici Reçineler	6
2.3. Fiziksel Adsorpsiyon.....	7
2.4. Amino Reçineler	7
2.5. Seçimli Olarak Metal İyonlarının Kazanılmasında Kullanılan Reçineler.....	9

BÖLÜM 3.

ALTIN VE ÇÖZELTİLERDEN KAZANILMASI	14
3.1. Genel Özellikler	14
3.2. Üretimi	14
3.3. Kullanıldığı Yerler	16
3.4. Altının Geri Kazanılmasında Yapılmış Çalışmalar.....	17

BÖLÜM 4.

MATERYAL VE METOT	20
4.1. Reçinelerin Hazırlanışı.....	20
4.1.1. Tiyöüre-formaldehit (TF) reçinesinin hazırlanışı.....	20
4.1.2. Üre-formaldehit (UF) reçinesinin hazırlanışı.....	20
4.2. Elementel Analiz.....	21
4.3. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	21
4.3.1. Başlangıç pH'ının etkisi	21
4.3.2. Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi	21
4.4. Kolon Çalışmaları	22
4.4.1. Adsorpsiyon	22
4.4.2. Geri kazanım	22
4.5. Metal İyonlarının Analizi.....	22

BÖLÜM 5.

DENEYSEL BULGULAR	23
5.1. Elementel Analiz.....	23
5.2. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	24
5.2.1. Başlangıç pH'ının etkisi	24
5.2.1.1. Tiyöüre-formaldehit (TF) reçinesi ile Au ³⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi	24
5.2.1.2. Üre-formaldehit (UF) reçinesi ile Au ³⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi.....	25
5.2.2. Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi	27
5.2.2.1. TF reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	28
5.2.2.2. UF reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	29
5.3. Kolon Çalışmaları	30
5.3.1. TF ile yapılan çalışmalar	30
5.3.1.1. Adsorpsiyon	30
5.3.1.2. Geri kazanım	31
5.3.1.3. Seçimli kolon çalışmaları	32
5.3.1.4. Reçine kararlılığı.....	35
5.3.1.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri	37

5.3.2. UF ile yapılan çalışmalar	38
5.3.2.1. Adsorpsiyon	38
5.3.2.2. Geri kazanım	39
5.3.2.3. Seçimli kolon çalışmaları	40
5.3.2.4. Reçine kararlılığı	42
5.3.2.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri	45
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR	46
BÖLÜM 7.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER	48
KAYNAKLAR	50
ÖZGEÇMİŞ	53

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
a_L	: Adsorpsiyon sabiti
A°	: Angstrom
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
C	: Son konsantrasyon
C_e	: Denge halindeki çözelti konsantrasyonu
C_o	: Başlangıç konsantrasyonu
cm	: Santimetre
dk	: Dakika
g	: Gram
K	: Kelvin
K_L	: Adsorpsiyon sabiti
kcal	: Kilokalori
kJ	: Kilojoule
L	: Litre
m	: Metre
M	: Molar
meq	: Miliekivalent
MF	: Melamin-Formaldehit
MFU	: Melamin-Formaldehit-Üre
MFT	: Melamin-Formaldehit-Tiyöüre
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
ppm	: Milyonda bir, mg/L
R^2	: Regrasyon katsayısı

q_e	: Gram adsorbant başına adsorplanan madde miktarı
Q_{max}	: Maksimum adsorpsiyon kapasitesi
T	: Sıcaklık
TF	: Tiyöüre-Formaldehit
UF	: Üre-Formaldehit
vb.	: Ve benzeri
α	: Eğim

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Üre-formaldehit reçinesi.....	9
Şekil 2.2.	Tiyöüre-formaldehit reçinesi.....	9
Şekil 5.1.	Au ³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (TF reçinesi için).....	25
Şekil 5.2.	Au ³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (UF reçinesi için).....	26
Şekil 5.3.	TF reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	38
Şekil 5.4.	UF reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	29
Şekil 5.5.	Au ³⁺ kolon adsorpsiyonu.....	31
Şekil 5.6.	Au ³⁺ iyonlarının geri kazanımı.....	32
Şekil 5.7.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon adsorpsiyonu.....	33
Şekil 5.8.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon geri kazanımı.....	34
Şekil 5.9.	TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au ³⁺ adsorpsiyonu.....	36
Şekil 5.10.	TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au ³⁺ geri kazanımı.....	37
Şekil 5.11.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon kapasiteleri.....	37
Şekil 5.12.	Au ³⁺ kolon adsorpsiyonu.....	38
Şekil 5.13.	Au ³⁺ iyonlarının geri kazanımı.....	39
Şekil 5.14.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu.....	40
Şekil 5.15.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının geri kazanımı.....	42
Şekil 5.16.	UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au ³⁺ adsorpsiyonu.....	44
Şekil 5.17.	UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au ³⁺ geri kazanımı.....	44

Şekil 5.18. Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının UF reçinesi ile yapılan kolon
adsorpsiyon kapasiteleri..... 45

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı.....	4
Tablo 2.2.	Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması.....	5
Tablo 2.3.	Bazı polimer ligandlar.....	9
Tablo 2.4.	Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler.....	10
Tablo 5.1.	Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinin elementel analizi.....	23
Tablo 5.2.	Au ³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	24
Tablo 5.3.	Au ³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi.....	25
Tablo 5.4.	TF reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	28
Tablo 5.5.	UF reçinesinin Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	29
Tablo 5.6.	Au ³⁺ kolon adsorpsiyonu.....	30
Tablo 5.7.	Au ³⁺ iyonlarının geri kazanımı.....	31
Tablo 5.8.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon adsorpsiyonu.....	33
Tablo 5.9.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon geri kazanımı.....	34
Tablo 5.10.	TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au ³⁺ adsorpsiyonu ve geri kazanımı.....	35
Tablo 5.11.	Au ³⁺ kolon adsorpsiyonu.....	38
Tablo 5.12.	Au ³⁺ iyonlarının geri kazanımı.....	39
Tablo 5.13.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının adsorpsiyonu.....	40
Tablo 5.14.	Au ³⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ iyonlarının geri kazanımı.....	41

Tablo 5.15. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında adsorpsiyon ve geri kazanım çalışması.....	43
--	----

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Tiyöüre-formaldehit reçinesi, Üre-formaldehit reçinesi, Şelat oluşturuucu reçine, Altın (III) iyonları, Adsorpsiyon, Geri kazanım

Bu çalışmada, tiyöüre-formaldehit (TF) ve üre-formaldehit (UF) reçineleri sentezlenmiş ve bu reçineler ile bakır ve çinko iyonlarını içeren çözeltilerden Au^{3+} iyonlarının geri kazanılması çalışılmıştır.

Kesikli sistemde TF ile yapılan çalışmalarda; Au^{3+} adsorpsiyonu için en uygun asitlik değerinin 0,5 M HCl (pH=0,3) olduğu ve Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesinin bu reçine için 29,67 mg Au^{3+} /g olduğu bulunmuştur. UF reçinesi için yapılan çalışmalarda; Au^{3+} adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 2 ve Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesinin 17,54 mg Au^{3+} /g olduğu bulunmuştur.

Ayrıca kolon çalışmalarında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından Au^{3+} iyonunun ayrılabilirliği ve kazanılması incelenmiştir. TF reçinesi ile yapılan, kolon çalışmalarında adsorpsiyon kapasiteleri Au^{3+} için 20,9 mg/g, Cu^{2+} için 0,30 mg/g ve Zn^{2+} için 0,002 mg/g olarak bulunmuştur. Diğer taraftan UF reçinesi ile adsorpsiyon kapasiteleri Au^{3+} için 4,35 mg/g, Cu^{2+} için 0,121 mg/g ve Zn^{2+} için 0,002 mg/g olarak hesaplanmıştır. TF ve UF reçinelerinin Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının yanında Au^{3+} iyonuna ilgisinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Yapılan kolon çalışmalarında da Au^{3+} iyonunun Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının yanında TF reçinesi ile daha verimli olarak zenginleştirilerek ayrılabilceği gözlenmiştir. Ayrıca reçinenin tekrar kullanılabilirliği incelenmiş ve tekrar kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

RECOVERY OF GOLD (III) IONS BY THIOUREA- AND UREA-FORMALDEHYDE CHELATING RESINS

SUMMARY

Keywords: Thiourea-formaldehyde, Urea-formaldehyde, Chelating resin, Gold(III) ions, Adsorption, Recovery

In the present work, thiourea-formaldehyde (TF) and urea-formaldehyde (UF) resins were synthesized and the recovery of Au^{3+} ions in aqueous solutions containing Cu^{2+} and Zn^{2+} ions by this chelating resins was studied.

In the batch method studies with TF resin, the most appropriate acidic value for Au^{3+} adsorption was determined as 0.5 M HCl (pH=0.3) and Au^{3+} adsorption capacity of the resin was calculated as 29.67 mg Au^{3+} /g. On the other hand, the optimum pH was 2 and Au^{3+} adsorption capacity was 17.54 mg Au^{3+} /g with UF resin.

Moreover the recovery and separation of Au^{3+} ions from Cu^{2+} and Zn^{2+} were examined by column method. In the column studies with TF, the adsorption capacities were found as 20.9 mg Au^{3+} /g, 0.30 mg Cu^{2+} /g and 0.002 mg Zn^{2+} /g. On the other hand, the adsorption capacity with UF were 4.35 mg Au^{3+} /g, 0.121 mg Cu^{2+} and 0.002 mg Zn^{2+} /g. It was seen that Au^{3+} ions could be separated and recovered from Cu^{2+} and Zn^{2+} ions when TF resin was used. In addition the reusages of the resin were examined and it was seen that the resins were reusable.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Şelat oluşturan reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. Şelat oluşturan reçineler; alkoller, karboksilli asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler gibi fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir. [1].

Fonksiyonel gruptaki P, O, N, S gibi atomları içeren farklı ligandlar metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitlerine sahip kompleks bileşikler oluşturabilmektedirler. Bu reçineler katı faz ekstraksiyonu ile çözeltilerden seçimli olarak çeşitli metal iyonlarının ayrılmasında, kazanılmasında, prekonsantrasyonunda ve türlendirilmesinde kullanılabilir [1-4].

Çözeltilerden altın iyonlarının kazanılması veya zenginleştirilmesinde, aktif karbon, iyon değiştirme reçineleri ve şelat oluşturuçu reçineler kullanılabilir. Şelat oluşturuçu reçineler altın iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında önemli bir avantaja sahiptir. İyon değiştirici reçinelerde ve aktif karbon kullanımında seçicilik daha düşük olmaktadır. Şelat oluşturuçu reçinelerle altın ve diğer metal iyonların kazanılmasında, kükürt atomu içeren tiyofen, tiyol, tiyoüre, dithizon, tiyosemikarbazid, 2-mercaptotiazol ve tiyohidrazin ile sentezlenen reçineler ve azot atomu içeren aminler, amidler ve azinlerle sentezlenen reçineler yapılan çalışmalarda daha çok tercih edilmektedir. Au^{3+} , klorürlü çözeltilerde $AuCl_4^-$ kompleksi olarak bulunmaktadır. Amin reçinelerle $-NH^+AuCl_4^-$ iyonik etkileşimi ile kükürt içerikli reçinelerle şelat oluşumuna dayalı etkileşiminden dolayı altın iyonları çözeltilerden seçimli olarak kazanılabilmektedir [1,5].

Altın, bakır cevherleri ile birlikte bulunabilmekte ve kuyumculukta bakır alaşımları halinde kullanılmaktadır. Dolayısıyla altın iyonlarının bakır içeren veya çinko içeren çözeltilerden kazanılmasında, şelat oluşturuçu reçinelerin kullanılması önemlidir.

Altın, çözeltilerden şelat oluşturuvcu reçineler veya ligand polimerlerle seçimli olarak kazanılabilmektedir. Bu reçine ve polimerlerde bulunan azot, oksijen veya kükürt atomları, altının adsorpsiyonunda önemli rol oynamakta ve adsorpsiyon genellikle iyon etkileşimi ve şelat oluşumu ile gerçekleşmektedir. Yapılan bu çalışmada, tiyoüre-formaldehit (TF) ve üre-formaldehit (UF) reçineleri sentezlenerek Au^{3+} iyonunun Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden kazanılması ve ayrılması incelenmiştir. Bu kazanımın hangi şartlarda en yüksek verimle gerçekleştiği ve zenginleştirme işleminde kullanılabilirliği araştırılmıştır [5].

BÖLÜM 2. ŞELAT OLUŞTURUCU REÇİNELER

2.1. Şelat Oluşturucu Reçineler

Katı fazdaki fonksiyonel grup atomları eser elementler ile şelat oluşturmaktadır. Azot (N, aminler, azo grupları, amitler, nitriller gibi fonksiyonel gruplarda bulunur.), Oksijen (O, karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonil, fosforil gibi fonksiyonel gruplarda bulunur.) ve Sülfür (S, tiyoller, tiyokarbamatlar, tiyoeterler gibi fonksiyonel gruplarda bulunur.) en sıklıkla kullanılan atomlardır. Fonksiyonel grubun niteliği ligandın eser elementlere seçimliliğini belirlemektedir. Genel olarak verilen bir ligand için, O içeren gruplarda, Na^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} gibi alkali ve toprak alkali metal iyonları ile Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} ve Mn^{2+} gibi geçiş metali iyonları; N ve S içeren gruplarda ise, geçiş metali iyonları ile Ag^+ , Cd^{2+} ve Hg^{2+} metal iyonları yarışma içerisinde [1,6].

Şelat yapıcı reçineler, değişik şekillerde hazırlanabilirler. Şelat oluşturan reçineler genellikle aşağıdaki yöntemlerle sentezlenmektedir.

1. Şelat oluşturan fonksiyonel grupları içeren reçinenin doğrudan sentezlenmesi (Yeni adsorban sentezi).
2. Şelat oluşturan fonksiyonel grubun reçine üzerine kimyasal olarak bağlanması (İmmobilizasyon).
3. Şelat oluşturan reçine üzerine fiziksel olarak bağlanması (Empreyne) [6].

2.1.1. Sert yumuşak asit baz prensibi

Sert yumuşak asit-baz kavramına göre ligand özellik gösteren farklı atomlar veya gruplar içeren reçineler farklı metal iyonlarına farklı eğilim göstermektedirler. Böylece katı faz ekstraksiyonu ile metal iyonları seçimli olarak bir

çözültiden ayrılabilir, zenginleştirilebilir ve saflaştırılabilir [7].

Asit ve bazlar için sert ve yumuşak kavramlarının getirilmesi, koordinasyon bileşiklerinde bağ oluşumu ile gözlemlere dayanmaktadır. Koordinasyon bileşiklerinde bir merkez atomu vardır ve merkez atomu büyük bir çoğunlukla artı yüklü metal iyonudur. Elektron çifti aldığı varsayılarak merkez atomuna Lewis asidi denilebilir. Merkezi çevresinde ligandlar vardır. Ligandlar eksi yüklü iyonlar, nötr moleküller veya atomlar olabilir. Merkez atomuna elektron çifti verdikleri varsayılarak ligandlara Lewis bazı denilebilir.

Yapılan incelemelerde bazı ligandların, d orbitalleri dolu veya doluya yakın merkez iyonları ile bağ yapmaya yatkın oldukları gözlenmiştir. Au^{3+} , Hg^{2+} ve Pt^{2+} gibi iyonlar B sınıfı asitler olarak adlandırılmıştır. Bazı ligandlar ise d orbitallerinde elektron bulunmayan yüksek elektrik yüklü küçük merkez iyonlarına yatkınlık duymaktadırlar. Al^{3+} ve Ti^{4+} gibi iyonlar ise A sınıfı asitler olarak adlandırılmıştır. Bazlar da bu iyonlara olan yatkınlıklarına göre sınıflandırılmıştır. A sınıfı iyonlarla bağ yapmaya yatkın olan ligandlara A sınıfı, B sınıfı iyonlara yatkın olan ligandlara da B sınıfı bazlar denilmiştir. Hg^{2+} , Pd^{2+} gibi iyonlara yatkın olan fosfin, tiyoeter gibi ligandlar B sınıfı bazlara, Be^{2+} , Ti^{4+} gibi iyonlara yatkın amonyak, su ve florür iyonu gibi ligandlar da A sınıfı bazlara dahil edilmişlerdir. Tablo 2.1' de bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlıkları görülmektedir [8].

Tablo 2.1. Bazı donör atomların A ve B sınıfı metal iyonlarına yatkınlığı [1,5,7]

A sınıfı metal iyonlarına yatkınlık	B sınıfı metal iyonlarına yatkınlık
$N \gg P > As > Sb$	$N \ll P < As < Sb$
$O \gg S > Se > Te$	$O < S < Se < Te$
$F > Cl > Br > I$	$F < Cl < Br < I$

Pearson' un sert ve yumuşak şeklindeki sınıflandırmasında bir sınır yoktur. Sert ve yumuşak asit ve bazlar kendi içlerinde az sert, sert, çok sert olarak

derecelendirilebilir. Tablo 2.2' de asit ve bazların sınıflandırılması görülmektedir. Bu sınıflandırmada, sert ve yumuşak arasındaki sınırdaki olan asit ve bazlarda görülmektedir [5-7].

Tablo 2.2. Asit ve bazların sert ve yumuşak olarak sınıflandırılması [1,5-7]

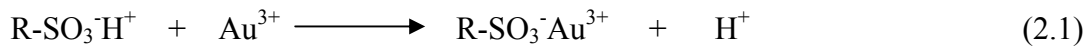
Sert Asitler	Sert Bazlar
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ Be^{2+} , $Be(CH_3)_2$, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} Sc^{3+} , La^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , UO_2^{2+} , Pu^{4+} Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , VO^{2+} , Cr^{2+} , Cr^{6+} MoO^{3+} , WO^{4+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$, Al^{3+} , $Al(CH_3)_3$ $AlCl_3$, AlH_3 , Ga^{3+} , In^{3+} , CO_2 RCO^+ , NC^+ , Si^{4+} , As^{3+} , SO_3 , Cl^{3+} I^{5+} , HX (hidrojen bağı yapan moleküller)	NH_3 , RNH_2 , N_2H_4 H_2O , OH^- , O^{2-} , ROH , RO^- , R_2O CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} SO_4^{2-} , ClO_4^- F^- , Cl^-
Ara Asitler	Ara Bazlar
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Os^{2+} Rh^{2+} , Ir^{3+} , Ru^{3+} , $B(CH_3)_3$, GaH_3 R_3C^+ , $C_6H_5^+$, Sn^{2+} , Pb^{2+} , NO^+ , Sb^{3+} , Bi^{3+} , SO_2	$C_6H_5NH_2$, C_2H_5N , N_3^- , N_2 NO_2 , SO_3^{2-} Br^-
Yumuşak Asitler	Yumuşak Bazlar
$[Co(CN)_5]^{-3}$, Pd^{2+} , Pt^{4+} , Cu^+ Ag^+ , Au^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ , BH_3 , $Ga(CH_3)_3$, $GaCl_3$, $GaBr_3$, GaI_3 , Tl^+ , $Tl(CH_3)_3$, CH_2 (karbenler), Π Akseptörler: trinitrobenzen, kinon, HO^+ , RO^+ , RS^+ , RSe^+ , Te^{4+} , RTe^+ Br_2 , Br^+ , I_2 , I^+ , ICN , O , Cl , Br , I , N M^0 metallar	H^- R^- C_2H_4 , C_6H_6 , CN^- , RCN , CO SCN^- , R_3P , $(RO)_3P$, R_3As R_2S , RSH , RS^- , $S_2O_3^{2-}$ I^-

R.G. Pearson 1963 yılında sert ve yumuşak kavramlarını incelemiştir. Sert kavramı, asit ve bazların her ikisi için elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulan ve elektron göçü güç olan, başka bir deyişle polarlaşabilirliği düşük olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Benzer şekilde yumuşak kavramı da, elektronları çekirdek tarafından kuvvetle tutulmayan ve elektron göçü kolay olan, polarlaşabilirliği yüksek olan, atom, molekül veya iyonları tanımlamaktadır. Bu genel tanıma göre A sınıfı asit ve bazlar sert, B sınıfı asit ve bazlar yumuşaktır. Sert asitler sınıfına giren iyonların artı yükü yüksek olmalı ve çapları küçük olmalıdır. Böyle iyonlar elektrostatik etkileşim yapmaya daha yatkındır. Sert bazlar için de benzer özellikler düşünülebilir. Bu bazların çapları küçük, üzerlerindeki eksi yük düşük olmalıdır [5-7].

2.2. İyon Değiştirici Reçineler

İyon değiştirici adsorbanlar genellikle anyonik ya da katyonik fonksiyonel gruplar içermektedirler. Kuvvetli fonksiyonel gruplar her pH' da etkin olurken zayıf fonksiyonel gruplar ise sadece pH değeri pKa' dan büyük ya da küçük olduğunda etkindir. Kuvvetli katyon ve anyon değiştiriciler ise sırasıyla karboksilik asit ve primer, sekonder ve tersiyer amin grupları içermektedir [6].

Sülfonik asit grubu (kuvvetli katyon değiştirici), kuarterner amonyum grubu (kuvvetli katyon değiştirici) karboksilik asit (zayıf katyon değiştirici) ve primer, sekonder ve tersiyer amin (zayıf anyon değiştirici) gruplarına sahip polimer veya reçineler veya bağlı silika jel yapılarıdır [1].



Yüksek asitlik ihtiva eden reçine veya polimerdeki amin fonksiyonel yapıları protonlandığında çözeltideki anyonlarla etkileşimde bulunabilirler. Bu şekilde çözeltideki anyonların tutulması sağlanabilir [1].



2.3. Fiziksel Adsorpsiyon

Kimyasal adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyonik etkileşim gibi mekanizmalarla olurken, fiziksel adsorpsiyonda, adsorplanmış molekülleri adsorban yüzeyine bağlı tutan kuvvetler, gaz molekülleri arasındaki Van der Waals kuvvetleridir. Bu kuvvetler seçici olup adsorbanın bütün yüzeyini ilgilendirir. Fiziksel adsorpsiyon ısısı düşük olup en çok 10 kkal/mol mertebesindedir. Adsorplanan moleküller birden fazla molekül kalınlığındadır. Fiziksel adsorpsiyon halinde bir denge vardır, olay çift yönlüdür [9].

Eser elementler, katı faz üzerinde genellikle Van der Waals kuvvetler ya da hidrofobik etkileşimler vasıtasıyla adsorbe olmaktadır. Hidrofobik etkileşimler, katı adsorbanın non-polar olduğu durumda gerçekleşir. Bu türün en yaygın adsorbe tipi oktadesil-bağlı silikadır (C₁₈-silika). Son zamanlarda, ters polimerik faz ortaya çıkmıştır. Özellikle sitiren-divinil benzen kopolimeri, analitin yapısında π -elektronları bulunduğu durumlarda ilave π - π etkileşimleri sağlar. Geri kazanım, genellikle metanol ve asetonitril gibi organik çözücülerle yapılır. Ancak, pek çok eser element türü iyonik yapıda olduğu için bu tür adsorbanlar üzerinde tutunmazlar [6].

2.4. Amino Reçineler

Melamin, üre, tiyoüre ve diğer aminler formaldehit ile kolaylıkla polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilmektedir. Amino reçinelerin önemli reaksiyon parametreleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir [5,11-13].

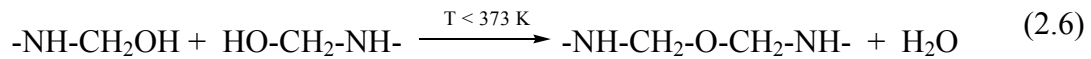
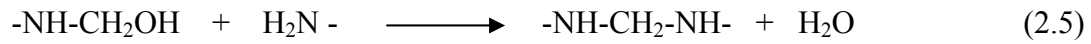
- Başlangıç maddelerinin saflığı ve bileşimi
- Her bir reaksiyon adımıdaki mol oranı
- Reaktif konsantrasyonları
- Her reaksiyon adımıdaki pH değeri
- Her reaksiyon adımıdaki sıcaklık değeri
- Katalizör türü ve konsantrasyonu
- Reaksiyon süresi

Amino reçinelerin üretilmesi iki basamaklı reaksiyon olarak düşünülebilir. Bunlar birinci adım hidroksimetilasyon ve ikinci adım olarak ise kondensasyon reaksiyonlarıdır [11-16].

Hidroksimetilasyon, bazik veya asit katalizör ile yürütülebilir. Bazik katalizörde daha hızlı bir reaksiyon olur. Asidik ve bazik ortamda reaksiyon farklı mekanizma ile yürür. Asidik ortamda aynı zamanda kondensasyon meydana gelir. Sıcaklık, pH ve konsantrasyonun artışı ile hidroksimetilasyon reaksiyon hızı artar. Aminler ve formaldehit arasında meydana gelen hidroksimetilasyon reaksiyonlarına ait bazı örnekler (2.3) ve (2.4) denklemleri ile gösterilmiştir [18].



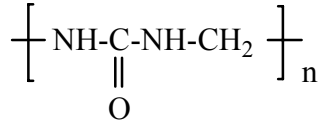
Kondensasyon reaksiyonu asit katalizörlüğünde daha hızlı meydana gelmektedir. Kondensasyon reaksiyonları (2.5-7) denklemleri ile gösterilmiştir [11].



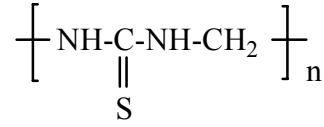
Hidroksimetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile tiyoüre-formaldehit (TF), üre-formaldehit (UF), melamin-formaldehit-üre (MFU), melamin-formaldehit (MF), melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) vb. reçineler kolaylıkla elde edilebilir [1,14-16].

Amino reçinelerindeki N atomu protonlanma sonucunda $\text{R}-\text{NH}_3^+$, $\text{R}-\text{NH}_2^+-\text{R}$ veya $(\text{R})_3-\text{NH}^+$ yapıları ile Cl^- , AuCl_4^- veya CrO_4^- gibi anyonlarla iyonik etkileşimde bulunabilmektedir. Diğer taraftan N, S veya O atomları şelat oluşturuca özelliklere

sahip olmaktadır. Üre-formaldehit reçinesinin yapısı Şekil 2.1' de ve tiyoüre-formaldehit reçinesinin yapısı da Şekil 2.2' de gösterilmektedir [5,13].



Şekil 2.1. Üre-Formaldehit (UF)



Şekil 2.2. Tiyoüre-Formaldehit (TF)

2.5. Seçimli Olarak Metal İyonlarının Kazanılmasında Kullanılan Reçineler

Bazı fonksiyonel gruplara sahip reçine veya polimerlerin farklı metal iyonlarına seçimli veya daha duyarlı olduğu bilinmektedir. Şelat oluşturucu reçineler Tablo 2.3' de, bazı polimer liganlar ise Tablo 2.4' de verilmiştir [1-5].

Tablo 2.3. Bazı polimer liganlar [3,5,10]

Koordinasyon grubu	Tekrar Eden Polimerik Liganlar
Alkoller-OH Karboksilik asitler- COOH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{COOH}}{\underset{\text{R}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{N}}-\underset{\text{CH}_2\text{COOH}}{\text{N}}-$
Tiyoller-SH	$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{SH}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{S-H}}{\text{CH}}-, -\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}}-, -\text{NH}-\underset{\text{C=S}}{\text{N}}-,$ $-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2\text{SH}, -\text{CH}_2-\underset{\text{SH}}{\text{CH}}-\underset{\text{SH}}{\text{CH}_2}-$
Aminler	$-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_x\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2, -\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$ $-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2}{\text{CH}}-, \text{N} \text{ (pyridine ring)}$

Tablo 2.3. (Devam) Bazı polimer ligandlar [3,5,10]

Keton, Esterler, Amidler	$-\text{CH}_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CR}}{\underset{\text{OR}'}{\text{C}}}=\text{O}$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=\text{O}$ $-\text{S}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}=\text{NH}$, $-\text{R}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\text{R}-$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Aminopoli karboksilik asitler	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2}{\text{C}}}-$, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
Fosforik asitler- PO(OH) ₂	$-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{HO}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})}{\text{C}}}-$, $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2$, $-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2$
Schiff bazı C=N-	$-\text{N}=\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{R}-$, $-\text{R}-\text{C}(\text{N}=\text{O}-\text{H})_2-$, $-\text{S}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{\text{NH}}{\text{C}}}=\text{NH}$ $-\text{N}-\overset{\text{NH}}{\underset{\text{NH}_2}{\text{C}}}=\text{NH}_2$, $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-\text{OH}$, $-\text{C}(\text{NH}_2)=\text{N}-\text{OH}$, $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}}{\underset{\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{N}(\text{OH})_2$

Tablo 2.4. Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2]

Şelat veya fonksiyonel grup	Ayrılan veya ön zenginleştirme yapılan metal iyonu
Poli(akrilonitril)-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Hidroksilamin	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , U ⁶⁺
Poli(akrilonitril)-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Tiyoglikolik asit	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Bi ³⁺ , W ⁶⁺ , Mo ⁶⁺
L-Sistein	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Au ³⁺ , Pt ⁴⁺ , W ⁶⁺ , Mo ⁶⁺
Aminotiyöüre	Au ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Pd ²⁺ , Ir ³⁺
Epitiyopropilmetakrilat-divinilbenzen kopolimer bazlı şelat reçineler	
Mekapto grup	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , As ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺
Polifeniletilen bazlı şelat reçineler	
α-aminopridin	Pd ²⁺ , Ir ³⁺ , Pt ⁴⁺
Di(metilheptil)metal fosfonat	Au ³⁺

Tablo 2.4. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2]

Amberlit XAD ve ilgili polimerik destek bazlı reçineler	
Amberlit XAD-2 (polistiren tipi) reçineler	
8-Hidroksiknolin (HQN)	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , UO ₂ ²⁺ , Fe ³⁺
β-difenilglioksim	Pd ²⁺
Etilendiglisoldibutileter	Au ³⁺
4-(2-Pridilazo)resorsinol (PAR)	Ag ⁺
σ-Vanilintiyosemikarbazon	Cu ²⁺
1,10-Fenantrolin	Fe ²⁺
Salisilaldehit	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺ , Mo ⁶⁺ , U ⁶⁺
1-Nitroso-2-Naftol	Pd ²⁺ , U ²⁺
Tiron	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺ , UO ₂ ²⁺
5-(4-Dimetilaminobenziliden)Rodanin	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺ , UO ₂ ²⁺
4-Metoksi-2-[thiazolil-(2)-azo]fenol	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺ , UO ₂ ²⁺
Glioksalbis(2-hidroksianil)	Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Pd ²⁺ , UO ₂ ²⁺
Amberlit XAD-4 (polistiren-divinilbenzen kopolimer tipi) reçineler	
8-Hidroksiknolin(HQN)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Pd ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺ , Zn ²⁺
2-(2-(5-Kloropridilazo)9-5-dimetil amino)fenol	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
2-(5-Bromo-2-Pridilazo)-5-(Dietilamino)fenol	Er ³⁺ , Yb ³⁺ , Lu ³⁺
7-Dodesil-8-Kinolinol (DDQ)	Ag ⁺ , Al ³⁺ , Bi ³⁺ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Ti ⁴⁺
Ditiyokarbamat	Mn ²⁺
Amonyum pirrolidinditiyokarbamat	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺
Merkapto grup	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , As ³⁺
2-Hidroksi-α-hidroksibenzilfosfonik	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , U ⁴⁺
Difeniltiyokarbazon(Dithizon)	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺
Bis(karboksümetil)ditiyokarbamat	V ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Mo ⁶⁺ , Pt ⁴⁺
2-Nitroso-1-naftol	Pd ²⁺ , U ⁶⁺
N,N-Bis(2-hidroksietil)glisin	Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺
Amberlit XAD-7 (akrilik ester tipi) reçineler	
2-Hidroksi-5-nonilbenzofenonoksim(LIX-64N)	Cu ²⁺
Dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon)	Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺

Tablo 2.4. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2]

8-Hidroksikinolin	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
2-(2-(5-Kloropridilazo)5-dimetilamino)fenol (5CIDMPAP)	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
Amberlit XAD-16 bazlı reçineler	
Glisin	Pb ²⁺ , Al ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺
Tetraetilenpentaamin	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ³⁺ , Fe ²⁺
Fosfat ester	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺
Fosfonik asit ve karboksimetil grup	Pb ²⁺
Ditiyokarbamat	Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , As ³⁺ , Sb ³⁺ , Zn ²⁺
2,2-Diaminoetilamin	Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺
Karbon fiber bazlı reçineler	
-	Pd ²⁺
Fulleren bazlı reçineler	
-	Pb ²⁺
Aktif alumina bazlı reçineler	
-	Cr ³⁺ , Cr ⁶⁺
Silikajel bazlı reçineler	
1-Nitroso-2-naftol	Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺
2-Merkaptobenzothiazol (MBT)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Hg, CH ₃ Hg ⁺ , C ₂ H ₅ Hg ⁺
ρ- Dimetilaminobenzilidenrodamin	Ag ⁺ , Au ³⁺ , Pd ²⁺
Didesilaminoetil-β-tridesilamonyum iyodür	Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺
Krown eter karboksilik asit	Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺
Benziimidazol	Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Fe ³⁺
3-Hidroksi-2-metil-1,4-naftakinon	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺
8-Hidroksikinolin	Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Hg ²⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺

Tablo 2.4. (Devam) Metal iyonlarının ayrılması için kullanılan reçineler ve duyarlı olduğu metal iyonları [1,2]

3-Merkaptopropil grup	Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , AsO_3^{3-} , Ag^+ , Au^{3+}
N-Propil-N-[1-(2-tiyobenzothiazol)-2,2',2''-trikloroetil]üre	Au^{3+}
Poli[N-kloranil-N,N,N',N'-tetrametil etilenamonyum disülfosalisilat]	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}
Dietiltiyokarbamat	Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+}
İminosalisil grup	Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}
Kaliks[4]aren tetrahidroksomat	Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}
2-Tiyonilin	Pd^{2+}
Pridinyum iyonu	Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}
2,3-Dihidroksibenzoil grup	Cu^{2+} , U^{6+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Cr^{6+}
3,4,5,Trihidroksibenzoilamid	Cu^{2+} , U^{6+} , Fe^{3+} , Ce^{4+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Mo^{6+} , Cr^{6+}
N- Metil-N-propilasetemid	U^{6+} , Th^{4+} , Zr^{4+} , Au^{3+} , Pd^{2+}
2-Amino-1-Siklopenten-1-Ditiyokarboksilik Asit(ACDA)	Ag^+ , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{4+}
N,N'-Bis(trioksisililpropil)tiyoüre	Pt^{4+} , Pd^{2+}
γ – Aminopropiltrioksisilan	Au^{3+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+
2-(5-Bromopridilazo)5-Dietilaminofenol (5-Br-PADAP)	Cu^{2+} , Ni^{2+}

BÖLÜM 3. ALTIN VE ÇÖZELTİLERDEN KAZANILMASI

3.1. Genel Özellikleri

Altın ne en kıymetli, ne de pek nadir olarak bulunan bir metaldir. Buna rağmen ticaret hayatının temelini teşkil eder. Bilinen en eski metaller arasında başta gelen altın, doğada metalik halde bulunabilmesi ve parlak oluşundan dolayı ilk çağlardan beri insanların ilgisini çekmiştir. Arkeolojik incelemelerden M. Ö. 5000 yıllarından beri kullanıldığı anlaşılmıştır [5,17-18].

Altın Latince “aurum” kelimesinin ilk iki harfi olan Au ile gösterilir. Bir kütle halindeyken parlak-sarı renkli bir metal olup parçalandığında siyah, yakut veya mor renkli olabilir. Altın, kararmadığı, parlaklığını bütün sıcaklıklarda muhafaza ettiğinden dolayı kimyagerler tarafından “asil” bir metal olarak nitelendirilir [22-23].

Altın, parlak sarı rengi ve ışıltısıyla göz alan çok ağır bir metaldir. Üstelik kolay tepkimeye girmeyen çok kararlı bir element olduğu için havadan ve sudan etkilenmez. Bu yüzde hiçbir zaman paslanmaz, kararmaz ve donuklaşmaz. Bir başka özelliği de saf haldeyken çok yumuşak olmasıdır; bu nedenle kolayca dövülerek biçimlendirilebilir [21,23].

3.2. Üretimi

Amalgam Tekniği

9. Yüzyılda geliştirilen amalgam tekniği ile altın üretiminde altın içeren cevher ve taşlar öğütüldükten sonra bol suyla çamur haline getirilir. Sulu çamur, üzerine cıva sürülen 0,8- 1 cm kalınlığında 1x2 m bakır levhalar üzerinden su akımı ile sürüklenir. Çamurun içerdiği altın, cıva üzerinde amalgam halinde tutulurken, diğer maddeler

suyla sürüklenir. Belirli aralıklarla levhalar üzerindeki amalgam kazınarak alınır. Yeniden cıva sürülen levhalar tekrar aynı şekilde yeni çamurdan altını tutmak için kullanılırken, kazınarak alınan amalgam silindirik buharlaştırıcı - yoğunlaştırıcı özel döner kaplarda 600°C cıva ile buharlaştırılıp tekrar yoğunlaştırılır (yani damıtılır), dipte kalan altın özel eritme potalarında eritilir. Cıva ise tekrar üretim sisteminde kullanılır. Damıtma ve amalgam sırasında kaçaklarla çevreyi cıva ile kirletme riski çok yüksek olan bu teknik asıl üretimde terk edilmiş olup, ancak küçük tesislerde ve yıkama- çalkalama ile üretim yapan tesislere ek olarak kullanılmaktadır [20].

Siyanür Tekniği

Dünyada bugün en yaygın kullanılan altın üretimi tekniği siyanürlü tekniktir. Zira diğer tekniklerden cevherin içerdiği altının en çok % 75 i kazanılabilir. Diğer tekniklerde Mikrometre ve daha küçük çaplı altın, çöktürülmeden koloidal halde çamurla sürüklenir. Bu teknik 1890 sonrası G. Afrika'da geliştirilmiş ve altın üretiminde devrim niteliğinde olmuştur.

Siyanürle altın üretim tekniğinin temeli öğütülerek toz haline getirilen altın cevherlerinin önce % 0,02' lik kalsiyum oksit çözeltisiyle bazık hale getirildikten sonra kütlece % 0,03-0,0001 arası olacak şekilde sodyum siyanür çözeltisiyle karıştırılarak altının siyanür kompleksi halinde çözülmesi, daha sonra da çamurdan ayrılan altın çözeltisine metalik çinko eklenerek siyanürün çinko kompleksi halinde tutulurken, altının metalik halde çöktürülerek ayrılmasına dayanır. Çöktürülerek ayrılan altın 800°C da kavrularak yanındaki kirlilik yapan metaller oksitlenir. 1100°C biraz boraks ve silikat ilavesi ile eritilen altının içerdiği kurşun, çinko, demir gibi diğer metal oksitleri ve silikatlar cüruf halinde üste çıkar ve erimiş altın külçeler halinde döküldüğünde metalik altından diğer bileşenler kolayca üstten ayrılır.

Siyanür çözeltisine metalik çinko yanında kolay çözünen kurşun nitrat veya kurşun asetat ilavesi altının çöküşünü daha kolaylaştırır. Özel pres filtreden süzülerek altın ayrıldıktan sonra kalan, çinko siyanür ve kurşun içeren sodyum siyanür çözeltisine sülfat veya seyreltik sülfürik asit eklenerek çinko ve kurşun sülfatları halinde çöktürülür. Süzülen ve başlıca artan sodyum siyanür içeren çözelti tekrar üretim işlemi için siyanürleme tankına gönderilir.

Bu güne kadar geçen süre içerisinde daha az siyanür kullanmak amacıyla cevheri kuru olarak mekanik kırıp, altın içermediği kesin olan taş ve mineralleri ayıkladıktan sonra yaş öğütülen sulu çamurdan çalkalama ile kolayca dipte toplanabilecek iri taneli altını ayırdıktan sonra siyanürlemek, amalgam tekniğini ve siyanür tekniğini birlikte kullanmak, çinko kurşun tekniği ile çöktürülen altını elektrolizle saflaştırmak gibi bir çok kombine teknikler de geliştirilmiştir. Yine altının sülfür bileşiği şeklinde bulunması halinde önce flotasyon işlemiyle zenginleştirdikten sonra siyanür tekniğiyle üretmek gibi özel teknikler kullanılsa da cevherin içerdiği tüm altını kayıpsız kazanmak için halen siyanür tekniğinden daha iyi bir teknik geliştirilememiştir [20].

3.3. Kullanıldığı Yerler

Altını tabii halde bulan ilk insanlar, yumuşaklığından (2,5) dolayı onu kolay bir şekilde işleyerek değerlendirmişlerdir. Kolay işlenebilme özelliğinden dolayı bugün de kuyumculukta yaygın olarak kullanılmaktadır. Dövülebilen, çekilebilen ve oldukça yumuşak bir metal olan altın 0,00013 cm kalınlığına kadar inceltilebilmektedir.

Altının sertliğini ve dayanıklılığını arttırmak için içerisine bakır karıştırılmaktadır. % 100 saf altın 24 ayar olarak kabul edilir. 18 ayar altın ise % 75 altın içeren karışım anlamına gelmektedir. 18 ayar altın alaşımları içerisine katılan gümüş ve bakır miktarlarına göre değişik renkler alır. % 25 gümüş yeşil altını, % 12,5 gümüş ve % 12,5 bakır sarı altını, % 0,6 gümüş ve % 19 bakır pembe altını, % 25 bakır kırmızı altını oluşturmaktadır. 14 ayar altın ise 14/24 yani % 60 altın ihtiva eder. Beyaz altın alaşımı da, Cu, Zn, Ni ve Pd karışımıdır. Dünyada üretilen altının çoğu külçe, çubuk ya da altın para biçiminde bankalarda, kişi veya özel kuruluşlarda toplanarak uluslar arası mali işlemlerde kullanılmaktadır. Geri kalan kısmı ise, kuyumculuk ve süs eşyası, elektronik ve bilgisayar endüstrisi, kimya ve ilaç endüstrisinde tüketilmektedir. Sanayide altın, altın- gümüş ve altın-paladyum alaşımları elektrik anahtar kontaklarında, elektronik devrelerde, telefon santrallerinde ve uzay araçlarında kullanılır. Altın - bakır ve altın - gümüş - bakır - çinko - kadmiyum alaşımlarından lehim işlerinde faydalanılır. Dışçılıkta kullanılan altın - bakır -

gümüş alaşımlarından yavaş yavaş vazgeçilmekte ve onun yerine daha ekonomik olduğu için altın oranı % 15 in altında olan, altın - gümüş - bakır - platin - paladyum - iridyum alaşımları kullanılmaktadır. Altın, elektrik ve ısı iletkenliği, sıcakta yükseltgenmemesi, kimyasal aşınmalara karşı dayanımı gibi özellikleri nedeni ile aranan bir metaldir. Saf altın düşük sertliği, dövülebilirliği gibi mekanik özellikleri nedeni ile laboratuvar araç ve gereçleri yapımında da kullanılır. Daha iyi mekanik özelliklerin gerekli olduğu durumlarda altın, diğer metaller ile alaşım yapılarak kullanılır. Altının alaşım yaptığı metaller şunlardır; gümüş, bakır, nikel, çinko, platin, paladyum ve iridyum. Bu alaşımlara ısıl işlemler ile istenilen özellikler kazandırılabilir [8,21-22].

3.4. Altının Geri Kazanılmasında Yapılmış Literatür Çalışmaları

Şelat oluşturan reçineler değişik metal iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu konuda yapılmış bazı çalışmalar kısa bir şekilde özetlenmiştir.

Bagheri ve diğerleri [24] tarafından yapılmış bir çalışmada pentathia-15-crown-5 (PT15C5) ile modifiye edilmiş oktadesil silika membranlar kullanılarak sorpsiyon yapılmış ve altının katı-faz ekstraksiyonu ile geri kazanımı çalışılmıştır. Bu çalışma sonucunda altının başarılı bir şekilde geri kazanımı sağlanmıştır.

Şentürk ve diğerleri [25] tarafından yapılmış bir çalışmada Amberlit XAD-2000 reçinesi üzerine altının adsorpsiyonu çalışılmış, ortama ilave edilen iyonların (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ve Zn^{2+}) ve kullanılan farklı geri kazanım çözeltilerinin (KSCN , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KCN , HNO_3) geri kazanıma etkisi incelenmiştir. En fazla geri kazanımı asetonunda 1 M HNO_3 çözeltisinin (% 100 e yakın) sağladığı gözlenmiştir.

Zang ve diğerleri [26] tarafından yapılmış olan bir çalışmada amidotiyöre-silika jel ve 0,1-6 M HNO_3 veya HCl kullanılarak gümüş, altın ve paladyum metallerinin birbirinden ayrılması alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenmiş ve

uygun asidik ortam ve akış hızında bu metallerin birbirinden ayrılabilceği gözlenmiştir.

Roy ve Basu [5,27] tarafından yapılmış bir çalışmada Amberlit IRC-50 zayıf asidik iyon değiştirme reçinesi tiyosemikarbazid ile modifiye edilmiş ve bu reçine ile çözeltilerden Au^{3+} ve Ag^+ gibi soy metal iyonlarının kazanılması çalışılmıştır. Adsorpsiyon kapasiteleri Au^{3+} için 0,48 meq/g, Ag^+ için 0,49 meq/g, Cu^{2+} için 0,17 meq/g, Pd^{2+} için 0,22 meq/g ve Fe^{2+} için 0 meq/g olarak bulunmuştur. Uygun pH' nın 3-5 arasında olduğu sonucuna varılmıştır.

Grosse ve diğerleri [28] tarafından yapılmış bir çalışmada Amberlit IRA-400 ve Purolite A-500 kuvvetli bazik reçineleri kullanılarak altının adsorpsiyonu yapılmış ve bu reçineler daha sonra AV-17-10P polimeriktrimetilamonyum ile fonksiyonelleştirilerek altının geri kazanımı sağlanmıştır. Çalışma sonucunda ise Amberlit IRA-400 reçinesi ile altının % 76 sının, Purolite A-500C reçinesi ile altının % 99 unun, AV-17-10P polimeriktrimetilamonyum ile fonksiyonelleştirildikten sonra ise pH=6 değerinde altının % 94 ünün geri kazanıldığı gözlenmiştir.

Atia [29] tarafından yapılmış bir çalışmada değişik mol oranlarında bistiyoüre ve formaldehitin polimerleştirilmesi ile elde edilen değişik şelat oluşturuçu reçineler hazırlanmış ve bu reçinelerle sulu çözeltiden Ag^+ ve Au^{3+} adsorpsiyonu incelenmiştir. 2:1 bistiyoüre/formaldehit oranında maksimum adsorpsiyon kapasitesi görülmüştür. Bu reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 8,25 mmol Ag^+ /g ve 3,63 mmol Au^{3+} /g hesaplanmıştır.

Navarro ve diğerleri [5,30] tarafından yapılmış bir çalışmada aktif karbon üzerine tiyosülfat amonyak çözeltisinden Au^{3+} iyonlarının adsorpsiyonu sağlanmış ve sıcaklığın adsorpsiyona etkisi incelenmiştir. Sonuç olarak sıcaklık arttıkça Au^{3+} iyonlarının adsorpsiyonunun arttığı gözlenmiştir. Çift iyon ile yapılan bu çalışmada Zn^{2+} iyonu yokken Au^{3+} iyonu adsorpsiyonu % 54 iken, Zn^{2+} iyonu varlığında % 48,7 olarak bulunmuştur. Ayrıca adsorpsiyon için optimum pH değeri 9,5 olarak belirlenmiştir.

Dorota Jermakowicz-Bartkowiak [31] tarafından yapılmış bir çalışmada Poli(vinilbenzin klorür) ile daimin(A2) ve guanidinden(B2) hazırlanmış kopolimerlerle amin türü şelat reçineler elde edilmiş ve bu reçinelerle KCN çözeltilerinden Au^{3+} ve Pt^{4+} adsorpsiyonu çalışılmıştır. 100 mg Au^{3+}/g ve 105 mg Pt^{4+}/g adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. Çalışma için en uygun pH değeri 9,6 olarak belirlenmiştir.

Orlando ve diğerleri [32] tarafından yapılmış bir çalışmada üre, melamin, tiyoüre, dimetilamin, polietilamin, etilendiamin, dietilentriamin, iminodiasetikasit ve glisin micro dalga kullanılarak melas içinde farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler farklı N ve S donor atomlarını içeren nötral şelat oluşturucu reçineler olup, bunlarla cıva adsorpsiyonu incelenmiştir. Cıva adsorplama kapasiteleri tiyoüre kullanıldığında 2,2 meq/g, üre kullanıldığında 1,5 meq/g ve melamin kullanıldığında 0,9 meq/g olarak bulunmuştur.

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOT

4.1. Reçinelerin Hazırlanışı

4.1.1. Tiyöüre-formaldehit (TF) reçinesinin hazırlanışı

Tiyöüre-formaldehit reçinesinin sentezinde başlangıç maddesi olarak tiyöüre ve formaldehit kullanılmıştır. Tiyöüreden 15,2 g (0,2 mol) ve % 37' lik formaldehit çözeltisinden 17,5 mL (0,2 mol CH₂O) alınmıştır. 500 mL' lik bir behere ilk olarak tiyöüre ardından formaldehit çözeltisi konulmuştur. Bu karışım ısıtıcılı manyetik karıştırıcı ile 353 K sıcaklığına kadar ısıtılarak karıştırılmıştır. Çözünmenin tam olarak gerçekleşmesi için reaksiyon kabına yaklaşık NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Çözünme gerçekleştikten sonra kaba HCl çözeltisi ilave edilerek ortamın asidik olması sağlanmıştır. Bazik ortamda hidrosimetilasyon ve asidik ortamda da kondensasyon reaksiyonları sonucunda tiyöüre-formaldehit reçinesi sentezlenmiştir.

Sıcaklık 353 K' in üzerinde tutularak tiyöüre-formaldehit reçinesi elde edilmiştir. Elde edilen reçine süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra 378 K' de bir gün süreyle kurutulmuştur. Öğütölüp tekrar su ile yıkanıp kurutulan reçine deneysel çalışmalarda kullanılmıştır [14-18].

4.1.2. Üre-formaldehit (UF) reçinesinin hazırlanışı

Üre-formaldehit reçinesi de tiyöüre-formaldehit reçinesine benzer şekilde amin-formaldehit reaksiyonlarına göre sentezlenmiştir. Reçine hazırlanması aşamasında, üreden 12,0 g (0,2 mol) ve % 37' lik formaldehit çözeltisinden 17,5 mL (0,2 mol CH₂O) alınmıştır. 500 mL' lik bir behere ilk olarak üre ardından formaldehit çözeltisi ilave edilmiştir. Tiyöüre-formaldehit reçinesinde olduğu gibi önce bazik ortamda

çözünme sağlanmış ve daha sonra çözelti asidik yapılarak üre-formaldehit reçinesinin kondensasyonu sağlanmıştır.

Elde edilen reçine süzölmüş ve destile su ile yıkandıktan sonra 378 K' de bir gün süreyle kurutulmuştur. Öğütölüp tekrar su ile yıkanmış ve tekrar kurutulduktan sonra deneysel çalışmalarda bu reçine kullanılmıştır [14-18].

4.2. Elementel Analiz

Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinde elementel analiz Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında LECO CHNS 932 cihazıyla yaptırılmış ve C, N, S ve H bileşimleri bulunmuştur.

4.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları

4.3.1. Başlangıç pH' sının etkisi

Çözeltilerden altın (III) iyonunun kazanılmasında, çözeltilerin başlangıç pH' sının altın adsorpsiyonuna etkisinin incelendiği deneysel çalışmalarda 1 g tiyöüre-formaldehit ve 1 g üre-formaldehit reçinesi 100' er ppm' lik Au^{3+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} içeren çözelti ile 3, 1 ve 0,5 M HCl konsantrasyonlarında ve pH=1-6 aralığında çalışmalar yapılmıştır. Çözeltilerin pH' sı NaOH veya HCl ile ayarlanmış ve her bir pH değeri için 0, 2, 5, 10, 15 ve 20' nci dakikalarda numune alınıp, atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak Au^{3+} analiz edilmiştir. Çözeltideki konsantrasyonlardan adsorplanan Au^{3+} miktarları hesaplanmıştır.

4.3.2. Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesi

Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinin Au^{3+} kapasitesini belirlemek için yapılan deneysel çalışmalarda farklı konsantrasyonlardaki 100 mL Au^{3+} , Zn^{2+} ve Cu^{2+} içeren karışım çözeltisi ve 0,1 g reçine ile çalışılmıştır. Sabit karıştırma hızında 20' nci dakikalarda numune alınarak Au^{3+} konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır.

4.4. Kolon Çalışmaları

Üre-formaldehit ve tiyöüre-formaldehit reçinelerinden 1' er gram alınmış ve 0,8 cm iç çapa 10 cm yüksekliğe sahip bir kolon içine yerleştirilerek peristaltik pompa ile düzenli akış sağlanarak kolon çalışmaları yapılmıştır. Kolon çalışmalarında önce adsorpsiyon daha sonrada 0,5 M tiyöüre + 0,5 M HCl çözeltisi karışımı ile geri kazanım yapılmıştır.

4.4.1. Adsorpsiyon

100' er mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} metal iyonları içeren 250 mL' lik bir çözelti ile 1 g tiyöüre-formaldehit ve daha sonrada üre-formaldehit reçinesi bulunduran kolon ve peristaltik pompa düzeneği adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her 10 mL' lik çözelti numuneleri ayrı ayrı kaplara konularak metal tayinleri yapılmıştır.

4.4.2. Geri kazanım

Adsorpsiyon çalışması sonunda reçine üzerine adsorplanmış metal iyonlarının 0,5 M tiyöüre + 0,5 M HCl çözeltisinin 250 mL' si ile geri kazanım çalışmaları yapılmıştır. Yine kolondan geçen her 10 mL' lik çözeltide metal iyonları analiz edilmiştir.

4.5. Metal İyonlarının Analizi

Çözeltilerden adsorpsiyon ve/veya geri kazanımdan önce veya sonrasında Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının analizi AA-6701F model Shimadzu marka alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Reçineler tarafından adsorplanan metal iyonları çözelti konsantrasyonlarından hesaplanarak bulunmuştur.

BÖLÜM 5. DENEYSEL BULGULAR

5.1. Elementel Analiz

Tiyüüre-formaldehit (TF) ve üre-formaldehit (UF) reçinelerinde, Tübitak Ankara Test ve Analiz Laboratuvarında yaptırılan elementel analizin sonuçları Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Tiyüüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçinelerinin elementel analizi

Reçine	%C	%H	%N	%S	%O Fark
	Deneysel				
Üre-formaldehit (UF)	30,34	5,902	32,35	-	31,4
Tiyüüre-formaldehit (TF)	26,77	4,158	28,69	33,26	7,122
	Teorik				
-NH-CO-NH-CH ₂ - (UF)	33,33	5,56	38,8	-	22,22
-NH-CO-NH-CH ₂ -O-CH ₂ - (UF)	35,29	5,88	27,45	-	31,37
-NH-CS-NH-CH ₂ - (TF)	27,27	4,54	31,82	36,36	-
-NH-CS-NH-CH ₂ -O-CH ₂ - (TF)	30,51	5,08	23,73	27,12	13,55

Yapılan elementel analizlere göre üre-formaldehit, tiyüüre-formaldehit reçinelerinin beklenildiği gibi polimerleştiği, özellikle tiyüüre-formaldehit reçinesinde kükürt atomlarının kaydedilmesi açısından önemlidir. Diğer bir önemli husus da hazırlanan reçinelerde ara ürün yapısı olan -CH₂-O-CH₂- yapısının kaldığı söylenebilir. Bu yapının yüzeyden daha çok reçine partiküllerinin iç kısmında kalacağı düşünülmüş ve adsorpsiyon için yüzeydeki bileşimin önemli olduğu dikkate alınmıştır.

5.2. Kesikli Metot ile Adsorpsiyon Çalışmaları

5.2.1. Başlangıç pH' sının etkisi

Başlangıç pH' sının tiyoüre-formaldehit reçinesi ve üre-formaldehit reçinesi ile Au³⁺ adsorpsiyonuna etkisi deneysel olarak incelenmiştir.

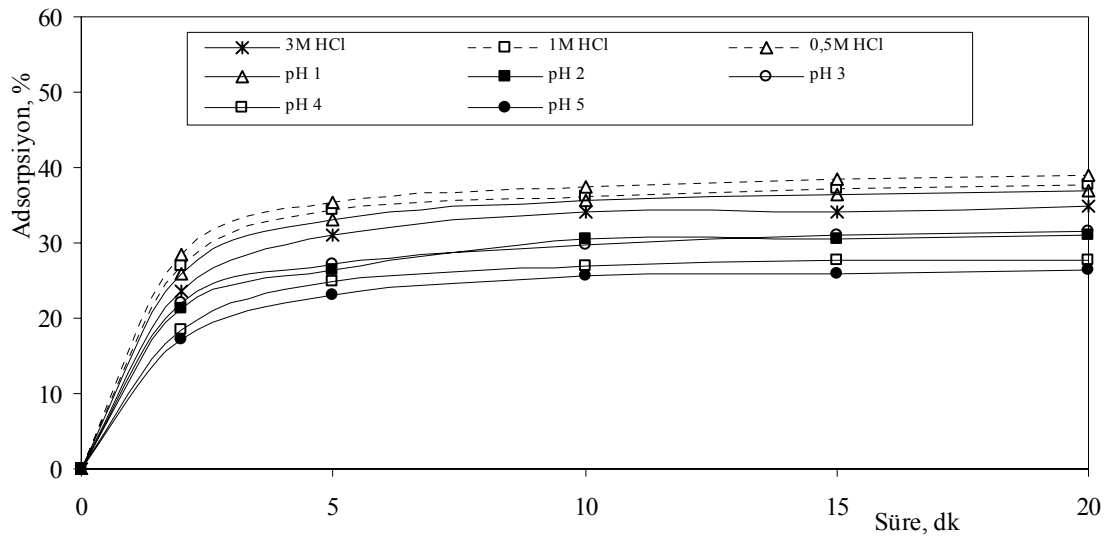
5.2.1.1. Tiyoüre-formaldehit reçinesi ile Au³⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi

Başlangıç pH' sı veya asitliğin adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışmalarda elde edilen % adsorpsiyon sonuçları TF ve UF reçineleri için sırasıyla Tablo 5.2 ve Tablo 5.3' te verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar gene TF ve UF reçineleri için sırasıyla Şekil 5.1 ve Şekil 5.2' de gösterilen grafikte daha açık bir şekilde gösterilmiştir.

Tablo 5.2. Au³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (0,1 g tiyoüre-formaldehit reçinesi, 100 mL 100 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

Asitlik	0dk	2dk	5dk	10dk	15dk	20dk
	% Au ³⁺ adsorpsiyonu					
3M HCl	0	23,50	30,90	34,00	34,00	34,80
1M HCl	0	27,00	34,40	36,20	37,10	37,70
0,5M HCl	0	28,40	35,30	37,50	38,40	38,90
pH 1	0	25,90	33,00	35,70	36,30	36,80
pH 2	0	21,40	26,50	30,50	30,50	31,10
pH 3	0	22,00	27,10	29,80	30,90	31,50
pH 4	0	18,50	24,90	27,00	27,80	27,80
pH 5	0	17,30	23,20	25,70	26,00	26,30

Tiyoüre-formaldehit reçinesi ile yapılan çalışmada, 0,5 M HCl konsantrasyonunda (pH=0,3) en yüksek adsorpsiyon değerleri elde edildiğinden, optimum pH değeri olarak 0,5 M HCl konsantrasyonu seçilmiş ve sonraki çalışmalarda çözeltinin asitliği 0,5 M HCl konsantrasyonuna ayarlandıktan sonra çalışmalar yapılmıştır.



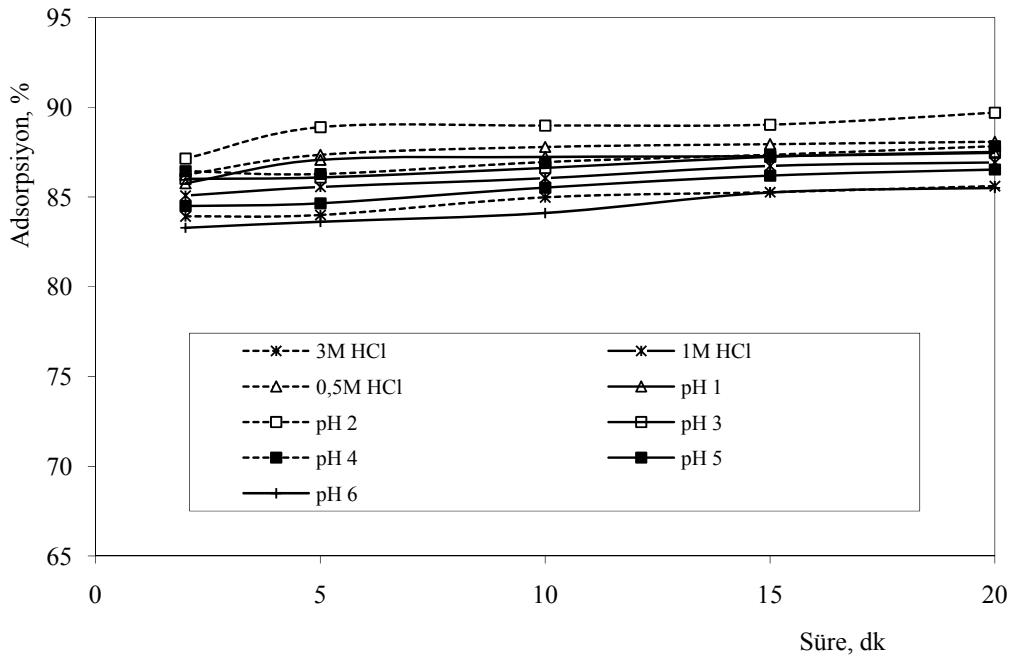
Şekil 5.1. Au³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (0,1 g tiyoüre-formaldehit reçenesi, 100 mL 100 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

5.2.1.2. Üre-formaldehit reçenesi ile Au³⁺ adsorpsiyonuna pH etkisi

Tablo 5.3. Au³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (1 g üre-formaldehit reçenesi, 100 mL 100 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

Asitlik	0.dk	2.dk	5.dk	10.dk	15.dk	20.dk
3MHCl	0	83,92	84,00	84,98	85,27	85,61
1MHCl	0	85,08	85,56	86,05	86,73	86,92
0,5MHCl	0	86,24	87,35	87,79	87,94	88,08
pH 1	0	85,76	87,07	87,23	87,28	87,46
pH 2	0	87,14	88,89	88,98	89,03	89,70
pH 3	0	86,01	86,09	86,62	87,24	87,51
pH 4	0	86,44	86,28	86,95	87,35	87,83
pH 5	0	84,50	84,65	85,52	86,19	86,53
pH 6	0	83,29	83,62	84,11	85,25	85,50

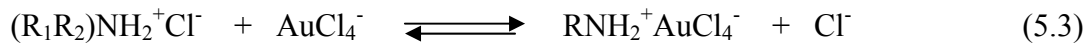
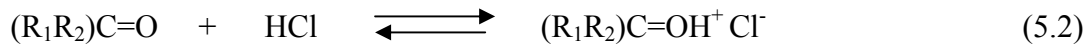
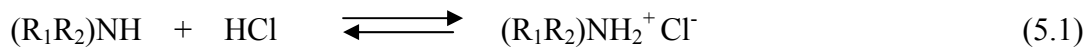
Üre-formaldehit reçenesi ile yapılan çalışmalarda en uygun başlangıç pH' sı 2 olarak tespit edilmiş ve sonraki çalışmalarda çözeltinin pH' sı başlangıçta 2 olarak ayarlanmıştır.



Şekil 5.2. Au³⁺ adsorpsiyonuna asitliğin etkisi (1 g üre-formaldehit reçinesi, 100 mL 100 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

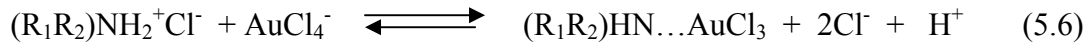
Altın iyonunun TF ve UF reçineleri üzerine adsorpsiyonu; iyon etkileşimi (denklem 5.1-4) veya şelat oluşumu (denklem 5.5-6) mekanizmalarından birisi veya her ikisi ile birlikte olabilmektedir.

İyon etkileşimi :



Şelat oluşumu :





TF reçinesi kullanıldığında en yüksek adsorpsiyon değerleri 0,5 M HCl (pH=0,3) konsantrasyonunda ve UF kullanıldığında pH=2' de elde edilmiştir. Aslında değişik asitlik ve pH değerlerinde adsorpsiyon değerleri birbirlerine çok yakındır. Diğer taraftan TF reçinelerinde UF reçinelerine göre daha yüksek adsorpsiyon değerleri bulunmuştur. TF reçinesinde bulunan kükürt atomlarının sert-yumuşak asit-baz prensibine göre şelat oluşumuna daha farklı katkı sağladığı söylenebilir [33].

5.2.2. Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi

UF ve TF reçinelerinin adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir izotermi kullanılarak incelenmiştir. Langmuir izotermi, katı yüzeyinden uzaklaşıldığında moleküller arası (katı, sıvı veya gaz) etkileşim kuvvetleri zayıfladığından adsorplanan tabakanın bir molekül kalınlığında olduğu temeline dayanır. Langmuir izotermi değişik denklemlerle ifade edilebilmektedir (5.7-9), [7,34-35].

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L C_e} + \frac{a_L}{K_L} \quad (5.7)$$

Bu eşitlikte, genellikle verilerin değerlendirilmesinde lineerleştirme şekliyle kullanılır.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L} + \frac{a_L \cdot C_e}{K_L} \quad (5.8)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (5.9)$$

Burada; C_e = Denge halinde çözelti konsantrasyonu (mg/L)

q_e = Gram adsorbant başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

K_L ve a_L = Adsorpsiyon sabitleridir.

$Q_{max} = K_L / a_L$ = Maksimum adsorpsiyon kapasitesidir ve denklem (5.8)' e göre C_e / q_e ' ye karşı C_e grafiğinin eğiminin tersinden ($Q_{max} = 1 / \alpha = K_L / a_L$) hesaplanabilir [34-35].

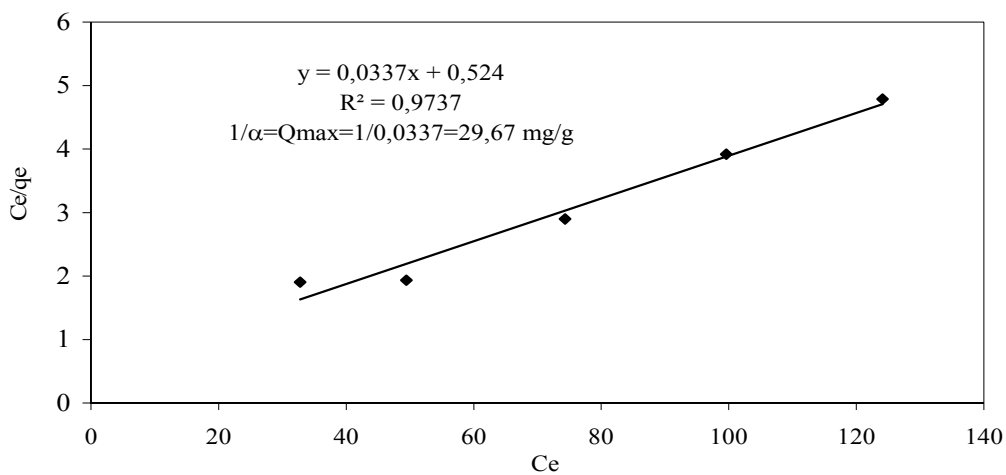
Yapılan çalışmalarda Langmuir izotermi kullanılarak TF ve UF reçinelerinin Au^{3+} adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır [7].

5.2.2.1. TF reçinesinin Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesi

0,1 g tiyöüre-formaldehit reçinesi ile Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının 50, 75, 100, 125 ve 150 mg/L' lik konsantrasyonlarını içeren 100 mL' lik çözeltilerin her birinin 20 dakika boyunca kesikli adsorpsiyon metodu ile Au^{3+} adsorpsiyon kapasiteleri çalışılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.4 ve Şekil 5.3' te gösterilmiştir.

Tablo 5.4. TF reçinesinin Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g tiyöüre-formaldehit reçinesi 50, 75, 100, 125, 150 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren 100 mL çözelti, 0,5 M HCl)

	C_o mg/L	C_e mg/L	q_e mg/g	C_e/q_e	C_e	Q_{max}
Au^{3+}	50	32,78	17,22	1,903	32,78	29,67 mg/g
	75	49,42	25,58	1,932	49,42	
	100	74,35	25,65	2,899	74,35	
	125	99,59	25,41	3,919	99,59	
	150	124,09	25,91	4,789	124,09	



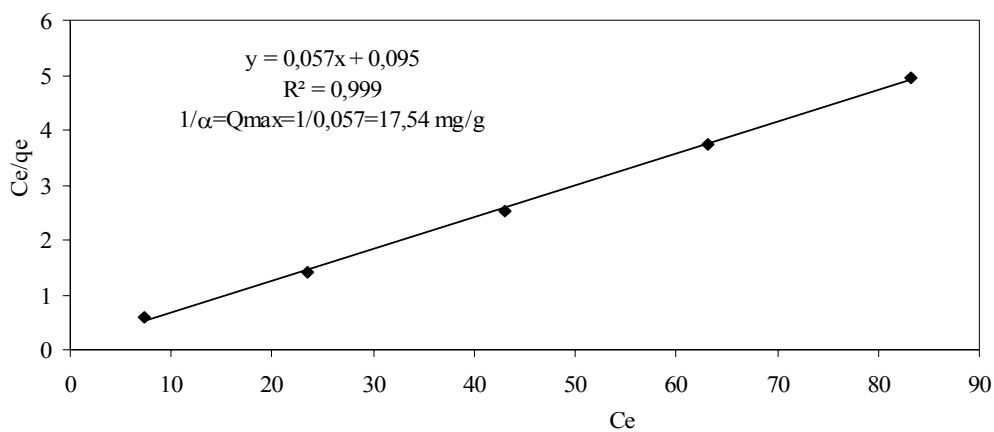
Şekil 5.3. TF reçinesinin Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g tiyöüre formaldehit reçinesi, 50, 75, 100, 125, 150 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren 100 mL'lik çözelti, 0,5 M HCl)

5.2.2.2. UF reçinesinin Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi

0,1 g üre-formaldehit reçinesi ile Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını 20, 40, 60, 80, 100 mg/L lik konsantrasyonlarda Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ içeren ve pH=2' ye ayarlı 100 mL' lik çözeltilerinin her birinin 20 dakika boyunca kesikli adsorpsiyon metodu ile Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi çalışılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.5 ve Şekil 5.4' te gösterilmiştir.

Tablo 5.5. UF reçinesinin Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g üre-formaldehit reçinesi, 20, 40, 60, 80, 100 mg/L Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ içeren 100 mL' lik pH=2' ye ayarlı çözelti)

	C ₀ mg/L	C _e mg/L	q _e mg/g	C ₀ /q _e	C _e	Q _{max}
Au ³⁺	20	7,35	12,65	0,581	7,35	17,54 mg/g
	40	23,50	16,50	1,424	23,50	
	60	42,95	17,05	2,519	42,95	
	80	63,10	16,90	3,734	63,10	
	100	83,21	16,79	4,956	83,21	



Şekil 5.4. UF reçinesinin Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi (0,1 g üre-formaldehit reçinesi 20, 40, 60, 80, 100 mg/L Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ içeren 100 mL' lik pH=2' ye ayarlı çözelti)

Çözeltilerden TF ve UF reçineleri ile Au³⁺ iyonlarının kazanılmasında reçinelerin Au³⁺ adsorpsiyon kapasiteleri TF için 29,67 mg/g ve UF için 17,54 mg/g olarak hesaplanmıştır. TF reçinesinde bulunan S atomlarının Au³⁺ adsorpsiyonuna katkı sağladığı gözlenmiştir. Benzer yapıdaki iki reçine arasındaki fark yalnızca S ve O

atomlarıdır. S atomlarının protonlanması daha zayıf olacağından, Au^{3+} adsorpsiyonundaki bu katkı ancak şelat oluşumu mekanizmasıyla olduğu söylenebilir.

5.3. Kolon Çalışmaları

Kolon ile yapılan deneysel çalışmalarda UF ve TF reçinelerinden 1'er gram alınmış ve bu reçineler 0,8 cm iç çapa, 10 cm yüksekliğe sahip bir kolon içine yerleştirilmiştir. Kolon içindeki reçine önce 0,1 M KNO_3 çözeltisi ile ıslatılmış ve daha sonra Au^{3+} , Cu^{3+} ve Zn^{2+} iyonlarının adsorpsiyon ve geri kazanımları incelenmiştir. Peristaltik pompa ile kolonda düzenli bir akış sağlanmıştır.

5.3.1. TF ile yapılan çalışmalar

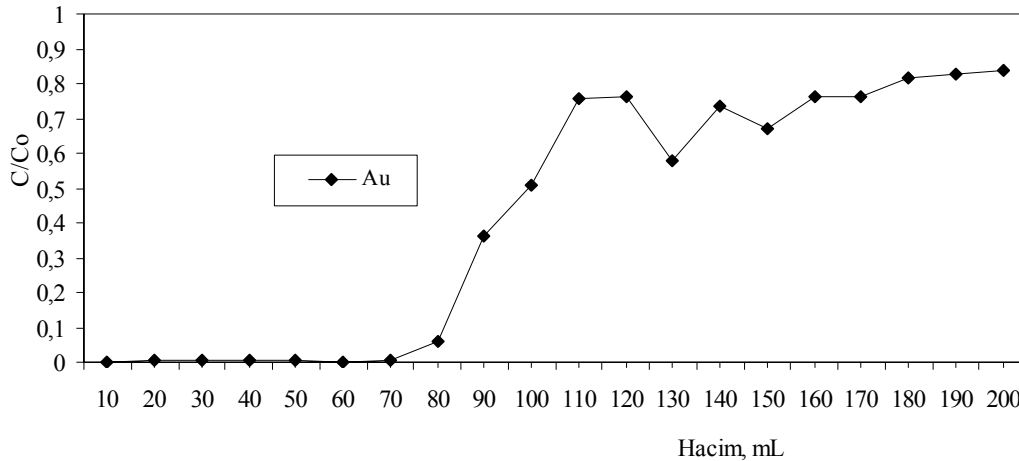
5.3.1.1. Adsorpsiyon

TF ile yapılan kolon adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.6 ve Şekil 5.5' de verilmiştir. Çalışmalarda 200 mg/L konsantrasyona sahip Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren çözelti kullanılmış ve iyonların rekabeti ortamında Au^{3+} adsorpsiyon değerleri kaydedilmiştir.

Tablo 5.6. Au^{3+} kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı) (C_0 : Başlangıç konsantrasyonu, C: Son konsantrasyon)

Hacim, mL	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
C/C_0	0,000	0,004	0,004	0,005	0,004	0,000	0,007	0,059	0,364	0,506
Hacim, mL	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
C/C_0	0,758	0,762	0,578	0,736	0,669	0,761	0,762	0,818	0,825	0,840

Au^{3+} iyonlarının TF reçinesi üzerine kolon adsorpsiyonu incelendiğinde kırılma noktası 70 mL' lik hacimde olduğu gözlenmiştir. 70 mL' ye kadar tüm altın konsantrasyonu TF reçinesi tarafından tutulmaktadır. 200 mg/L Au^{3+} konsantrasyonunun azaldığı ve arttığı durumlarda kırılma noktası da reçinenin kapasitesine göre artıp azalabilecektir.



Şekil 5.5. Au³⁺ kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 250 mL çözelti, 298 K, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı) (C₀: Başlangıç konsantrasyonu, C: Son konsantrasyon)

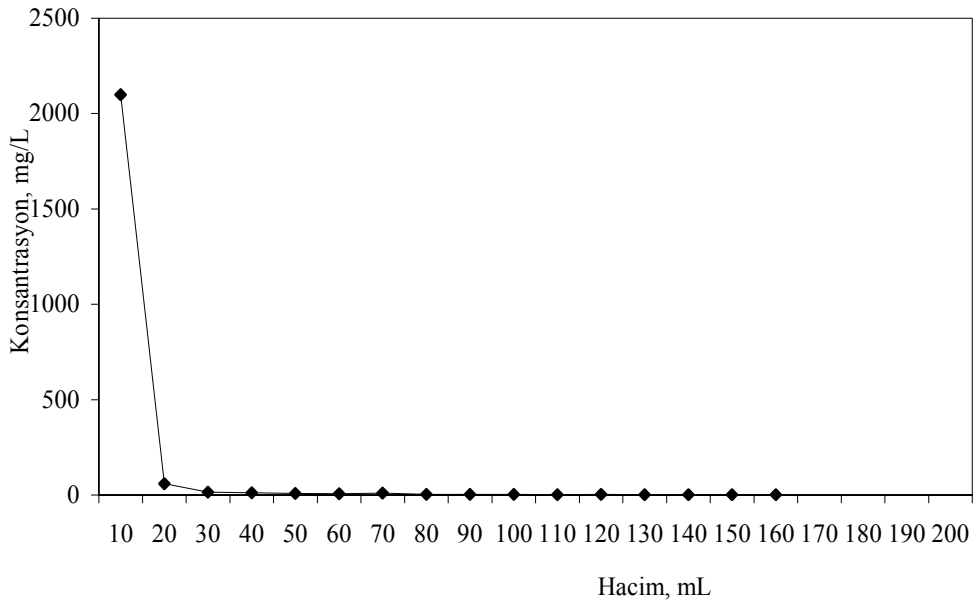
5.3.1.2. Geri kazanım

TF ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu ele geçen Au³⁺ adsorplanmış reçineden 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisinin 200 mL hacminin akış hızı 1 mL/dk olacak şekilde geçirilmesiyle geri kazanım çalışması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 5.7 ve Şekil 5.6' da verilmiştir.

Tablo 5.7. Au³⁺ iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Au ³⁺ , mg/L	2100	59,34	15,3	11,63	8	6,7	9,61	4,0	3,2	3,7
Hacim, mL	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
Au ³⁺ , mg/L	2,43	2,75	1,89	2,01	2,45	1,85				

Au³⁺ iyonlarının TF reçinesinden geri kazanımı incelendiğinde ilk 10 mL' lik kısımda 2100 mg/L Au³⁺ konsantrasyonu elde edilmiştir. Adsorpsiyon öncesi 200 mg/L ile adsorpsiyona başlandığı düşünülürse, 2100 mg/L Au³⁺ konsantrasyonunun elde edilmesi Au³⁺ iyonlarının aynı zamanda zenginleştirilebileceğini de göstermektedir.



Şekil 5.6. Au³⁺ iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

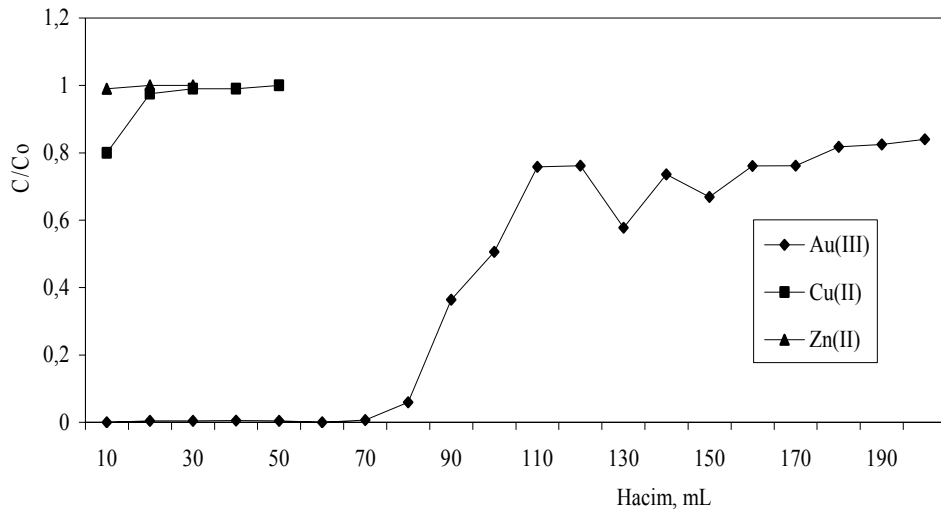
5.3.1.3. Seçimli kolon çalışmaları

Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının birlikte olduğu çözelti, TF reçinesi ile önce adsorpsiyon ve ardından da geri kazanım yapıldığında Au³⁺ iyonları 200 mg/L' den 2100 mg/L' ye zenginleşirken, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonları ise 200 mg/L' den sırasıyla yaklaşık 30 ve 0,9 mg/L' ye seyreltik hale gelmektedir. TF reçinesinin Au³⁺ iyonlarına afinitesi çok daha fazladır. AuCl₄⁻ anyonu iyonik etkileşim ve şelat oluşumu ile TF reçinesine daha çok bağlanırken Cu(H₂O)₄²⁺ ve Zn(H₂O)₄²⁺ daha az bağlanmaktadır.

TF reçinesi kullanılarak Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ metal iyonlarını içeren aynı çözülden kolon adsorpsiyonu ve geri kazanımı çalışılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.8, Tablo 5.9 ve Şekil 5.7, Şekil 5.8' de verilmiştir.

Tablo 5.8. Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı) (C_0 : Başlangıç konsantrasyonu, C: Son konsantrasyon)

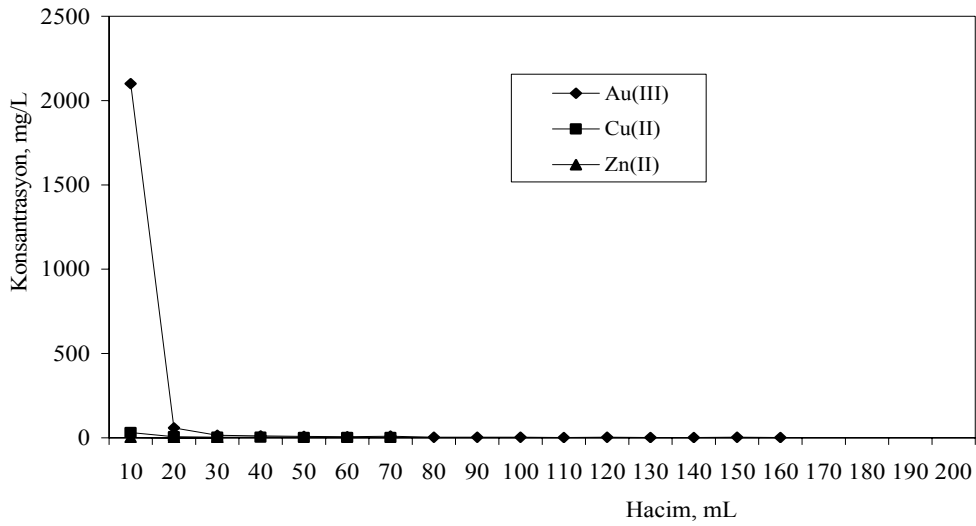
Hacim, mL	Adsorpsiyon, C/Co		
	Au^{3+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
10	0,000	0,80	0,99
20	0,004	0,975	1
30	0,004	0,99	1
40	0,005	0,99	
50	0,004	1	
60	0,000		
70	0,007		
80	0,059		
90	0,364		
100	0,506		
110	0,758		
120	0,762		
130	0,578		
140	0,736		
150	0,669		
160	0,761		
170	0,762		
180	0,818		
190	0,825		
200	0,840		



Şekil 5.7. Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı) (C_0 : Başlangıç konsantrasyonu, C: Son konsantrasyon)

Tablo5.9. Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	Konsantrasyon, mg/L		
	Au ³⁺ , mg/L	Cu ²⁺ , mg/L	Zn ²⁺ , mg/L
10	2100	30,24	0,9
20	59,34	6,54	0,2
30	15,30	3,71	0,1
40	11,63	3,01	
50	8,00	2,17	
60	6,70	1,92	
70	9,61	1,00	
80	4,00		
90	3,20		
100	3,70		
110	2,43		
120	2,75		
130	1,89		
140	2,01		
150	2,45		
160	1,85		



Şekil 5.8. Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile seçimli kolon geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

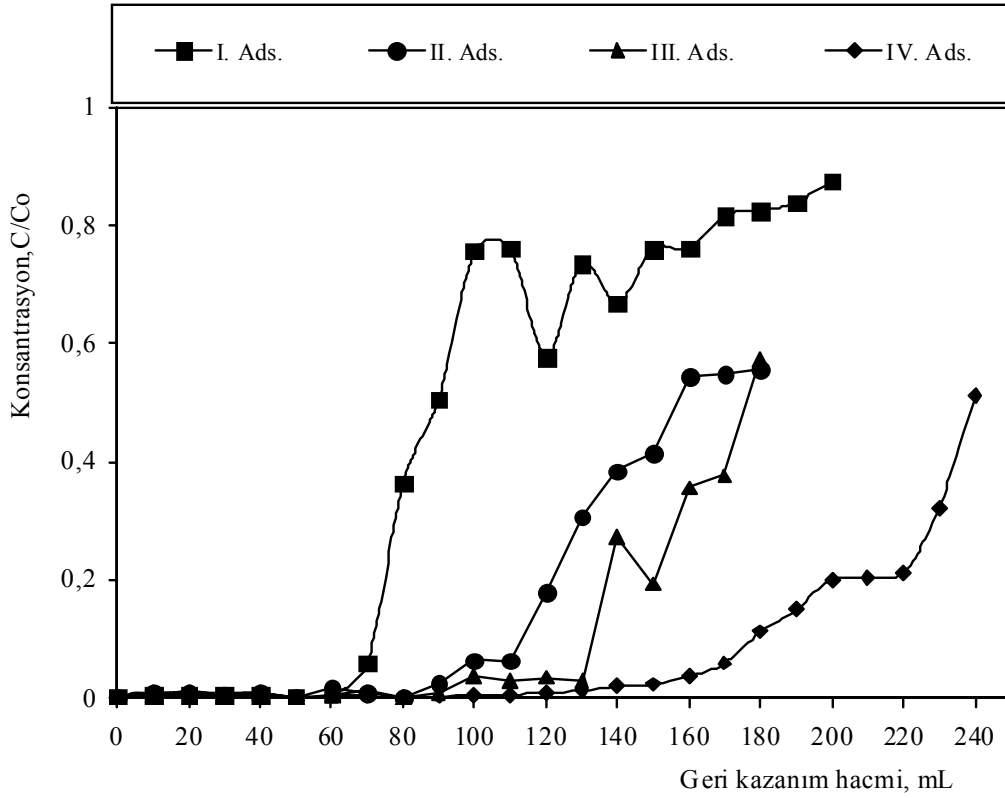
5.3.1.4. Reçine kararlılığı

TF reçinesinin tekrar kullanılmasıyla ard arda dört adsorpsiyon ve dört geri kazanım çalışması yapılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 5.10, Şekil 5.9 ve Şekil 5.10'da verilmiştir.

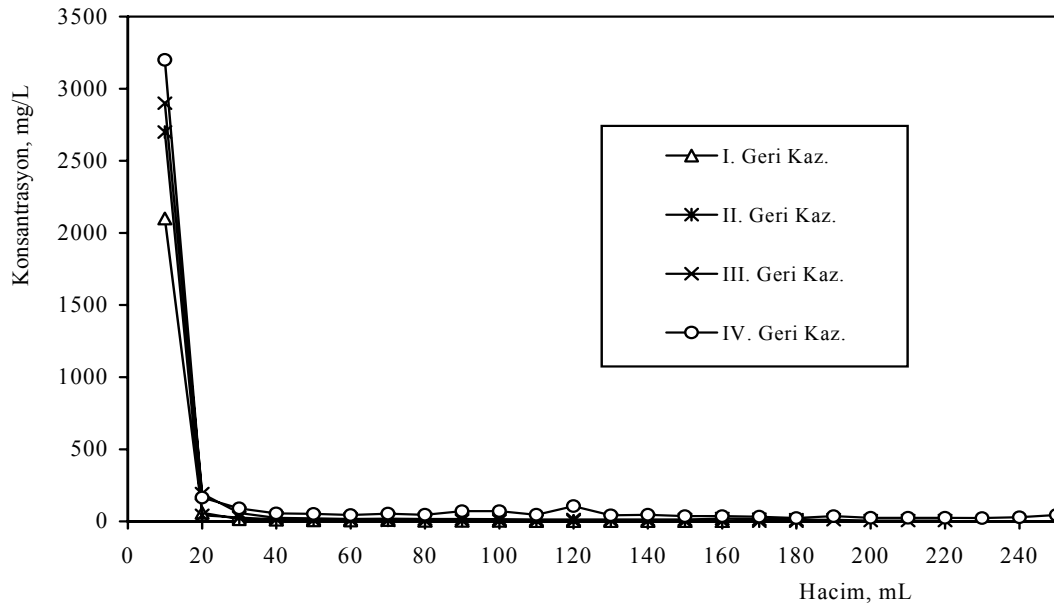
Tablo 5.10. TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au³⁺ adsorpsiyonu ve geri kazanımı (1 g kullanılmış reçine, 200 mg/L Au³⁺ çözeltisi, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim,mL	Adsorpsiyon, C/Co				Konsantrasyon, mg/L			
	I	II	III	IV	I	II	III	IV
10	0,000	0,000	0,000	0,000	2100	2700	2900	3200
20	0,004	0,009	0,006	0,011	59,34	43	192	16590,7
30	0,004	0,008	0,011	0,003	15,3	27,5	57,37	55,77
40	0,005	0,007	0,006	0,005	11,63	13,26	25,00	51,00
50	0,004	0,008	0,007	0,008	8,00	9,00	22,00	44,64
60	0,000	0,000	0,000	0,000	6,70	9,18	17,05	54,50
70	0,007	0,019	0,004	0,003	9,61	8,49	18,47	47,00
80	0,059	0,010	0,011	0,003	4,00	5,00	17,00	71,03
90	0,364	0,000	0,003	0,000	3,20	5,71	16,70	45,24
100	0,506	0,026	0,009	0,002	3,70	4,35	14,55	106,12
110	0,758	0,064	0,038	0,004	2,43	4,74	14,13	41,52
120	0,762	0,060	0,029	0,006	2,75	4,05	13,30	46,11
130	0,578	0,180	0,035	0,010	1,89	5,67	13,95	36,40
140	0,736	0,308	0,029	0,012	2,01	3,69	13,21	36,80
150	0,669	0,385	0,272	0,020	2,45	2,87	13,99	33,40
160	0,761	0,415	0,193	0,023	1,85	2,81	19,03	23,70
170	0,762	0,545	0,357	0,036		2,80	15,57	37,00
180	0,818	0,550	0,377	0,059		2,70	10,95	25,60
190	0,825		0,574	0,113			10,74	24,10
200	0,840			0,150			5,68	24,90
210	0,875			0,201			5,23	22,75
220				0,205			5,91	29,00
230				0,213				44,34
240				0,322				
250				0,514				

TF reçinesi ile yapılan ard arda adsorpsiyonlar ve geri kazanımlar sonucunda reçine verimliliğinin genelde arttığı gözlenmiştir. Bu da ilk kullanımları sırasında reçinenin şartlandırılmasına devam edildiğinde HCl konsantrasyonu ile daha çok aktif alanların oluştuğunu ortaya koymaktadır. Kolon verimliliğinin artırılması amacıyla kolonun daha değişik tekniklerle hazırlanabileceğini de göstermektedir. Örneğin kesikli metotla HCl + tiyoüre çözeltilisinde iyice karıştırılmış bir reçine kolona doldurularak daha uzun süre iyonik çözeltide bekletilebilir.

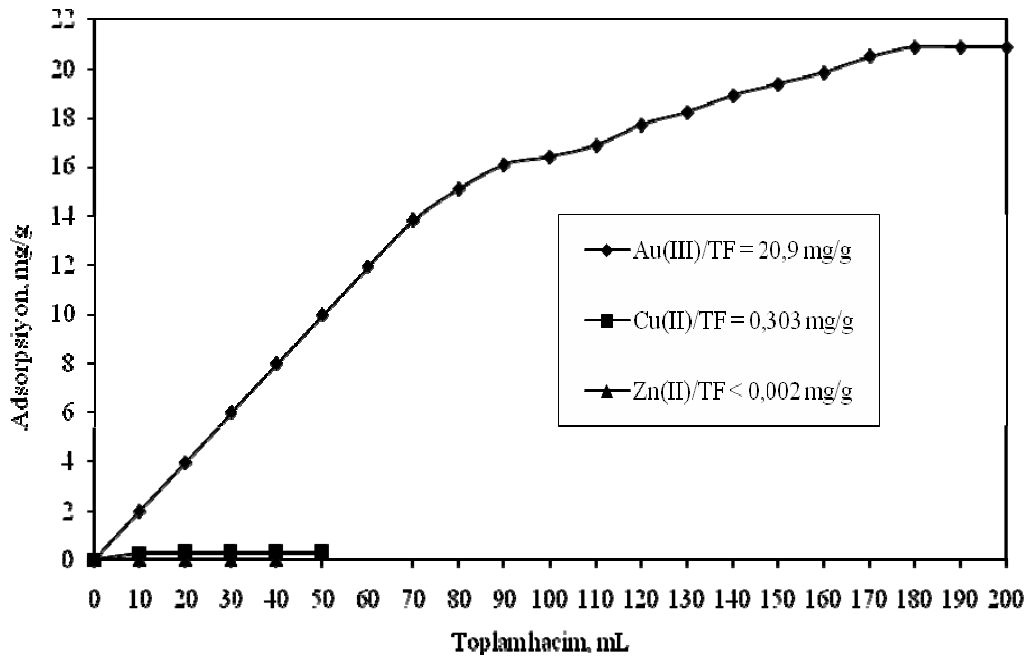


Şekil 5.9. TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au^{3+} adsorpsiyonu (1 g kullanılmış reçine, 200 mg/L Au^{3+} çözeltisi, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı)



Şekil 5.10. TF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au³⁺ geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

5.3.1.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri



Şekil 5.11. Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ iyonlarının TF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon kapasiteleri

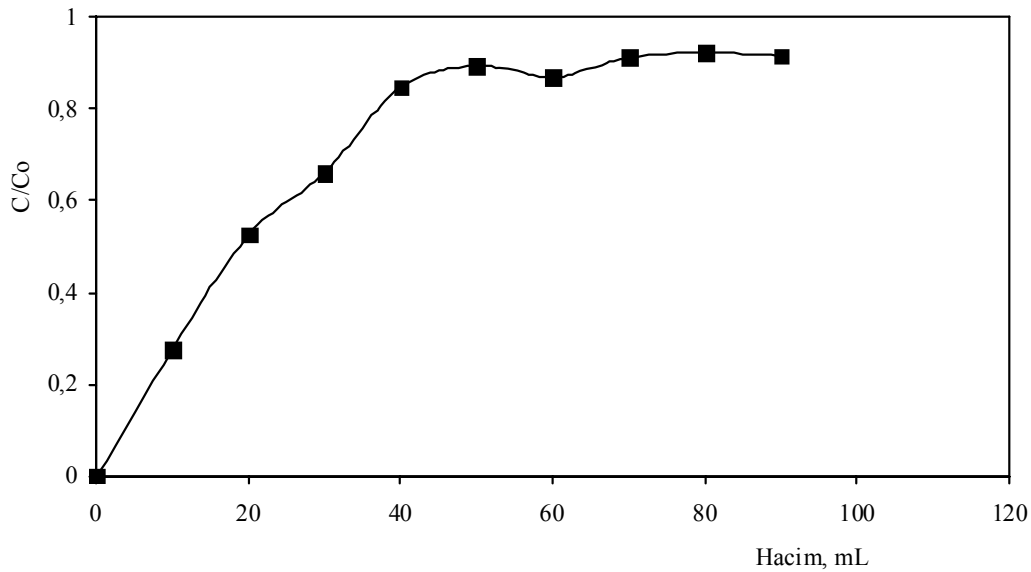
TF reçinesinin Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorpsiyon kapasiteleri aynı çözeltide çalışılmış ve elde edilen deneysel sonuçlar Şekil 5.11’ de verilmiştir. TF reçinesinin kolon adsorpsiyon kapasiteleri 20,9 mg Au^{3+} /g, 0,30 mg Cu^{2+} /g ve 0,002 mg Zn^{2+} /g olarak bulunmuştur. Bütün bu sonuçlar Au^{3+} iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından zenginleştirilerek ayrılabilceğini göstermektedir.

5.3.2. UF ile yapılan çalışmalar

5.3.2.1. Adsorpsiyon

Tablo 5.11. Au^{3+} kolon adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	10	20	30	40	50	60	70	80	90
C/C_0	0,277	0,526	0,661	0,848	0,894	0,870	0,912	0,923	0,915



Şekil 5.12. Au^{3+} kolon adsorpsiyonu (1 g UF reçinesi, 200 mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} 250 mL çözelti, 298 K, pH=2, 1 mL/dk akış hızı)

UF ile yapılan kolon adsorpsiyonu çalışmalarında elde edilen sonuçlar Tablo 5.11 ve Şekil 5.12’ de verilmiştir. Çalışmalarda 200 mg/L konsantrasyona sahip Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} içeren çözelti kullanılmış ve iyonların rekabeti ortamında Au^{3+} adsorpsiyon değerleri kaydedilmiştir.

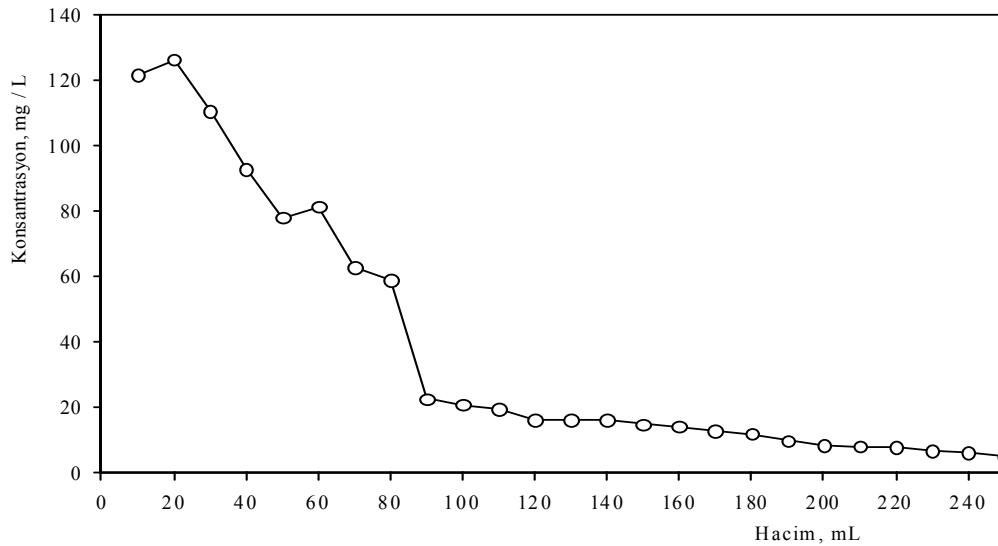
UF reçinesi ile Au^{3+} kolon adsorpsiyon eğrileri incelendiğinde, ilk 10 mL' de bile 200 mg/L Au^{3+} konsantrasyonunun tamamı tutulamamaktadır. TF reçinesine göre daha düşük bir verime sahiptir.

5.3.2.2. Geri kazanım

UF ile yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonucu ele geçen reçineden 0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl çözeltisinin 200 mL hacminin akış hızı 1 mL/dk olacak şekilde geçirilmesiyle yapılan geri kazanım çalışmasının sonuçları Tablo 5.12 ve Şekil 5.13' te verilmiştir.

Tablo 5.12. Au^{3+} iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Au^{3+} , mg/L	121,8	126,6	110,7	93,0	78,3	81,6	63,0	59,1	22,8	21,0
Hacim, mL	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200
Au^{3+} , mg/L	19,7	16,4	16,4	16,4	15,0	14,4	13,0	12,1	10,0	8,7
Hacim, mL	210	220	230	240	250					
Au^{3+} , mg/L	8,2	8,0	7,0	6,4	5,0					



Şekil 5.13. Au^{3+} iyonlarının geri kazanımı (200 mL 0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

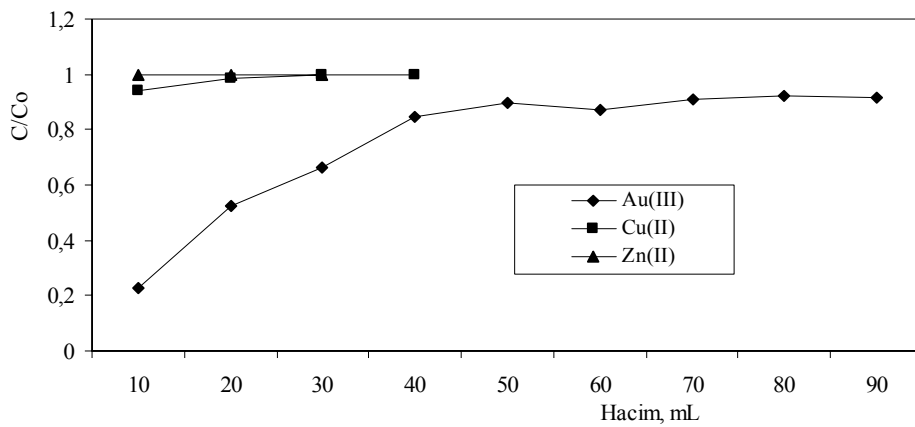
UF reçinesi ile adsorpsiyondan sonra yapılan geri kazanım çalışmalarında 10 ve 20 mL' lik geri kazanım hacminde 120 mg/L Au³⁺ konsantrasyonları elde edilmiştir. Bu sonuç UF reçinesi ile Au³⁺ zenginleştirilmesini sağlamamaktadır. Sıyırma UF reçinesinde daha da zor olmaktadır.

5.3.2.3. Seçimli kolon çalışmaları

Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ metal iyonlarını bir arada içeren çözeltinin UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmalarının sonuçları Tablo 5.13, Tablo 5.14 ve Şekil 5.14, Şekil 5.15'te verilmiştir.

Tablo 5.13. Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ iyonlarının kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 250 mL çözelti, 298 K, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı) (C₀: Başlangıç konsantrasyonu, C: Son konsantrasyon)

Hacim, mL	C/Co değerleri		
	Au ³⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
10	0,277	0,94	0,997
20	0,526	0,985	0,999
30	0,661	0,999	0,999
40	0,848	1	
50	0,894		
60	0,870		
70	0,912		
80	0,923		
90	0,915		

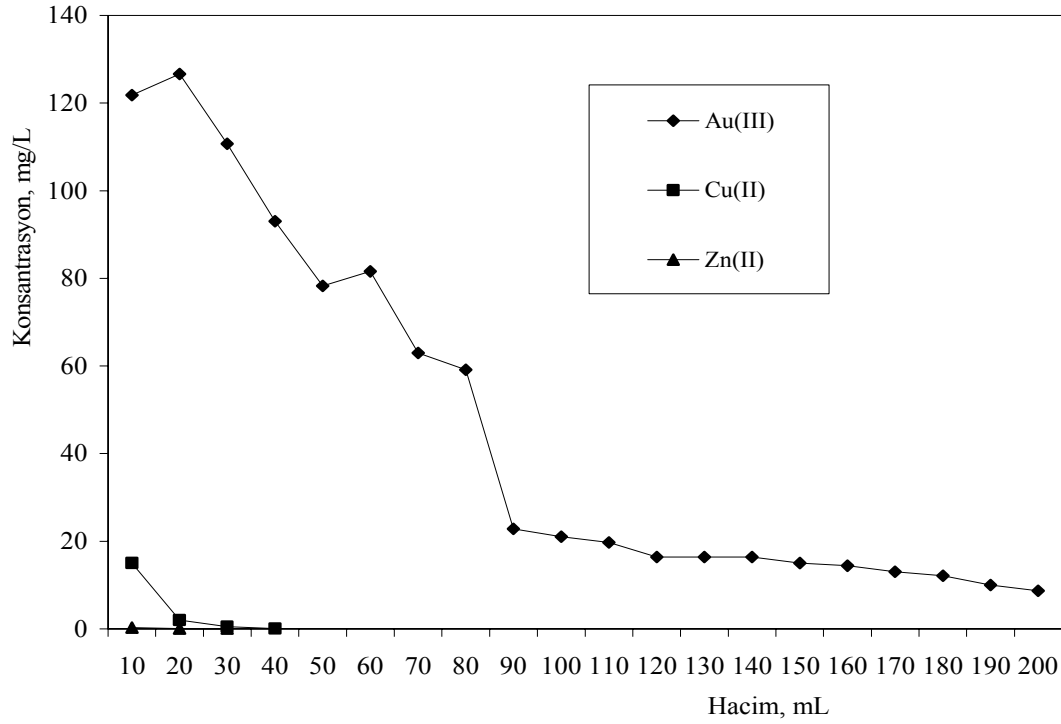


Şekil 5.14. Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ iyonlarının kolon adsorpsiyonu (1 g TF reçinesi, 200 mg/L Au³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ 250 mL çözelti, 298 K, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı) (C₀: Başlangıç konsantrasyonu, C: Son konsantrasyon)

Tablo 5.14. Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	Konsantrasyon, mg/L		
	Au^{3+} , mg/L	Cu^{2+} , mg/L	Zn^{2+} , mg/L
10	121,8	15,0	0,3
20	126,6	2,0	0,1
30	110,7	0,5	0,1
40	93,0	0,1	
50	78,3		
60	81,6		
70	63,0		
80	59,1		
90	22,8		
100	21,0		
110	19,7		
120	16,4		
130	16,4		
140	16,4		
150	15,0		
160	14,4		
170	13,0		
180	12,1		
190	10,0		
200	8,70		
210	8,20		
220	8,00		
230	7,00		
240	6,40		
250	5,00		

Seçimli adsorpsiyon – geri kazanım çalışmalarında daha seyreltik çözeltiler elde edilmiştir. UF reçinesi Cu^{2+} ve Zn^{2+} ye göre Au^{3+} iyonlarına daha yüksek afinite göstermiştir. 200 mg/L' lik başlangıç konsantrasyonunda ayırma gerçekleşebilirken zenginleştirme olmamaktadır.



Şekil 5.15. Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının kolon geri kazanımı (200 mL 0,5 M tiyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

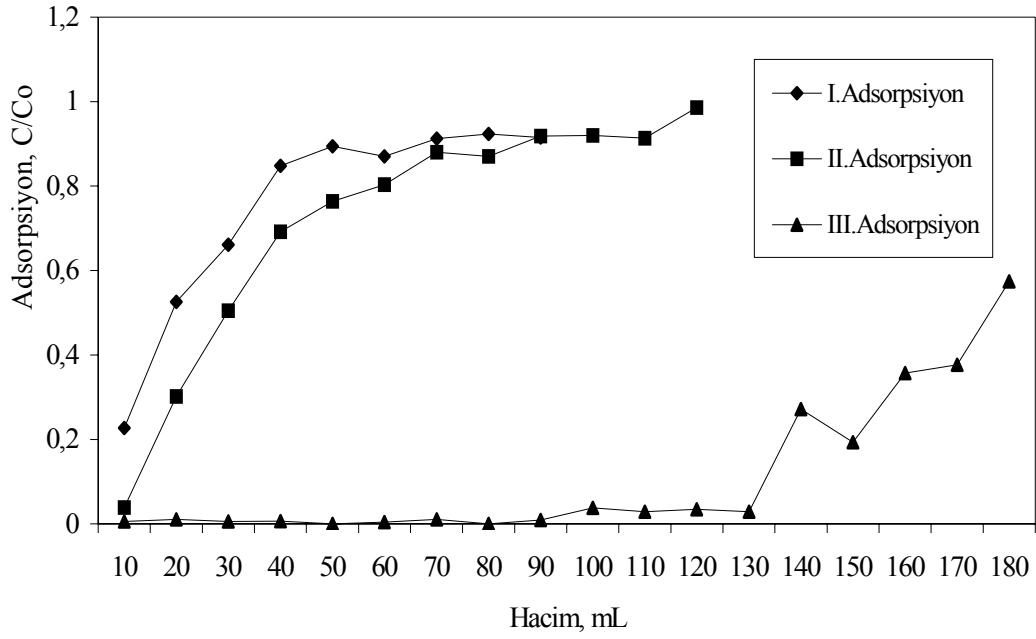
5.3.2.4. Reçine kararlılığı

UF reçinesinin tekrar kullanılmasıyla yapılan adsorpsiyon ve geri kazanım çalışmalarının reçine kararlılığına olan etkisi aşağıdaki Tablo 5.15, Şekil 5.16 ve Şekil 5.17'de verilmiştir.

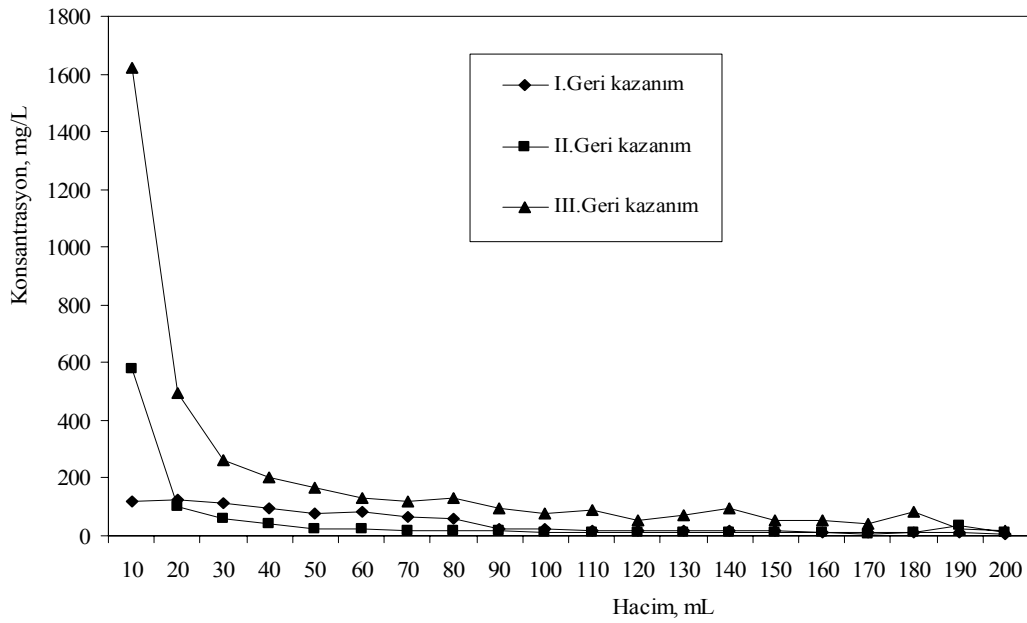
UF reçinesinin tekrar kullanılabilirliği incelendiğinde II. adsorpsiyondan sonra UF reçinesinin verimliliği önemli ölçüde artmaktadır. Bu geri kazanımdaki HCl + tiyoüre çözeltisinin etkisinden dolayı olduğu düşünülmüştür

Tablo 5.15. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au³⁺ adsorpsiyon ve geri kazanımı (1 g kullanılmış reçine, 200 mg/L Au³⁺ çözeltisi, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı)

Hacim, mL	Adsorpsiyon, C/C ₀			Konsantrasyon, mg/L		
	I	II	III	I	II	III
10	0,227	0,039	0,006	121,8	578,0	1622
20	0,526	0,302	0,011	126,6	102,0	496
30	0,661	0,505	0,006	110,7	59,0	263
40	0,848	0,692	0,007	93,0	44,0	204,7
50	0,894	0,764	0,000	78,3	24,0	169,0
60	0,870	0,803	0,004	81,6	22,0	132,0
70	0,912	0,880	0,011	63,0	15,6	118,0
80	0,923	0,870	0,000	59,1	18,6	131,0
90	0,915	0,918	0,009	22,8	15,0	95,0
100		0,920	0,038	21,0	13,0	79,0
110		0,913	0,029	19,7	12,0	92,0
120		0,986	0,035	16,4	13,0	53,0
130			0,029	16,4	10,8	74,0
140			0,272	16,4	11,4	93,0
150			0,193	15,0	11,4	54,0
160			0,357	14,4	10,4	55,0
170			0,377	13,0	8,6	39,0
180			0,574	12,1	10,0	82,0
190				10	37,0	25,0
200				8,7	9,0	20,0
210				8,2		
220				8,0		
230				7,0		
240				6,4		
250				5,0		



Şekil 5.16. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au³⁺ adsorpsiyonu (1 g kullanılmış reçine, 200 mg/L Au³⁺ çözeltisi, 0,5 M HCl, 1 mL/dk akış hızı)

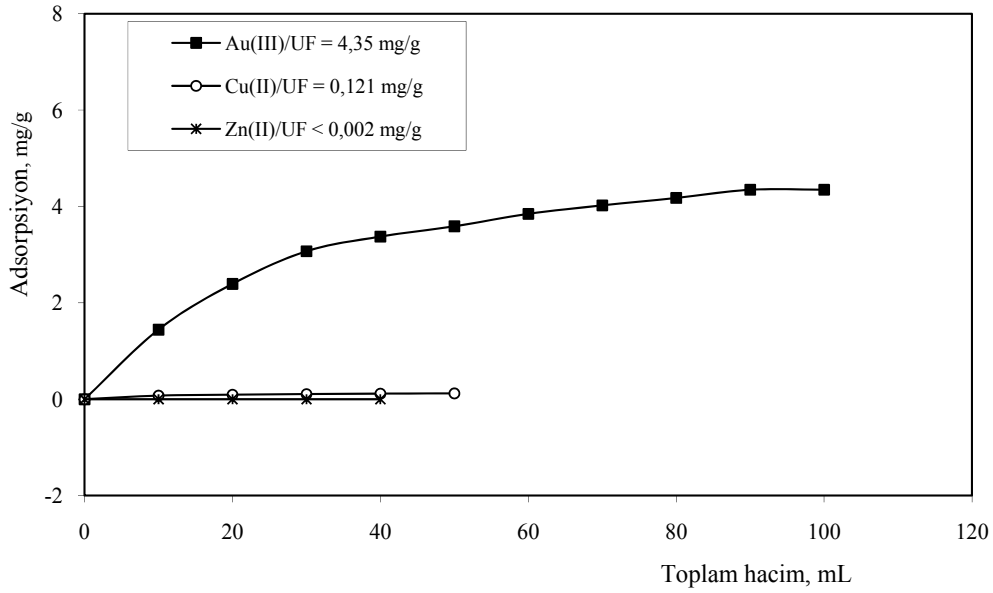


Şekil 5.17. UF reçinesinin tekrar kullanılmasında Au³⁺ geri kazanımı (200 mL 0,5 M tıyoüre + 0,5 M HCl çözeltisi, 298 K, 1 mL/dk akış hızı)

5.3.2.5. Kolon adsorpsiyon kapasiteleri

UF reçinesinin Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 4,35 mg Au^{3+}/g 0,121 mg Cu^{2+}/g ve 0,002 mg Zn^{2+}/g olarak bulunmuştur. UF reçinesi de Au^{3+} iyonlarına karşı daha yüksek adsorpsiyon kapasitesi göstermiştir. TF reçinesine göre toplam adsorpsiyon kapasitesi daha düşük olduğu bulunmuştur.

UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon kapasitesi çalışmasının sonuçları Şekil 5.18'de verilmiştir.



Şekil 5.18. Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının UF reçinesi ile yapılan kolon adsorpsiyon kapasiteleri

BÖLÜM 6. SONUÇLAR

Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri sentezlenmiş ve bu reçinelerle Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden Au^{3+} iyonlarının kazanılması çalışılmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmektedir.

TF ve UF reçineleri ile yapılan kesikli metot adsorpsiyon çalışmalarında Au^{3+} adsorpsiyonu için en uygun çözelti asitliği sırasıyla 0,5 M HCl (pH=0,3) konsantrasyonu ve pH= 2 olarak bulunmuştur. Hem TF reçinesinde hem de UF reçinesinde değişik asit konsantrasyonlarında genel olarak birbirine yakın Au^{3+} adsorpsiyonları gözlenmiştir.

Sentezlenen TF ve UF reçineleri ile Au^{3+} adsorpsiyon kapasiteleri Langmuir İzotermi uygulanarak çalışılmış ve TF reçinesi ile 29,67 mg Au^{3+} /g ve UF reçinesi ile 17,54 mg Au^{3+} /g adsorpsiyon kapasitesi bulunmuştur. TF reçinesinin Au^{3+} adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kolon sistemi ile yapılan çalışmalarda TF reçinesi ile 200 mg/L Au^{3+} konsantrasyonu ile adsorpsiyon ve ardından geri kazanım yapıldıktan sonra 2100 mg/L Au^{3+} konsantrasyonuna sahip çözelti elde edilmiştir. Bu durum TF reçinesi ile çözeltilerdeki Au^{3+} iyonlarının zenginleştirilebileceğini göstermektedir. Diğer taraftan UF reçinesi ile yapılan kolon çalışmalarında adsorpsiyon öncesi 200 mg/L Au^{3+} konsantrasyonu, geri kazanım sonrası 120 mg/L konsantrasyona azalmaktadır. UF reçinesinden Au^{3+} iyonları daha zor sıyrılabilmektedir.

TF ve UF reçineleri ile Au^{3+} iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarından ayrılabilmesinin incelendiği çalışmalarda, her iki reçinenin Au^{3+} iyonlarına karşı daha yüksek affinite gösterdiği görülmüştür. Bir kez adsorpsiyon-geri kazanım sonrasında 200' er mg/L Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} konsantrasyonları ile adsorpsiyona başlandığında, geri kazanımın

sonrasında TF reçinesi ile 2100 mg/L Au³⁺, 30,24 mg/L Cu²⁺ ve 0,9 mg/L Zn²⁺ ve UF reçinesi ile 121,6 mg/L Au³⁺, 15 mg/L Cu²⁺ ve 0,3 mg/L Zn²⁺ konsantrasyonlarına sahip çözeltiler elde edilmiştir. TF reçinesi ile daha iyi bir ayırma sağlanmaktadır.

Reçinelerin tekrar kullanımında, her iki reçine içinde Au³⁺ kazanım verimliliği artmıştır.

Reçinelerin kolon adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. TF reçinesi için 20,9 mgAu³⁺/g, 0,301 mg Cu²⁺/g ve UF reçinesi için de 4,35 mg Au³⁺/g, 0,121 mg Cu²⁺/g ve 0,002 mg Zn²⁺/g olarak bulunmuştur. Kesikli metoda göre kolon metodunda daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir.

BÖLÜM 7. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Şelat oluşturan reçine veya polimerlerle çözeltilerden metal iyonları seçimli olarak kazanılabilir. Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri ile Au^{3+} iyonları Cu^{2+} ve Zn^{2+} gibi metal iyonlarından seçimli olarak ayrılabilmesi incelenmiştir.

Yapılan bu çalışmalarda tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit reçineleri sentezlenmiş ve bu reçinelerle Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren çözeltilerden Au^{3+} iyonlarının kazanılması incelenmiştir.

Sentezlenen reçinelerin elementel analizi incelendiğinde TF reçinesinin % 26,77 C, % 4,158 H, % 28,69 N ve % 33,26 S içerdiği deneysel analizlerden bulunmuş ve % 7,122 O içerdiği farktan bulunmuştur. TF reçinesinin % 7,122 O içermesi reçine yapısında ara ürün olan $-CH_2-O-CH_2-$ yapısının kaldığını göstermektedir. Diğer taraftan benzer şekilde UF reçinesinin % 31,44 O içerdiği bulunmuştur. Bu reçinede de beklenenden yüksek O içeriği UF reçinesinde de eter yapısının kaldığını göstermektedir. Bu reçineler 378 K sıcaklığında kurutulmuştur. Bu reçinelerin termal analizi yapılarak daha yüksek sıcaklıklarda kurutulması ile Au^{3+} adsorpsiyonuna olan etkisi ayrı bir şekilde incelenebilir.

Tiyöüre-formaldehit ve üre-formaldehit ile yapılan pH çalışmalarında asidik bölgede değişik pH' larda birbirine yakın % adsorpsiyon değerleri elde edilmiştir. TF reçinesi ile uygun asitlik değerinin 0,5 M HCl (pH=0,3) olduğu ve UF reçinesi ile optimum pH'nın 2 olduğu bulunmuştur. Fakat diğer pH değerleri de optimum pH değerine yakın olduğundan daha geniş bir asitlik bölgesinde Au^{3+} adsorpsiyonu yapılabilir.

Kesikli metotla yapılan çalışmalarda, TF ve UF reçinelerinin Au^{3+} adsorpsiyon kapasiteleri sırasıyla 29,67 mg Au^{3+}/g ve 17,54 mg Au^{3+}/g olarak hesaplanmıştır. TF reçinesinin adsorpsiyon kapasitesinin daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu

elektrodonör kükürt atomlarının Au^{3+} iyonları ile şelat oluşturabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. TF ve UF reçinesinde reçinenin diğer kısımlar birbirine benzer durumda iken yalnızca karbonil (-CO-) ve tiyokarbonil (-CS-) kısmı birbirinden farklıdır. Benzer karşılaştırmalı çalışmalar eter ve tiyoeter yapıları ile de yapılabilir.

Kolon adsorpsiyon çalışmalarında, kesikli yönteme göre daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri hesaplanmıştır. Bunun en önemli nedeni çözelti-reçine temas alanının kesikli sistemde daha yüksek, kolon sisteminde ise daha düşük olmasıdır. Adsorpsiyon kapasiteleri kolon verimliliği ile arttırılabilir. Değişik tane boyutundaki inert madde ile karıştırılarak veya disk hazırlanarak arttırılabilir.

Ayrı bir çalışmada tiyosülfat, siyanür vb. ile yapılan liç çalışmalarında değişik anyon ve katyonların liç çözeltilerindeki altın kazanımına olan etkileri incelenebilir.

Şelat oluşturan reçinelerin bir kısmı pirolizi yapılarak reçine verimliliği incelenebilir.

Kükürt (S) ve azot (N) atomlarını içeren başka reçineler kullanarak da gümüş metalinin geri kazanımı çalışması yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] CAMEL, V., Solid phase extraction of trace elements-review, *Spectrochimica Acta Part B*, 2003; 58(7): 1177-1233.
- [2] DEAN, J. R., methods for enviromental trace analysis, John Wiley&Sons Ltd., Northumbria University, Newcastle, England, 2003; 150-158.
- [3] GRAG, B. S., SHARMA, R. K., BHOJAK, N., MITTAL, S., chelating resins and their applications in the analysis of trace metal ions, *Microchemical Journal*, 1999; 61(2): 94-114.
- [4] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination polymers, progressive, *Polymer Science.*, 2000; 25(3): 343–370.
- [5] AYDIN, A., Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ile çözeltilerden altın (iii) kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık, 2006.
- [6] YILMAZ, V., Amberlite XAD-1180/TAN şelat yapıcı reçinesi ile katı faz ekstraksiyonu sonrası bazı eser metallerin faas ile tayini, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Kayseri, 2006.
- [7] YİRİKOĞLU, H., Melamin-formaldehit-tiyöüre (mft) şelat oluşturucu reçinesi ile çözeltilerden ag(i) iyonunun kazanılması, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Aralık 2006.
- [8] TUNALI, N., ÖZKAR, S. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları No: 157, Ankara 1993.
- [9] DÖVER, A., Na-Klinoptilolitte rodyumun sulu çözeltilerden adsorpsiyonu, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Haziran, 2003.
- [10] BEYHAN, M., Atık çamurlar ve doğal malzemeler ile sulardan florür iyonu gideriminin araştırılması, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, s 26-27, İstanbul, 2003.
- [11] NO, B. Y., KIM, M., G., Syntheses and properties of low-level melamine-modified urea–melamine–formaldehyde resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 2004; 93(6): 2559–2569.

- [12] MICHAND, H., SEEHOLZER, J., Melamine-formaldehyde-thiourea and diol ether thermosetting resin and method of preparing the same, US patent No: 3,933,755, 1976.
- [13] PEHK, P. C. T., SIIMER, K., Hydroxymethylation and polycondensation reactions in urea-formaldehyde resin synthesis, *Journal of Applied Polymer Science*, 2006; 100(2): 1673-1680.
- [14] PASCAULT, J. P., Thermosetting polymers, Marcel Dekker Inc. 2002; pp 44-47 New York.
- [15] SCHANZER, F. H. C., BUHNER, H. G., Investigating the curing of amino resins with TGA-MS and TGA-FT-IR, *Spectroscopy Europe*, 2002; 14(6), 21-23.
- [16] NALVA, H. S., VASUDEVAN, P., Thioürea-formaldehyde condensate-synthesis characterization and electrical-resistivity, *Materials Research Bulletin*, 1983; 18(7): 897-902.
- [17] EBEWELE, R. O., MYERS, G. E., RIVER, B. H., Polyamine-modified urea-formaldehyde resins: I. synthesis, structure and properties, *Journal of Applied Polymer Science*, 1991; 42(11): 2997-3012.
- [18] PHILBROOK, A., BLAKE, C. J., DUNLOP, N., EASTONA, C. J., KENIRYA, M. A., SIMPSONA, J. S., Demonstration of copolymerization in melamine-urea-formaldehyde reactions using N-15 NMR correlation, *Spectroscopy Polymer*, 2005; 46(7): 2153-2156.
- [19] BEAUVAIS, R. A., ALEXANDRATOS, S. D., Polymer-supported reagents for the selective complexations metal ions: An overview: Review, *Reactive and Functional Polymers*. 1998; 36(2): 113-123.
- [20] www.yunus.hacettepe.edu.tr
- [21] <http://tr.wikipedia.org>
- [22] ACARKAN, N., Bolkardağ altın-gümüş-kurşun-çinko cevherlerinin değerlendirilme olanaklarının araştırılması, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1984.
- [23] SAVITSKII, E. M., PRINCE, A., Handbook of Precious Metals, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1981.
- [24] BAGHERI, M., MASHHADIZADEH, H. M., RAZEE, S., Solid phase extraction of gold by sorption on octadecyl silica membrane disks modified with pentathia-15-crown-5 and determination by AAS, Shahid Bahonar University, 22-Bahman, Kerman 76169133, Iran, 2003.

- [25] ŞENTÜRK, H. B., GÜNDOĞDU, A., BULUT, V. N., DURAN, C., Separation and enrichment of gold(iii) from environmental samples prior to its flame atomic absorption spectrometric determination, Karadeniz Technical University, Turkey, 2007.
- [26] ZHANG, S., PU, Q., LIU, P., SUN, Q., SU, Z., Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation, *Analytica Chimica Acta*, 2002; 452(2): 223-230.
- [27] ROY, K., BASU, S., Separation of gold silver using a chelating resin-thiosemicarbazide incorporated amberlite IRC-50, *Indian Journal of Chemistry-Section A*, 2005; 44(3): 531-534.
- [28] GROSSE, A. C., GREG, V. D., SHAW, M. J., HADDAD, P. R., Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors, University of Tasmania, GPO Bax 252-75, Australia, 2002.
- [29] ATIA, A. A., Adsorption of silver(i) and gold(iii) on resins derived from bithiourea and application to retrieval of silver ions from processed photo films, *Hydrometallurgy*, 2005; 80(1-2): 98-106.
- [30] NAVARRO, P., VARGAS, C., ALONSO, M., ALGUACIL, F. J., Gold on activated carbon from thiosulfate-ammoniacal solutions, Universidad de Santiago de Chile.
- [31] BARTKOWIAK D. B., Preparation, characterisation and sorptive properties towards noble metals of the resins from poly (vinylbenzyl chloride) copolymers, reactive and functional polymers, 2005; 62(1): 115-128.
- [32] ORLANDO, U. S., BAES, A. U., NISHIJIMA, W., OKADA, M., Comparative effectivity of different types of neutral chelating agents for preparing chelated bagasse in solvent-free conditions, *Journal of Cleaner Production*, 2004; 12(7): 753-757.
- [33] PEARSON, G. R., Hard and soft acids and bases, *Journal of The American Chemical Society*, 1963; 85(22): 3533-3539.
- [34] SANCHEZ, J. M., HÍDALGO, M., SALVADO, V., The selective adsorption of gold (iii) and palladium (ii) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms - equilibrium and kinetic characterization. *React Funct Polym*; 2001; 46(3): 283-291.
- [35] ATÍA, A. A., DONÍA, A. M., YOUSÍF, A. M., Comparative study of the recovery of silver (I) from aqueous solutions with different chelating resins derived from glycidyl methacrylate. *J Appl Polym Sci*; 2005; 97(3): 806-812.

ÖZGEÇMİŞ

Elif ERTAN, 1983 yılında Adapazarı' nda doğdu. İlköğrenimini Erenler 50. Yıl İlkokulunda, Orta ve Lise öğrenimini İmam Hatip Lisesinde tamamladı. 2006 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü ikinci öğretiminden bölüm birincisi ve kimyager olarak mezun oldu. 2007 yılında Teksen Dersaneleri' nde başladığı görevine devam etmektedir.