

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN - FORMALDEHİT - TİYOÜRE REÇİNESİ
İLE ÇÖZELTİLERDEN ALTIN (III) KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdülhakim AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN

Şubat 2007

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MELAMİN - FORMALDEHİT - TİYOÜRE REÇİNESİ
İLE ÇÖZELTİLERDEN ALTIN (III) KAZANILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Abdülhakim AYDIN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Bu tez 08/02/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İ. Ayhan ŞENGİL
Jüri Başkanı

Doç. Dr. Mahmut ÖZACAR
Üye

Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN
Üye

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım sırasında teşvik ve yardımlarından dolayı Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Ali Osman AYDIN'a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma sırasında hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, her türlü destek ve teşviklerini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden istifade ettiğim saygıdeğer hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa GÜLFEN'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca tez çalışmam sırasında manevi desteklerini esirgemeyen sevgili babam Ali Osman AYDIN'a ve değerli arkadaşım Halil YİRİKOĞLU'na teşekkür ederim.

Abdülhakim AYDIN

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLOLAR LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	ix
SUMMARY.....	x
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE KAZANILMASI.....	3
2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu.....	3
2.1.1. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları.....	4
2.1.1.1. Katı sorbentin uygun çözücü ile şartlandırılması	4
2.1.1.2. Numunenin kolondan geçirilmesi.....	5
2.1.1.3. Yıkama veya seçimli yıkama.....	5
2.1.1.4. Geri kazanım.....	5
2.2. Katı Faz Ekstraksiyon Mekanizması.....	5
2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon.....	6
2.2.2. Şelat oluşumu.....	6
2.2.2.1. Sert-yumuşak asit-baz prensibi.....	6
2.2.2.2. Pearson sert-yumuşak asit baz prensibi.....	7
2.2.3. İyon etkileşimi.....	9
2.2.4. İyon değiştirme.....	9

2.3. Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler.....	10
BÖLÜM 3.	
ŞELAT OLUŞTURAN REÇİNELER.....	11
3.1. Amino Reçineler.....	16
3.1.1. Hidroksimetilasyon reaksiyonları.....	17
3.1.2. Kondensasyon reaksiyonları.....	18
3.1.3. Şelat reçinelerle yapılan bazı çalışmalar.....	19
BÖLÜM 4.	
ALTIN VE KAZANILMASI.....	23
4.1. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi.....	24
4.1.1. Fiziksel yöntemler.....	24
4.1.2. Fiziko-kimyasal yöntemler.....	24
4.1.3. Kimyasal yöntemler.....	25
4.1.3.1. Siyanür (CN ⁻) liçi.....	25
4.1.3.2. Tiyöüre (CS(NH ₂) ₂) liçi.....	26
4.1.3.3. Tiyosülfat (S ₂ O ₃) ²⁻ liçi.....	26
4.1.3.4. Tiyosiyanat (SCN ⁻) liçi.....	28
4.1.3.5. Bromür (Br ⁻) liçi.....	29
4.1.3.6. Klorür (Cl ⁻) liçi.....	30
4.1.3.7. İyodür (I ⁻) liçi.....	31
4.1.4. Liç çözeltilerinden Au kazanılması.....	32
4.1.4.1. Çinko ile çöktürme yöntemi	32
4.1.4.2. Aktif karbon yöntemi.....	33
4.1.4.3. İyon değiştirici reçine yöntemi.....	34
4.1.4.4. Elektroliz yöntemi.....	34
BÖLÜM 5.	
MATERYAL VE METOT.....	36
5.1. Melamin Formaldehit Tiyöüre Reçinesinin Hazırlanışı.....	36
5.2. Elementel Analizler.....	36
5.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları.....	37

5.3.1. pH etkisi.....	37
5.3.2. Adsorpsiyon kapasitesi.....	37
5.3.3. Seçimli adsorpsiyon çalışması.....	38
5.4. Kolon Çalışmaları.....	38
5.4.1. Adsorpsiyon.....	39
5.4.2. Ayırma faktörü.....	39
5.4.3. Geri kazanım.....	39
5.4.4. Tekrar adsorpsiyon.....	40
5.4.5. Akış hızı etkisi.....	40
5.5. Metal İyonu Analizleri.....	40
BÖLÜM 6.	
DENEYSEL BULGULAR.....	41
6.1. Elementel Analiz.....	41
6.2. Kesikli Adsorpsiyon çalışmaları.....	42
6.2.1. pH etkisi.....	42
6.2.2. Au ³⁺ adsorpsiyon kapasitesi.....	44
6.2.3. Seçimli adsorpsiyon.....	45
6.3. Kolon Çalışmaları.....	48
6.3.1. Kolon adsorpsiyonu.....	48
6.3.2. Ayırma faktörü.....	50
6.3.3. Geri kazanım.....	51
6.3.4. Reçinenin tekrar kullanılabilirliği.....	53
6.3.5. Akış hızı etkisi.....	54
BÖLÜM 7.	
SONUÇLAR.....	58
BÖLÜM 8.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	60
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	66

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

%	: Yüzde
K	: Kelvin
dk	: Dakika
mL	: Mililitre
L	: Litre
g	: Gram
E°	: Potansiyel
pH	: Asitlik değeri
ppm	: Milyonda bir
cm	: Santimetre
SPE	: Katı faz ekstraksiyonu
LLE	: Sıvı-sıvı ekstraksiyonu
AAS	: Atomik absorpsiyon spektrometresi
MFT	: Melamin formaldehit tiyoüre
MFU	: Melamin formaldehit üre
MF	: Melamin formaldehit
UF	: Üre formaldehit
TF	: Tiyoüre formaldehit
K _{A/B}	: Ayırma faktörü
C _{A1}	: Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu
C _{A2}	: Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu
C _{B1}	: Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu
C _{B2}	: Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları.....	4
Şekil 3.1.	Melamin-formaldehit-tiyoüre reçinesi.....	18
Şekil 5.1.	Kolon sistemi.....	38
Şekil 6.1.	Melamin-formaldehit-tiyoüre (MFT) reçinesi.....	41
Şekil 6.2.	Altın adsorpsiyonuna pH' nın etkisi.....	43
Şekil 6.3.	250 ppm konsantrasyondaki çözeltilerden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu.....	46
Şekil 6.4.	200 ppm konsantrasyondaki çözeltilerden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu.....	47
Şekil 6.5.	150 ppm konsantrasyondaki çözeltilerden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu.....	47
Şekil 6.6.	100 ppm konsantrasyondaki çözeltilerden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu.....	48
Şekil 6.7.	Au(III), Cu(II) ve Zn(II) kolon adsorpsiyon.....	50
Şekil 6.8.	Au(III), Cu(II) ve Zn(II) kolon geri kazanımı.....	53
Şekil 6.9.	İkinci altın kolon adsorpsiyonu.....	54
Şekil 6.10.	Akış hızının altının adsorpsiyonuna etkisi.....	56
Şekil 6.11.	Akış hızının altının geri kazanımına etkisi.....	57

TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	A ve B tipi metal katyonları.....	7
Tablo 2.2.	A ve B tipi metallerle kompleks eğilimindeki ligandlar.....	7
Tablo 2.3.	Sert-yumuşak asit ve bazların özellikleri.....	8
Tablo 2.4.	Asit ve bazların sınıflandırılması.....	9
Tablo 3.1.	Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler.....	11
Tablo 3.2.	Bazı polimer ligandlar.....	14
Tablo 6.1.	Melamin formaldehit tiyoüre reçinesinin elementel analizi.....	41
Tablo 6.2.	Altın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	42
Tablo 6.3.	Altın adsorpsiyonu	44
Tablo 6.4.	Altın adsorpsiyon kapasitesi hesaplaması.....	45
Tablo 6.5.	Farklı başlangıç konsantrasyonlarında altın adsorpsiyonu.....	46
Tablo 6.6.	Altının kolon adsorpsiyonu.....	49
Tablo 6.7.	Bakırın kolon adsorpsiyonu.....	49
Tablo 6.8.	Çinkonun kolon adsorpsiyonu.....	49
Tablo 6.9.	Au ³⁺ nın Cu ²⁺ ve Zn ²⁺ den ayırma faktörleri.....	51
Tablo 6.10.	Altının kolon geri kazanımı.....	52
Tablo 6.11.	Bakırın kolon geri kazanımı.....	52
Tablo 6.12.	Çinkonun kolon geri kazanımı.....	52
Tablo 6.13.	İkinci altın kolon adsorpsiyonu.....	54
Tablo 6.14.	0,2 mL/dk akış hızında altının kolon adsorpsiyonu.....	55
Tablo 6.15.	3,0 mL/dk akış hızında altının kolon adsorpsiyonu.....	55
Tablo 6.16.	0,2 mL/dk akış hızında altının kolon geri kazanımı.....	56
Tablo 6.17.	3 mL/dk akış hızında altının kolon geri kazanımı.....	57

ÖZET

Anahtar Kelimeler: Melamin-Formaldehit-Tiyöüre (MFT) reçinesi, Şelat oluşturucu reçine, Altın (III), Adsorpsiyon, Geri kazanım

Bu çalışmada, melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi sentezlenmiş ve bu reçine ile bakır ve çinko iyonlarını içeren çözeltilerden altının kazanılması çalışılmıştır.

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında, Au^{3+} adsorpsiyonu için en uygun pH değerinin 2 olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında, Au^{3+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi araştırılmış; 0,246 mmol Au^{3+} /g reçine veya 49 mg Au^{3+} /g reçine olarak bulunmuştur. Yine kesikli adsorpsiyon çalışmalarında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının yanında MFT ile Au^{3+} iyonlarının seçimli olarak adsorplandığı görülmüştür.

Kolon çalışmalarında % 99,0 oranında adsorpsiyon değerlerine ulaşılmış ve 100 ppm lik bir çözelti ile adsorpsiyon işlemine başlanmış ve geri kazanım sırasında 230 ppm Au^{3+} içeren çözeltiler elde edilerek zenginleştirme işlemi yapılmıştır. Yine kolon çalışmalarında, 0,2 mL/dk ve 3 mL/dk akış hızlarında çalışılarak adsorpsiyon veriminin düşük akış hızında, geri kazanım veriminin ise; yüksek akış hızında fazla olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca reçinenin yeniden kullanılabilirliğini öğrenmek amacıyla tekrar adsorpsiyon çalışması yapılmış ve tekrar kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

RECOVERY OF GOLD (III) FROM SOLUTIONS BY MELAMINE-FORMALDEHYD-THIOUREA RESIN

SUMMARY

Keywords: Melamine-Formaldehyde-Thiourea resin, Chelating resin, Gold (III) ions, Adsorption, Elution

In the present work, melamine- formaldehyde-thiourea (MFT) resin was synthesized and recovery of gold (III) ions from the solutions including copper (II) and zinc (II) ions was investigated by MFT resin.

In the gold (III) sorption studies by batch method, it was found that the optimum pH for the adsorption of gold (III) was 2 and the adsorption capacity was 0.246 mmol Au^{3+} /g resin or 49 mg Au^{3+} /g resin. Moreover it was seen that gold (III) ions could be selectively adsorbed from aqueous solution containing copper (II) and zinc (II) ions by MFT resin.

In the column studies, when 100 ppm gold (III) solution was adsorbed onto 1 g resin, it was obtained 99 % adsorption and 230 ppm Au^{3+} solution after elution by thiourea + nitric acid solution. In addition, the elution was studied at 0,2 and 3 mL/min flow rates and it was seen that while the adsorption was effective at low flow rate, the elution was at high flow rate. The resin was used secondly to adsorb Au^{3+} ions and it was found that the resin was re-useable.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Şelat oluşturan reçineler ya da ligand polimerler çözeltilerdeki metal iyonları ile kompleks oluşturabilirler. Cl, O, N, S, gibi atomları içeren farklı ligandlar metal iyonları ile farklı oluşum denge sabitlerine sahip kompleks bileşikler oluşturabilirler [1].

Şelat oluşturan reçineler; alkoller, karboksilli asitler, tiyoller, aminler, amidler, fosforik asitler gibi fonksiyonel gruplara sahip olabilmektedir. 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 avataja 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, tiosemikarbazid, 2-mercaptothiazol 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 kazanılabilir [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, melamin formaldehit tiyoüre reçinesi 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.

BÖLÜM 2. METAL İYONLARININ KATI FAZ EKSTRAKSİYONU İLE KAZANILMASI

2.1. Katı Faz Ekstraksiyonu

Katı faz ekstraksiyonu (SPE; Solid phase extraction), iki faz arasında çözünenin dağılımını kapsayan sıvı-sıvı ekstraksiyonuna (LLE; Liquid-liquid extraction) benzerlik gösterir. Ancak sıvı-sıvı ekstraksiyonunda yer alan ve karışmayan iki sıvı söz konusu iken, katı faz ekstraksiyonunda bir sıvı (numune ve matriks) ve bir katı (sorbent) faz arasındaki dağılımı mevcuttur. Bu teknik, çözeltilerden katı bir sorbent ile analitin saflaştırılmasını ve konsantre edilmesini mümkün kılmaktadır. Temel yaklaşım; sıvı numunenin analiti tutan bir adsorbent ihtiva eden kolon, kartuş, tüp veya bir disk içinden geçirilmesini içermektedir. Numunenin tamamı sorbent içinden geçtikten sonra, tutulmuş olan analit uygun bir çözücü ile elue edilir. İlk deneysel katı faz ekstraksiyonu uygulamaları 1950'li yılların başlarında kullanılmıştır. 1975'den sonra ise sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif olarak gelişimi hızlanmıştır. Özellikle su numunelerinde bulunan pestisitler gibi organik kirleticilerin prekonsantrasyonunda 1988 yılından sonra geniş bir şekilde kullanılmıştır. Ayrıca bu tekniğin türlendirme (speciation) çalışmalarında da büyük bir potansiyele sahip olduğu görülmektedir [1].

Katı faz ekstraksiyonu bir çok önemli sıvı-sıvı ekstraksiyonuna alternatif bir yöntemdir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonu metal iyonları ve/veya matriks (analiz edilecek madde dışında kalan bileşenler) prekonsantrasyonu veya ayrılması için klasik bir metottur. Katı faz ekstraksiyonu numune hazırlanmasındaki süreyi, çözücü kullanımını, çözücüye maruz kalmayı, ve atık maliyetini azaltır. Bu nedenle, katı faz ekstraksiyonu özellikle su numunelerinde metal iyonlarının ayrılmasında ve hassas olarak tayininde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır [1].

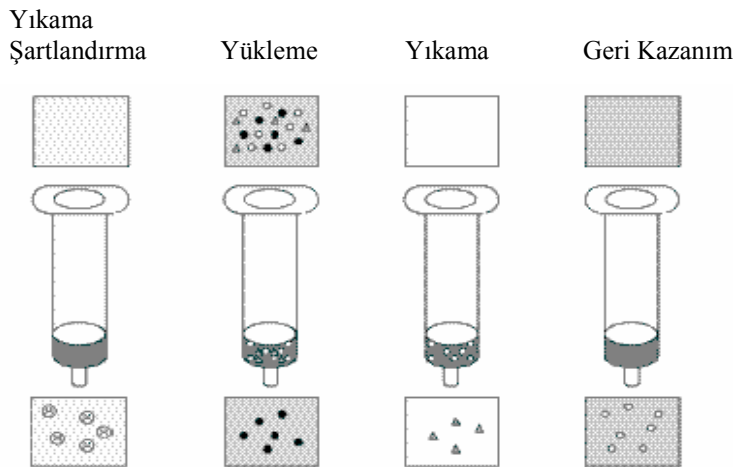
2.1.1. Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları

Katı faz ekstraksiyonunun dört adımı Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Bunlar; 1) Yıkama veya şartlandırma, 2) Yükleme veya sorpsiyon, 3) Yıkama veya seçimli yıkama ve 4) Geri kazanım basamaklarından oluşmaktadır [1].

2.1.1.1. Katı sorbentün uygun çözücü ile şartlandırılması

Şartlandırma işleminde kullanılan çözücü sonraki adımda kullanılan numune çözücüsü ile aynı olmalıdır. Maddenin (sorbentün) ıslatılması, fonksiyonel grupların solvatasyonu ve sorbent üzerindeki kirliliklerin uzaklaştırılması açısından bu adım önemlidir. Şartlandırma çözücü ve katı sorbentün yapısına bağlılık göstermektedir [1]. Örneğin; oktadesil bağlı silika sorbentü için önce metanol, sonra su veya pH ve iyonik şiddeti numune çözeltisine benzer sulu tampon çözeltisi şartlandırma amacıyla kullanılır.

Şartlandırma işleminin ardından sorbentün kurutulmaması gerekir. Böyle bir durumda verim ve kazanılma düşük olur. Birkaç dakika bekleme söz konusu olursa şartlandırma işlemi gerekir.



Şekil 2.1 Katı faz ekstraksiyonu işlem basamakları [1]

2.1.1.2. Numunenin kolondan geçirilmesi (yikleme veya sorpsiyon)

Numune, hacmi 1mL den 1L'ye kadar olacak şekilde normal akış, pompalama veya vakum yardımı ile yeterli akış hızında kolondan geçirilir. Bu sırada numune sorbent üzerinde konsantre olmalıdır. Matriks bileşenleri de belli oranda tutulabilir ancak hepsi tutulmamalıdır.

2.1.1.3. Yıkama veya seçimli yıkama

Yıkama işleminde sorbent, düşük geri kazanım kuvvetine sahip uygun bir çözücü ile yıkanarak tutunmuş olan matriks bileşenleri ayrılır. Ancak analit yer değiştirmeden tutunmuş olarak kalır. Yıkama sonrasında, tutunmuş olan suyu uzaklaştırmak amacıyla kurutma işlemi yapılabilir [1].

2.1.1.4. Geri kazanım

Matriks bileşenlerini ayırmadan analitin geri kazanımı yapılır. Bu esnada çözücü hacmi, kantitatif olarak analitin ayrılmasına ve derişimine göre ayarlanmalıdır. Geri kazanım işleminde verimin yüksek olması için uygun bir akış hızında çalışmak gerekir [1].

2.2. Katı Faz Ekstraksiyon Mekanizması

Katı faz ekstraksiyonu; basit adsorpsiyon, şelat oluşumu, iyon değişimi veya iyon çifti etkileşimi gibi mekanizmalar ile gerçekleşebilir [1].

2.2.1. Fiziksel adsorpsiyon

Katı faz ekstraksiyonu fiziksel adsorpsiyon olayı ile gerçekleştiğinde Van der Waals kuvvetleri veya hidrofobik etkileşme söz konusu olabilmektedir [1].

2.2.2. Şelat oluşumu

Katı fazdaki bazı fonksiyonel grup atomları çözültideki metal iyonları ile şelat (kompleks) oluşturmaktadır. Bu atomlar azot (N; aminler, azo gruplar amidler ve nitrillerde), oksijen (O; karboksil, hidroksil, fenol, eter, karbonillerde) ve kükürt (S; tiyol, tiyokarbamat ve tiyoeterlerde) dür. Bir katı fazda bulunan bu atomlara göre metal iyonuna karşı bir seçicilik de söz konusu olmaktadır. Bu seçicilik sert-yumuşak asit-baz kavramı ile açıklanabilir [1].

2.2.2.1. Sert-yumuşak asit-baz prensibi

1953 yılında Irving-Williams kararlılık serisi verilen bir ligand için iki değerlikli metal iyonların kompleks kararlılığının $Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+} < Mg^{2+} < Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$ şeklinde arttığını göstermiştir. Ayrıca bazı ligandlar Al^{3+} , Ti^{4+} ve Co^{3+} gibi benzer metal iyonları ile kararlı kompleksler oluştururken bazı ligandlar da Ag^+ , Hg^{2+} ve Pt^{2+} gibi metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturmaktadır [2].

1958 yılında A tipi ve B tipi şeklinde sınıflandırılan metal katyonları Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1 A ve B tipi metal katyonları [2]

A TİPİ METAL KATYONLARI	B TİPİ METAL KATYONLARI
Alkali metaller: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ Toprak alkali metaller: Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} Yüksek yükseltgenme basamağına sahip hafif geçiş metalleri: Ti^{4+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} Hidrojen iyonu, H^+	Düşük yükseltgenme basamağındaki ağır geçiş metalleri: Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^+ , Ni^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+}

A tipi metaller A tipi ligandlarla ve B tipi metallerde B tipi ligandlarla reaksiyon vermektedir. Aynı şekilde ligandlar da A tipi metallerle kararlı kompleks verenler A tipi ligandlar ve B tipi metaller ile kararlı kompleks verenler de B tipi ligandlar olarak sınıflandırılmıştır [2]. A ve B tipi ligand atomlar Tablo 2.2' de verilmiştir.

Tablo 2.2. A ve B tipi metallerle kompleks eğilimindeki ligand atomlar [2]

A TİPİ METALLERLE KOMPLEKS EĞİLİMİNDEKİ LİGAND ATOMLAR	B TİPİ METALLERLE KOMPLEKS EĞİLİMİNDEKİ LİGAND ATOMLAR
$\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$ $\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$ $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$	$\text{N} \ll \text{P} < \text{As} < \text{Sb}$ $\text{O} \ll \text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ $\text{F} < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

2.2.2.2. Pearson sert-yumuşak asit baz prensibi

1960'larda, Ralph Pearson tarafından Lewis asit ve bazları sert, ara ve yumuşak olarak sınıflandırılmıştır. Buna göre; sert Lewis Asitleri, yük kontrollü (iyonik) kompleksler vererek sert bazlara bağlanırlar. Etkileşimler +/- yüklerle sağlanır. Yumuşak Lewis Asitleri ise, molekül orbital kontrollü kompleksler vererek yumuşak

bazlara bağlanırlar. Etkileşimler molekül orbital ile sağlanır ve kovalent karakterlidir [2,6]. Sert-yumuşak asit-bazların özellikleri Tablo 2.3' de verilmiştir.

Tablo 2.3 Sert-yumuşak asit ve bazların özellikleri [2,6]

SERT [Lewis] ASİTLERİ	SERT [Lewis] BAZLARI
Küçük iyonik çapa sahiptirler. Elektrostatik etkileşim yaparlar. Yüksek pozitif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. Düşük elektron afinitesine sahiptirler.	Elektronegatifliği yüksek, küçük atomlardır. Elektrostatik etkileşim yaparlar. Yüksek negatif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. Yüksek elektron afinitesine sahiptirler.
YUMUŞAK [Lewis] ASİTLERİ	YUMUŞAK [Lewis] BAZLARI
Büyük iyonik çapa sahiptirler. Düşük pozitif yüke sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içermezler. Kovalent etkileşim yaparlar.	Elektronegatifliği düşük, büyük atomlardır. Düşük elektron afinitesine sahiptirler. Valens tabakalarında elektron çifti içerirler. Kovalent etkileşim yaparlar.

Sert-yumuşak Lewis asit-bazlarına ait örnekler Tablo 2.4'te verilmiştir.

2.2.3. İyon etkileşimi

Yüksek asitlik ihtiva eden amin fonksiyonlu yapılar + yükle yüklenecek ve bu şekilde çözültideki anyonlara tutunmasına imkan sağlanacaktır [1].



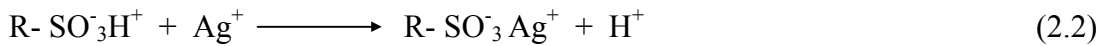
Tablo 2.4 Asit ve bazların sınıflandırılması [2,6]

SERT [Lewis] ASİTLERİ	SERT [Lewis] BAZLARI
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} Al^{3+} , Se^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , La^{3+} Cr^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , As^{3+} , Ir^{3+} Si^{4+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+} , VO^{4+} UO_2^{2+} , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ $BeMe_2$, BF_3 , BCl_3 , $B(OR)_3$ $Al(CH_3)_3$, $Ga(CH_3)_3$, $In(CH_3)_3$ RPO_2^+ , $ROPO_2^+$, RSO_2^+ , $ROSO_2^+$, SO_3 I^{7+} , I^{5+} , Cl^{7+} R_3C^+ , RCO^+ , CO_2 , NC^+	H_2O , OH^- , F^- , $CH_3CO_2^-$, PO_4^{-3} , SO_4^{-2} , Cl^- , CO_3^{-2} , ClO_4^- ROH , RO^- , R_2O NH_3 , RNH_2 , N_2H_4
ARA ASİTLER	ARA BAZLAR
Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , Ir^{3+}	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N , N_3^- , Br^- , NO_2^- , SO_3^- , N_2
YUMUŞAK [Lewis] ASİTLERİ	YUMUŞAK [Lewis] BAZLARI
Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Tl^+ , Hg_2^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , Tl^{3+} , Br^+ , I^+	R_2S , RSH , RS^- , I^- , SCN^- , $S_2O_3^{2-}$, R_3P , R_3As , CN^- , RNC , CO , C_2H_4 , C_6H_6 , H^- , R^-

2.2.4. İyon değişirme

İyon değişirme adsorbanları genellikle katyonik veya anyonik fonksiyonel grupları ihtiva ederler. Kuvvetli ve zayıf anyon ve katyon değişirme özelliğine sahip olan iyon değıştiriciler vardır. Kuvvetli olan iyon değıştiriciler herhangi bir pH değerinde iyon değışimine uğrarken, zayıf iyon değıştiriciler ise pKa değerine yakın pH değerlerinde çalışmaktadırlar [1].

İyon değiştirici özelliğe sahip olan polimer veya reçinelerin esas fonksiyonel grupları; kuvvetli kation değiştirici özelliğe sahip olan sülfonik asit grubu, kuvvetli anyon değiştirici karaktere sahip olan kuaterner amonyum grubu, zayıf kation değiştirici özellikteki karboksilik asit gruplarıdır. Ayrıca zayıf anyon değiştirici özelliğe sahip primer, sekonder ve tersiyer amin grupları taşıyan silika jel yapıları da söz konusudur. Örneğin sülfonik asit grubu taşıyan fonksiyonlu bir grubun gümüş kationunu tutması olayını şöyle göstermek mümkündür [1].



2.3. Katı Faz Ekstraksiyonunu Etkileyen Faktörler

Katı faz ekstraksiyonunu etkileyen çeşitli faktörler söz konusudur. Bunlardan önemli olanları maddeler halinde şöyle sıralanabilir.

- Katı sorbentin seğimi ve analitin ilgisi
- Katı sorbentin aktif alan ve uçları (moleküler yapısı)
- Katı sorbentin sorpsiyon kapasitesi
- Kesikli ve sürekli (kolon sistemi) ile çalışma
- Sorbentin toz veya disk şeklinde olması
- Kolon sisteminde akış hızı
- Geri kazanım veya yıkamada seğilen çözücü
- Sıcaklık
- Asitlik (pH)
- İyonik şiddet
- Yüzey alanı, gözenek çapı ve hacmi

BÖLÜM 3. ŞELAT OLUŞTURAN REÇİNELER

Şelat oluşturan reçineler ya da ligand özellik gösteren polimerler, yapısında oksijen (alkoller, karboksilli asitler), kükürt (mercaptan tiyokarbamatlar, tiyöreler, tiyoeterler, sülfoksitler) azot (aminler, amidler, azinler, schiff bazları) ve fosfor (fosforik asitler, fosfinler) içeren reçine veya polimerlerdir. Bu reçineler metal iyonları ile şelat oluşturabilen bir fonksiyonel gruba ve geriye kalan kısım olarak da matrikse sahiptir. Katı reçine içerisindeki fonksiyonel grubun türü ve ligand özellikteki atomların konsantrasyonu, metal iyonlarına karşı seçicilikte önemli rol oynamaktadır [1-4].

Şelat oluşturan reçineler Tablo 3.1’ de bazı polimer ligandlar ise Tablo 3.2’ de gösterilmektedir.

Tablo 3.1 Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler [1,3]

Şelat veya Fonksiyonel Grup	Ayrılan veya Prekonsantre Edilen Metal İyonu
Poli (akrilamidoksim)-dinivilbenzen Kopolimer Bazlı Şelat Reçineler	
Hidroksilamin	$Fe^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}, U^{6+}$
Poli(akrilonitril)-dinivilbenzen Kopolimer Bazlı Şelat Reçineler	
Tiyogliokolik 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-dinivilbenzen Kopolimer Bazlı Şelat Reçineler	
Merkapto 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 3.1 (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler [1,3]

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⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺
Oksim ve dietilamino fonksiyonel grup	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 ⁶⁺
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⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺ , Zn ²⁺
2-(2-(5-Kloropridilazo)-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-hidroksibenzilfosfonic	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , U ⁴⁺
Difeniltiyokarbazon(Dithizon)	Ag ⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺
Bis(karboksimetil)ditiyokarbamat	V ⁵⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Mo ⁶⁺ , Pt ⁴⁺ , Hg ²⁺ , Bi ³⁺
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-Nonilbenzofenon Oksim (LIX-64N)	Cu ²⁺
Dimetilglioksal bis(4-fenil-3-tiyosemikarbazon	Hg ²⁺ , Pd ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Pb ²⁺ ,
8-Hidroksikinolin	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺
2-(2-(5-Kloropridilazo)-5-Dimetilamino)fenol (5CIDMPAP)	Ce ³⁺ , La ³⁺ , Pr ³⁺

Tablo 3.1 (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler [1,3]

Amberlit XAD-16 bazlı reçinler	
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 ²⁺ , Fe ³⁺
Fosfat Ester	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn 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⁺
Silika Jel 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 ⁺
<i>p</i> -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⁺ ,
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-etilendiamonyum disülfosalisilat]	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺
Dietiltiyokarbamat	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺
Formilsalisilik Asit	Fe ³⁺
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 İyonu	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⁺

Tablo 3.1 (Devam) Metal iyonlarının ayrılması veya prekonsantrasyonu için kullanılan reçineler [1,3]

N-Metil-N-Propilasetamid	$U^{6+}, Th^{4+}, Zr^{4+}, Au^{3+}, Pd^{2+}$
2-Amino-1-Siklopenten-1-Ditiyo Karboksilik 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-Dietilamino Fenol (5-Br-PADAP)	Cu^{2+}, Ni^{2+}
3-Hidroksi-2-Naftoik Asit	Be^{2+}
4-(2'-Thiazolilazo)Resorsinol	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Ag^+, Bi^{3+}, In^{3+}$
2-(2'-Thiazolilazo)-5-Dietilaminofenol	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Ag^+, Bi^{3+}, In^{3+}$
1-(2'-Thiazolilazo)-2-Naftol-3,6- Disülfonik Asit	$Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Pd^{2+}, Ag^+, Bi^{3+}, In^{3+}$
1,2-Naftakinontiyosemikarbazon	Cu^{2+}
1-(2'-Thiazolilazo)-2-Naftol (TAN)	Cu^{2+}, Co^{2+}
δ -(N-Propil)asetilhidrazin	$Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$
Benzoiltiyoüre	Ag^+
Feniltiyoüre	Ag^+
o-Fenantrolin	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$
2,2'-Bipridin	$Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}$
Eriokrom Black T	$Zn^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}$
4-(2-Pridilazo)Resorsinol (PAR)	Cu^{2+}, Ni^{2+}
o-Vanilin	$Cu^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$

Tablo 3.2 Bazı polimer ligandlar [4]

Koordinasyon Grubu	Tekrar Eden Polimerik Ligand
Alkoller -OH Karboksilik asitler -COOH	$-CH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}, -CH_2-\overset{\text{R}}{\underset{\text{COOH}}{\text{C}}}-, -\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\underset{\text{COOH}}{\text{CH}}-, -\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-, -\text{N} \begin{matrix} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{matrix}$

Tablo 3.2 (Devam) Bazı polimer ligandlar [4]

Aminopolikarboksil asitler	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{N(CH}_2\text{COOH)}_2 \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{---N---CH}_2\text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$
Forforik asitler – PO(OH) ₂	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CH---} \\ \\ \text{HO---P=O} \\ \\ \text{OH} \end{array}, \quad \begin{array}{c} \text{O---CH}_2\text{PO(OH)}_2 \\ \\ \text{---CH}_2\text{---} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{CH}_2\text{---} \end{array}, \quad \text{---CH}_2\text{---NHCH}_2\text{---P(O)(OH)}_2$

3.1. Amino Reçineler

Melamin, üre, tiyüre ve diğer aminler formaldehit ile kolaylıkla polimerleşerek amino reçineleri oluşturabilmektedir. Amino reçinelerin önemli reaksiyon parametreleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir [7,8,9].

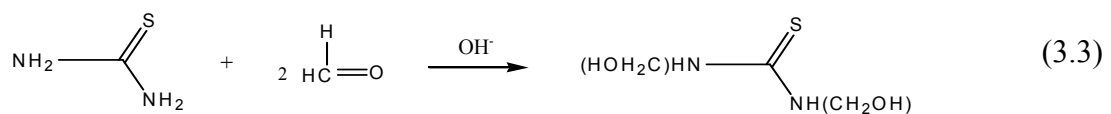
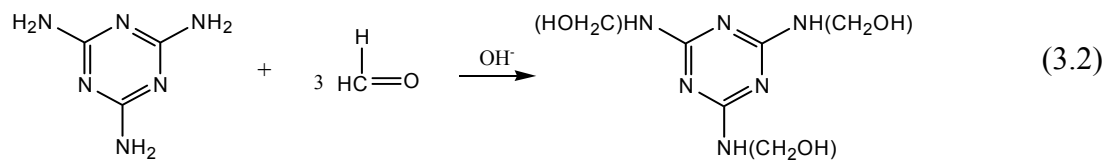
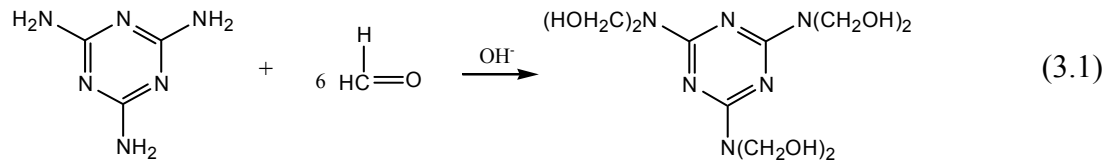
- Başlatıcı maddelerinin saflığı ve bileşimi
- Her bir reaksiyon adımındaki mol oranı
- Reaktif konsantrasyonları
- Her reaksiyon adımındaki pH değeri
- Her reaksiyon adımındaki sıcaklık değeri
- Katalizör türü ve konsantrasyonu
- Reaksiyon süresi

Amino reçinelerin üretim aşamasında iki önemli adım söz konusudur. Bunlar;

- Hidroksimetilasyon
- Kondensasyon

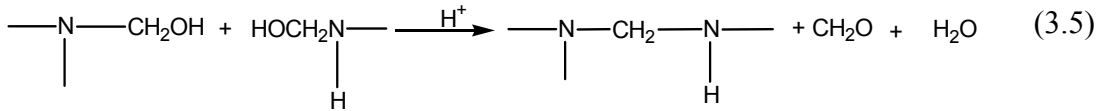
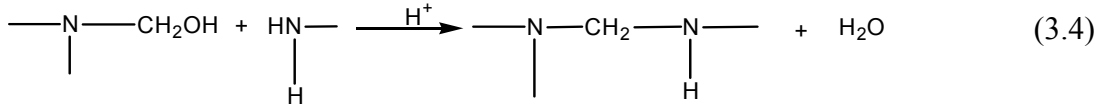
3.1.1. Hidroksimetilasyon reaksiyonları

Hidroksimetilasyon işlemi bazik veya asidik katalizör ile yürütülebilmektedir. Asidik ve bazik ortamda reaksiyon farklı mekanizmalarla yürümekte ve bazik katalizör kullanılarak gerçekleşen reaksiyon daha hızlı gerçekleşmektedir. Asidik ortamda aynı zamanda kondensasyon meydana gelir. Sıcaklık, pH ve konsantrasyonun artışı gibi faktörler ile hidroksimetilasyon reaksiyon hızı artar. Hidroksimetilasyon reaksiyonu mekanizması (3.1-2-3)' te gösterilmektedir [8,9].



3.1.2. Kondensasyon reaksiyonları

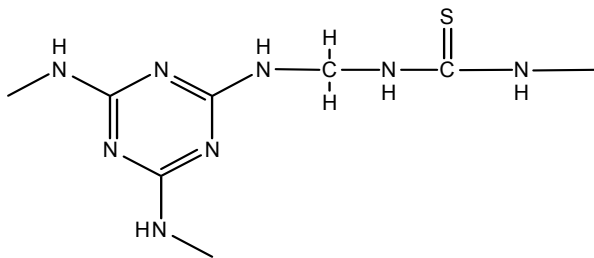
Kondensasyon reaksiyonu asit katalizörlüğünde meydana gelmektedir [8,9].



Hidroksimetilasyon ve kondensasyon reaksiyonları ile elde edilebilecek bazı reçineler aşağıda verilmiştir.

- Melamin formaldehit üre (MFU)
- Melamin formaldehit (MF)
- Ure formaldehit (UF)
- Melamin formaldehit tiyöüre (MFT)
- Tiyöüre formaldehit (TF)

Bunlardan melamin formaldehit tiyöüre (MFT) reçinesinin yapısı Şekil 3.1'de gösterildiği gibidir [8,9].



Şekil 3.1 Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi

3.1.3. Şelat reçinelerle yapılan bazı çalışmalar

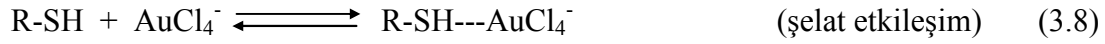
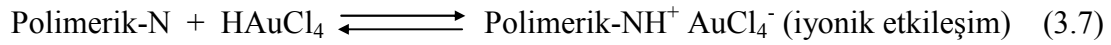
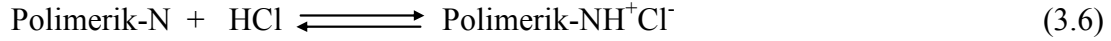
Şelat oluşturan reçineler değişik metal iyonlarının seçimli olarak ayrılmasında geniş bir şekilde kullanılmaktadır. Bu konuda yapılmış bazı çalışmalar kısa bir şekilde özetlenmiştir.

Shamsipur ve diğerleri tarafından yapılmış bir çalışmada aza-tiyooeter kullanılarak sulu çözeltiden Ag^+ iyonlarının ayrılması, prekonsantrasyonu ve eser derecedeki Ag^+ konsantrasyonunun analizi yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda başarılı bir şekilde Ag^+ iyonu ayrılması sağlanmıştır [10].

Atia ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada glisidil metakrilat –divinil benzen, etilen diamin ile muamele edilmiş R-N tipi şelat reçinesi ve CS_2 ile muamele edilerek de R-S tipi şelat reçinesi elde edilmiştir. Elde edilmiş bu reçine ile iyonlarının sulu çözeltideki Zn (II), Cd (II) ve Hg (II) etkileşimi incelenmiştir. Bu metal iyonlarının katı fazdaki reçine ile kompleks olarak bağlanma özelliğinin $Hg \gg Cd > Zn$ şeklinde değiştiği ortaya konulmuştur [11].

Orlando ve diğerleri tarafından yapılmış olan çalışmada üre, melamin, tiyoüre, dimetilamin, polietilenamin, etilendiamin, dietilentriamin, iminodiasedik asit ve glisin micro dalga kullanılarak melas içinde farklı sürelerde reaksiyonlar gerçekleştirilmiştir. Elde edilen ürünler farklı N ve S donör atomlarını içeren nötral şelat oluşturuvcu reçineler olup, bunlarla civa adsorpsiyonu incelenmiştir. Civa adsorplama kapasiteleri tiyoüre kullanıldığında 2.2 meq/g, üre kullanıldığında 1.5 meq/g ve melaminde 0.9 meq/g olarak bulunmuştur [12].

Donia ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada glisidil metakrilat –divinil benzen ile tiyo, amin ve amin-merkaptan fonksiyonel gruplarına sahip şelat reçineler üretilmiş ve Au^{3+} kazanılması çalışılmıştır. Maksimum adsorpsiyon kapasitesi kükürt donör atomları bulunan reçinelerde 2,23 mmol/g olarak bulunmuştur. % 90-98 oranında eluasyon ile altın geri kazanılabilmektedir [13].



Reçinedeki kükürt ve azot atomlarının altın kazanılmasında önemli rol oynadığı ortaya konulmuştur [13].

Ni ve diğerleri tarafından yapılmış olan çalışmada tiyoüre-formaldehit şelat reçinesi ile çözeltilerden seçimli olarak Ag^+ ve Au^{3+} iyonlarının kazanılması incelenmiştir. Bu araştırmacılar Ag (I) için 13,1 mmol/g, ve Au (III) için de 6,95 mmol/g olmak üzere yüksek seçicilik ve adsorpsiyon kapasiteleri bulmuşlardır [14].

Arrascuea ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada rübeanik asit ve çitosan reaksiyonu ile kükürt donör atomlarına sahip şelat reçine elde edilmiştir. Elde edilmiş bu reçine ile Altın (III) adsorpsiyonu incelenmiş ve adsorpsiyon kapasitesi olarak 600 mg Au/g (yaklaşık 3 mmol Au/g) bulunmuştur. Ayrıca çalışmada pH 2-3 aralığının uygun olduğu ortaya konulmuştur [15].

Zuo ve Muhammed tarafından yapılan çalışmada tiyoüre fonksiyonel grubunu içeren polistiren polimeri sentezlenmiş Ag (I), Au (III) gibi kıymetli metaller ile Cu (II) ve Fe (III) gibi ana metallerin birlikte adsorplandığı ve elue edildiği gözlenmiştir [16].

Zhang ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada amidotiyoyüre-silika jel ve 0,1-6 M HNO_3 veya HCl kullanılarak gümüş, altın ve palladyum metallerinin birbirinden ayrılması alevli atomik absorpsiyon spektrofotometresi ile incelenmiş ve uygun asidik ortam ve akış hızında bu metallerin birbirinden ayrılabilceği gözlenmiştir [17].

Atia tarafından yapılmış çalışmada değişik mol oranlarında bistiyoyüre ve formaldehitin polimerleştirilmesi ile elde edilen değişik şelat oluşturuçu reçineler hazırlanmış ve bu reçinelerle sulu çözeltilerden Ag(I) ve Au(III) adsorpsiyonu

incelenmiştir. 2:1 bistiyoüre/formaldehit oranında maksimum adsorpsiyon kapasitesi görülmüştür. Bu reçinenin adsorpsiyon kapasitesi 8,25 mmol Ag/g and 3,63 mmol Au/g hesaplanmıştır [18].

Lian ve diğerleri tarafından yapılan bir çalışmada poli(akril-benzoilamidrazon-akril-benzoilhidrazin) şelat oluşturucu fiber ile Au(III) ve Pd(IV) ün eser derecedeki konsantrasyonları zenginleştirme çalışmalarında kullanılmıştır. pH 4-6 da yüksek kazanım elde edilmiştir. Adsorpsiyon kapasitesinin 0,52 mmol Au(III)/g ve 0,68 mmol Pd(IV)/g olarak bulunmuştur [19].

Başka bir çalışmada Çapraz bağlı vinilbenzilklorür/divinilbenzen kopolimerine calix[4]pirrol[2]tiyofen ligandı immobilize edilerek hazırlanan şelat oluşturucu reçine ile çözeltilerden Au(III), Pt(IV), Ag(I) ve Pd(II) adsorpsiyonu incelenmiştir. Pb(II), Cd(II) ve Tl(I) çok az adsorbe olurken kükürt donör atomlarının adsorpsiyon üzerinde etkili olduğu konumuştur. Adsorpsiyon kapasiteleri Ag(I) için 0,260 mmol/g , Au(III) için 1,7 mmol/g , Pt(IV) için 0,597 mmol/g ve Pd(II) için 0,614 mmol/g olarak bulunuş ve pH 3,7 en uygun çalışma pH'sı olarak seçilmiştir [20].

Liu ve diğerleri tarafından yapılmış bir çalışmada tiyoüre içeren Silika jel bazlı şelat oluşturucu adsorbant hazırlanmış ve bu adsorban ile eser derecedeki konsantrasyona sahip gümüş, altın ve palladyumun prekonsantrasyonu ve adsorpsiyonu incelenmiştir. Ag, Au ve Pd için sırasıyla 1,3 ; 14 and 21 ng/mL konsantrasyonların kazanımı çalışılmıştır. Ag için 24,5; Au için 50,9 ve palladyum için 30,3 mg/g adsorpsiyon kapasiteleri elde edilmiştir [21].

Dorota Jermakowicz-Bartkowiak tarafından yapılmış olan bir çalışmada Poli(vinilbenzil klorür) ile diamin(A2) ve guanidinden(B2) hazırlanmış copolimerlerle amin türü şelat reçineler elde edilmiş ve bu reçinelerle KCN çözeltilerinden Au ve Pt adsorpsiyonu çalışılmıştır. 100 mgAu/g ve 105mgPt/g adsorpsiyon kapasitelerine ulaşılmıştır. pH=9,6 enuygun çalışma pH'sı olarak seçilmiştir [22].

Roy ve Basu tarafından yapılan bir çalışmada Amberlit IRC-50 zayıf asidik iyon değiştirme reçinesi tiyosemikarbazid ile modifiye edilmiş ve bu reçine ile cözeltilerden Au^{3+} ve Ag^+ gibi soy metal iyonlarının kazanılması calışılmıştır. 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 Fe^{3+} için 0 meq/g olarak bulunmuştur. Uygun pH nın 3-5 arasında olduğu sonucuna varılmıştır [23].

Qu ve diğerleri tarafından yapılmış olan bir çalışmada Au(III) ün kükürt atomu içeren pol[4-vinilbenzil(2hidroksimetil) sulfur] şelat reğinesine sorpsiyon mekanizması calışılmıştır. Adsorpsiyonun şelat oluşumu ile ve adsorpsiyon esnasında indirgenme olduğu ve oluşan Au(I)in de disproporsiyonlanmaya uğradığı X-ışını difraksiyonu(XRD), FT-IR, X-ışını fotoelektron spektroskopisi, (XPS) , scanning eletron mikroskopisi (SEM), enerji dispersive x-ışını fotoelektron spektroskopisi (EDX) ile ortaya konulmuştur [24].

BÖLÜM 4. ALTIN VE KAZANILMASI

Bilinen en eski metaller arasında başta gelen altın, doğada metalik halde bulunabilmesi ve parlak oluşundan dolayı ilk çağlardan beri insanların ilgisini çekmiştir. Sümer ve Eski Mısır medeniyetlerinde (M.Ö.5000) altından yapılmış süs eşyalarının kullanıldığı bilinmektedir [25].

Altın Latince “aurum” kelimesinin ilk iki harfi olan Au ile gösterilir. Bir kütle halindeyken parlak-sarı renkli bir metaldir. Fakat parçalandığında siyah, yakut veya mor renkli olabilir. Altın, kararmadığı, parlaklığını bütün sıcaklıklarda muhafaza ettiğinden dolayı kimyagerler tarafından “asil” bir metal olarak nitelendirilir. Dövülebilen, çekilebilen ve oldukça yumuşak bir metal olan altın 0,00013 cm kalınlığına kadar inceltilebilir. Ayrıca, 29 g altın 100 km uzunluğunda bir tel haline getirilebilir. Özellikleri arasında; korozyon direnci, sülfürlenmeye, oksitlenmeye karşı direnci belirli özelliklerinin geliştirilmesi için diğer metallerle kolay alaşım yapabilmesi, yüksek elektrik ve ısı iletkenliği sayılabilir. Altın son derece pasiftir. Hava, nem ve birçok çözücüden etkilenmez. Bununla birlikte; klorür, bromür ve bazı iyodürleri ihtiva eden karışımlarda çözünür. Ayrıca, birçok oksitleyici karışımlar alkali siyanürler, hidroklorik ve nitrik asidi ihtiva eden karışımlarda çözünür [25,26].

Altın, estetik görünümü, eşsiz fiziki özellikleri sebebiyle yalnızca endüstri ve sanat için önemli bir metal değil aynı zamanda kalıcı eşya ve yatırım aracı olarak da kullanılmaktadır [25].

Dünya’da üretilen altının çoğu külçe, çubuk yada altın para biçiminde bankalarda, kişi veya özel kuruluşlarda toplanarak uluslararası mali işlemlerde kullanılmaktadır.

Dünyada toplam altın rezervleri 75000 ton metal altın olarak tahmin edilmekte, bu miktarın %15-20’sinin çeşitli cevherlerden yan ürün olarak kazanıldığı

belirtilmektedir. Bu kaynakların yaklaşık yarısı Güney Afrika'da, %14'ü Bağımsız Devletler Topluluğunda, % 11'i ABD'de, % 10'u Kanada ve Avustralya'da, geriye kalan % 15'lik bölümü ise diğer ülkelerde bulunmaktadır [26, 27].

4.1. Altın Cevherlerinin Zenginleştirilmesi

Oluşum şekilleri ve mineral içeriklerine bağlı olarak altın içeren cevherlerin zenginleştirilmesinde temel olarak; jig, sarsıntılı masa, spiral, ağır ortam ayırması gibi fiziksel yöntemler ve flotasyon, amalgamlaştırma gibi fiziko-kimyasal yöntemler ya da liç işlemi gibi kimyasal yöntemler uygulanmaktadır.

4.1.1. Fiziksel yöntemler

Fiziksel zenginleştirme, daha çok altın cevherlerinin ön zenginleştirmesinde kullanılmakta ve boyut küçültme, boyuta göre sınıflandırma, karıştırarak ya da aktararak dağıtma, manyetik ayırma ile gravite yöntemleri bu gruba girmektedir [28].

4.1.2. Fiziko-kimyasal yöntemler

Flotasyon ve amalgamlaştırma yöntemleri fiziko-kimyasal yöntemler grubuna girmektedir. Flotasyon yöntemi, altının sülfürlü mineralleri ile birlikte bulunması halinde, daha sonra amalgamlaştırma veya kavurmayı takiben siyanürasyon uygulaması için, bulk konsantre kazanımına (ön zenginleştirme) yönelik olarak uygulanmaktadır [29].

Amalgamlaştırma yöntemi, altının civa ile amalgam yapma esasına dayanır. Bu yöntem, yalnızca iri boyutlu nabit altın içeren cevherlere uygulanmaktadır. Genellikle, siyanür liçi ve flotasyon gibi diğer yöntemlerle birlikte kullanılır [29].

4.1.3. Kimyasal yöntemler

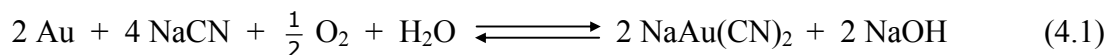
Liç (kimyasal çözündürme) yöntemi, denge durumunda bulunan katı ve sıvı fazın olduğu ortamda, katı ile reaktifler arasındaki iyonların heterojen kimyasal reaksiyonu sonucu ortaya çıkan seçimli çözündürme olarak tarif edilmektedir [30].

Çözelti içinde metal çözünürlüğünü kontrol eden temel iki parametre, pH ve çözeltinin oksidasyon-redüksiyon potansiyelidir. Çözeltinin termodinamik davranışı bu iki parametre ile tanımlanır [30].

4.1.3.1. Siyanür (CN⁻) liçi

Altın elde edilmesi için tatbik edilen siyanür ile çözündürme işlemi, 1980 yılında Glaskow'da Mac Arthur ve Forrest tarafından ortaya atılmış olup bu metod günümüzde, bütün altın üreten ülkelerde uygulanmaktadır. Söz konusu metodun getirdiği yenilik yalnız altının seyreltik siyanür çözeltisinde çözünmesinden ibaret olmayıp, aynı zamanda, altının çinko ile çöktürülmesi suretiyle kazanılması olmuştur [28]. Bu işlem için gerekli olan başlıca iki reaksiyon aşağıda verilmiştir;

Çözündürme (Elsner Reaksiyonu):



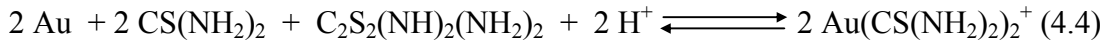
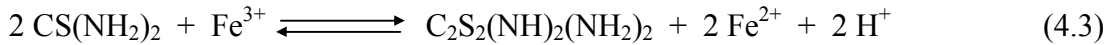
Çökelme:



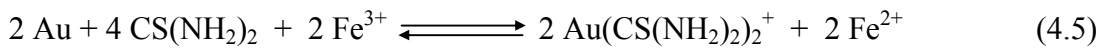
4.1.3.2. Tiyöüre (CS(NH₂)₂) liçi

Tiyöüre altın ile kompleks yapabilen bir reaktiftir. Tiyöüre liçi, asidik çözeltilerde (pH=1-2) ve 318 K'e kadar olan sıcaklıklarda yapılmaktadır. Bu amaçla sülfürik, hidroklorik veya nitrik asit kullanılabilirse de ekonomikliği nedeniyle sülfürik asit tercih edilmektedir. Tiyöüre ile çözündürme reaksiyonunda oksitleyici olarak çözeltiliye Fe³⁺ ilave edilmelidir. Ferrik demir en etkin oksitleyici olmasına rağmen hidrojen peroksit, sodyum peroksit, ozon, potasyum permanganat veya formamidin disülfid (C₂S₂(NH₂)₂(NH₂)₂) de aynı amaçla kullanabilmektedir. Ayrıca, eğer cevher kükürt içeriyorsa SO₂'de oksitleyici olarak kullanabilmektedir. Tiyöüre çözeltilerinde formamidin disülfid altının çözünmesi için etkin bir oksitleyicidir [5].

Birinci kademede, tiyöüre formamidin disülfite oksitlenir. İkinci kademede ise Au, formamidin disülfid ile oksitlenir ve katyonik altın-tiyöüre kompleksi oluşur;



Böylece altın için toplam reaksiyon;



Reaksiyonlardan da görüldüğü gibi tiyöüre, stokiyometrik oranlarda çözeltilde bulunmalı, kompleks yapıcı ve oksitleyici reaktiflerin oranı dikkatlice ayarlanmalıdır. Eğer oksidasyon kontrol edilmezse, reaktif harcaması önemli ölçüde artacaktır [31].

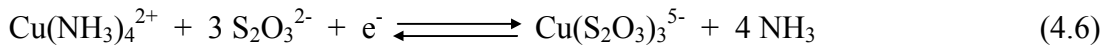
4.1.3.3. Tiyosülfat (S₂O₃)²⁻ liçi

Siyanür metodunun olumsuz etkilerinden dolayı alternatif ve toksit olmayan bir liç sistemi arzu edilir. Bu kriteri karşılayabilen reaktiflerden biri tiyosülfat'dır.

Zehirleyici olmayışı, ucuz olması, siyanüre nazaran metallerin girişim etkisini azaltması ve daha düşük çevresel etkiye sahip olması, tiosülfatın kullanımını arttırmıştır.

Amonyaklı tiosülfat çözeltisi, geniş pH ve E_h değer aralığında anyonik kararlı bir aurokompleks şeklinde altını çözer. Ortamda bulunan amonyak, demir oksit, silis, silikat ve karbonatların çözünmesini engeller. Amonyak tiosülfat sisteminin kimyası; amonyak ve tiosülfat gibi kompleks yapıcı ligandların varlığı, Cu (II) / Cu (I) redoks çifti ve tetrotiyanat gibi ilave sülfür bileşiklerinin oluşumunu içeren tiosülfatın oksidatif bozulma ihtimalinden dolayı çok komplikedir.

Amonyak-Tiosülfat sistemine ait reaksiyon aşağıdaki gibi gösterilebilir;



Bu nedenle değerli metallerin tiosülfat liçingi boyunca; çözünme ve oksidasyon gibi bazı kimyasal reaksiyonlar meydana gelir. Bakır iyonları gibi birkaç tane oksitleyici reaktif ilavesi, amonyaklı-tiosülfat çözeltileri için yeterlidir.

Aşağıdaki reaksiyon tetraamin kompleksi şeklinde bulunan bakır (II) iyonlarının altının oksidasyonunda; metalik halden altın (I) iyonuna altının dönüşümü üzerindeki rolünü gösterir.

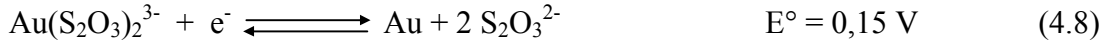


Etkili bir altın çözünmesi için standart hidrojen elektroduna bağlı olarak 150-200 mV'luk oksidasyon potansiyeli gerekir. Liçing sisteminde aurotiosülfat kompleksi amonyak konsantrasyonuna bağlı olarak pH 8,5-10,5 aralığında en kararlı altın bileşimidir.

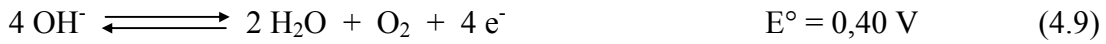
Aktif karbon üzerinde siyanür çözeltilerinden altın adsorbsiyonunun herhangi bir probleme neden olmadığı görülür. Bununla birlikte bu teknik amonyaklı tiosülfat

çözeltilerinden altın geri kazanımı için de uygundur. Gerçek tiyosülfat çözeltilerinden altın geri kazanımı elektro geri kazanım metodu ile yapılmıştır.

Katot yüzeyinde meydana gelen ana elektrokimyasal reaksiyon, aurotiyosülfat kompleksinin indirgenmesidir;



Ana çözeltide altının elektron kazanımı esnasında temel anodik reaksiyon, oksijen oluşumudur;



Katot yüzeyindeki ana katodik reaksiyonlar suyun indirgenmesi;



ve çözülmüş oksijenin indirgenmesidir;



Altın içeren cevherlerin tiyosülfat liçingi sonunda, yaklaşık olarak % 80 altın geri kazanılabilir. Karbon absorpsiyonu işlemi ile bu değer % 95'e ve elektro kazanım ile de % 99'a çıkmaktadır. Çözünme hızı; tiyosülfat ve çözünen oksijen konsantrasyonuna ve sıcaklığa bağlıdır [32].

4.1.3.4. Tiyosiyanat (SCN⁻) liçi

Tiyosiyanat altını kısa sürede çözebilen bir reaktif olmasına rağmen gümüşle çözünmeyen bileşik oluşturması ve reaktifin oksitlenmeye karşı çok hassas olmasıyla bozunma hızının yüksek oluşu, önemli dezavantajlarını teşkil eder. Altın (I) ve

altın (II); tiyosiyanatla Fe^{3+} iyonlarının oksitleyici olarak kullanılmasıyla pH=2-3'de kararlı bileşikler oluşturmaktadır. Fe^{3+} iyonları nispeten düşük hızda oksitlenme sağlayabilmektedir. Oksitleyici olarak hidrojen peroksitin kullanılması çözündürmeyi hızlandırmasının yanında tiyosiyanatı da hızlı okside ettiğinden uygun olmamaktadır. Altın, pH=2-3'te tiyosiyanat çözeltilerinde Au^{1+} ve Au^{3+} halinde çözünür.



Bu reaksiyonlar için en uygun oksitleyici Fe^{3+} iyonları olmaktadır. Aşağıdaki reaksiyon Fe^{3+} iyonunun tiyosiyanatı oksitlemesini göstermektedir.



Ayrıca tiyosiyanat tüketimi sıcaklık artışından çok etkilenmektedir [5,31,33].

4.1.3.5. Bromür (Br^-) liçi

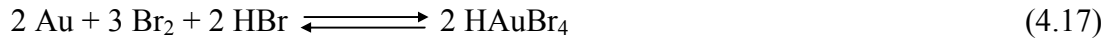
Bromun madencilikte kullanımına ilişkin ilk patent 1881 yılında alınmıştır. Bu zaman dilimi içinde bromür ve bromat karışımı madencilikte kullanılmış olup, 1940'larda brom tuzlarının altını çözüdürebildiği belirtilmiştir. Siyanürleştirmeye göre brom liçinin avantajları olarak, yüksek ekstraksiyon verimi, asidik pH aralığında çalışılması ve daha az çevre kirliliği oluşması sayılabilir [5, 31].

Yapılan son çalışmada, Sergent ve Thanstrom, brom liçinin klasik siyanürlemeye nazaran daha emniyetli ve çevresel kirliliğe yol açmadan kullanılabileceğini ispatlamışlardır. Ticari isimleri Geobrom 5500 ve Geobrom 3400 olan brom içerikli iki tür ürün geliştirilmiştir. Geobrom'un buharlaşma basıncının elementel bromunkinden oldukça düşük olması Geobrom'u elementel brom'a göre emniyetli

kılar. Geobrom çözeltisinden altının çözünmesi aşağıdaki reaksiyona göre olmaktadır [31];



Toplam reaksiyon ise;



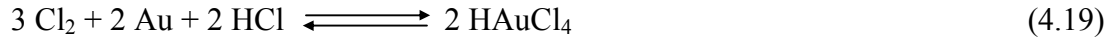
Bu reaksiyona göre Au önce brom ile Au^{3+} e oksitlenmekte ve AuBr_4^- kompleks iyonu oluşturarak çözeltide kararlı bir şekilde kalmaktadır [31].

Brom liçinin geniş pH aralığında çalışılabilmesi, Geobrom halinde toksik olmaması, sülfürlü cevherlerde reaktif tüketimi açısından avantajlı olması, yüksek ekstraksiyon verimi ve kısa liç süresi (2-4 saat) önemli avantajlarındandır. Reaktif tüketiminin fazlalığı ve nötral çözeltide altının yüzeyinin pasive olabilmesi dezavantajlarındandır [31].

4.1.3.6. Klorür (Cl) liçi

Altın klor gazıyla hızlı bir şekilde çözeltilmeye alınabilmektedir. Aslında Au'nı çözüldürme hızı siyanüre göre çok daha hızlı olmasına rağmen cevherin içindeki sülfür ve diğer aktif bileşenler reaktif sarfiyatını artırır ve çözülmüş altını tekrar metalik altına indirgeyebilir. pH değerinin 2-3 olduğu ortamda çalışılmasından dolayı da tesisteki korozyonu artırarak yüksek maliyet oluşturabilir. Çözünme aşağıdaki gibidir [20, 23];





Bu reaksiyonlara göre altın Au^{3+} olarak çözünebilmektedir. Bazı karbonlu cevherlerde oksitleyici ön işlem olarak kullanılabilmesi, Cu'lu oksit altın cevherlerinde iyi çözünme verimini sağlayabilmesi, siyanürle rekabet edebilecek ölçüde düşük maliyetler sunabilmesi, hızlı liç kinetiği sunması ve pülpte karbon yöntemine uygun olması en önemli avantajlarıdır. Bunun yanında, klor gazının yüksek zehirleyici özelliği ve tesis bazında korozif etkileri dezavantajları olarak sayılabilmektedir [5, 33].

4.1.3.7. İyodür (I^-) liçi

İyodür, güçlü bir oksitleyici reaktif olmamasına rağmen bromürden daha az uçucudur. Jacobson ve Murphy'e göre iyodür düşük konsantrasyonlarda cevherden altını liç eder ve kullanılan reaktiflerin geri kazanımına izin verdiği için prosesin maliyetini de düşürür.

İyot-iyodür çözeltilerinde altının çözünmesi anodik adım oksidasyonunu içerir;



Katodik reaksiyon ise; triiyodür iyonlarının indirgenmesi şeklindedir;



Tüm çözünme reaksiyonu aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Altının çözünmesi ayrıca aşağıdaki reaksiyona göre de meydana gelebilir;



Tüm reaksiyonların standart potansiyelleri negatif olduğundan, standart şartlar altında altın çözünmesinin kendiliğinden meydana gelemeyeceği görülür. Ancak triiyodür ve iyot konsantrasyonları değiştirilerek, bu reaksiyonların kendiliğinden meydana gelmesi sağlanabilir.

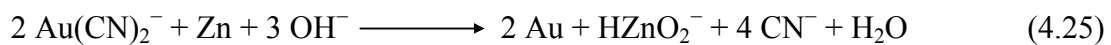
Altının iyodür liçingi diğer halojenür sistemleri ile karşılaştırıldığı zaman, düşük oksitleme potansiyeli ve yüksek çözelti kararlılığı gibi avantajlara sahiptir. Ancak, reaktiflerin yüksek maliyetleri ve kullanımlarıyla ilgili olarak bazı sağlık riskleri içermeleri nedeniyle ticari uygulamaları sınırlandırılmıştır. İyodür çözeltileri kullanıldığında çözünme hızı, siyanür ve tiyoüre ile elde edilenden daha büyüktür. Altın iyodür kompleksleri diğer halojenür komplekslerinden daha karardır ve bir oksidant gibi davranan iyodür Eh/pH değerleri diğerlerinininkinden yüksektir [34].

4.1.4. Liç çözeltilerinden Au kazanılması

Liç çözeltilerinden altının geri kazanılmasında; çinko ile çöktürme, aktif karbon, iyon değiştirici reçine ve elektroliz yöntemleri, tek tek veya kombinasyon halinde uygulanmaktadır.

4.1.4.1. Çinko ile çöktürme yöntemi

1904 yılında C.W.Merril tarafından tanımlanan çinko tozu ile çöktürme;



reaksiyonları ile gerçekleşmektedir. Çöktürme, altın-siyanür iyonlarının çinko yüzeyine transferi olarak gerçekleşen heterojen bir reaksiyondur. Reaksiyonun gelişiminde, reaktif çinko yüzeyine adsorbe olarak, yüzeyde redüksiyon reaksiyonu oluşmaktadır [35].

Çinko çöktürme sisteminde çözelti, çinko ile karşılaştırılmadan önce, hava ve çözünmüş oksijeninden tümüyle arındırılmaktadır. Vakumlama yoluyla oksijeni alınan çözeltideki oksijen konsantrasyonu 0,6-1,3 ppm mertebelerine kadar düşürülmektedir. (oksijensizleştirme) Çözeltide oksijenin olması halinde altın tellür çözeltiye geçmekte, çinko tüketimi artmaktadır [35].

4.1.4.2. Aktif karbon yöntemi

Aktif karbon, yüksek poroziteli ve birim kütle başına büyük oranda yüzey veren yüksek aktiviteli karbondur ve bu özellik adsorpsiyon mekanizmasında önemli bir parametre olmaktadır.

Odun kömürü, hindistan cevizi kabukları veya meyva çekirdekleri gibi karbonlu malzemeler, 1073-1373 K sıcaklıkta buhar, karbondioksit veya bu gazların karışımı olan oksitleyici gaz ortamında aktifleştirilmektedir. Kontrollü yanma sonrasında karbon içeren bu maddeler, porozitesi ve yüzey alanı yüksek aktifleştirilmiş karbonlu yapıya dönüştürülmektedir [35, 36].

Siyanürlü veya klorürlü çözeltiler içinden altının, aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu, porozitesi yüksek karbon tanecikleri üzerine difüzyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Literatürde, $Au(CN)_2^-$ bileşiğinin aktif karbon yüzeyine adsorpsiyonu mekanizmasının açıklanmasında çeşitli karşıtlıklar bulunmaktadır. Gerçekten de bu adsorpsiyon, infrared spektrofotometresi ve x-ray difraksiyonu ile saptanamamaktadır [36].

Endüstriyel ölçekte karbon adsorpsiyon prosesi, ilk kez 1973'te U.S.Bureau of Mines'in katıldığı ortak bir çalışma sonunda Homestake Maden İşletmesi'nde(ABD-Nevada) uygulamaya alınmıştır. Bu tarihten itibaren hızlı bir teknolojik gelişim süreci ile endüstriyel uygulamaları genişletilmiştir. Yöntem aşağıda verilen modifikasyonlarla endüstride uygulanmaktadır [36].

- Pülpte karbon yöntemi (CIP): Aktif karbon liç işlemi sonrasında liç çözeltisine ilave edilmektedir.
- Liçte karbon yöntemi (CIL): Aktif karbon direk liç tankları içine karıştırılmaktadır.
- Kolonda karbon yöntemi: Temizlenmiş veya berraklaştırılmış liç çözeltisi karbon yüklü kolonlardan geçirilmektedir [36].

4.1.4.3. İyon değiştirici reçine yöntemi

Aktif karbon yönteminin bazı dezavantajlarından dolayı alternatif bir proses olarak iyon değiştirici reçinelerin kullanımı 1940'lardan itibaren araştırılmaya başlanmıştır. Bilimsel nitelikte birçok araştırmaya karşın, Batılı Ülkelerde endüstriyel uygulaması bulunmamaktadır. Ancak bu teknolojinin endüstriyel ölçekte Batı Özbekistan, Muruntau Altın İşletmesinde kullanıldığı bilinmektedir. İşletmede cevher, sarsıntılı masalarda konsantre edildikten sonra, Paçuka tanklarında siyanür liçine tabi tutulmaktadır. Tanklarda liç çözeltisi iyon değiştirici reçine ile işleme sokulmakta, daha sonra altın, elektrolitik olarak saflaştırılmaktadır [36].

4.1.4.4. Elektroliz yöntemi

Yüklü siyanür çözeltisinden altının elektrolitik kazanımı, 19. yüzyılda endüstriyel ölçekte "Siemens-Halske Elektrolitik Yöntemi" olarak uygulanmaya başlanmıştır. Yöntemde siyanür çözeltisindeki altın, katot olarak hazırlanmış kurşun folyolar

üzerinde elektroliz yoluyla toplanmakta, periyodik olarak alınan altın yüklü katotlar kurşun kalıplara dökülmekte ve altın, küpelasyon ile metal olarak kazanılmaktadır [35,36].

Yüksek altın içerikli siyanürlü elektrolit çözeltisinin kullanılması, elektriksel yer değiştirme verimini de arttırmaktadır. Kimyasal reaktiflerle altın çöktürme yöntemlerine kıyasla elektrolitik yöntemde, elektriksel redüksiyon için herhangi bir reaktif kullanımı söz konusu değildir ve daha saf altın kazanımı olanaklıdır.

Düşük altın içerikli çözeltilerin elektrolit olarak kullanılması durumunda, düşük akım yoğunluğu, düşük akım verimliliği ve birim katot yüzeyi başına düşük yerdeğiştirme olmaktadır [35,37].

BÖLÜM 5. MATERYAL VE METOT

5.1. Melamin Formaldehit Tiyöüre Reçinesinin Hazırlanışı

Reçine hazırlanması aşamasında; melamin (2,4,6 triamino-1,3,5 triazin) 27,2 g, % 30 luk 110 mL formaldehit ve 15,2 g tiyöüre mol oranları 1:5:1 olacak şekilde alınmıştır. Daha sonra 500 mL lik bir behere ilk olarak, melamin ve tiyöüre ardından formaldehit çözeltisi konularak ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde reaksiyon gerçekleştirilmiştir.

Karışımın sıcaklığı 353 K'e ulaştığında reaksiyon kabına % 10'luk 200 mL NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Bir süre sonra hidroksimetilasyon reaksiyonu gereği hidroksi metil yapısında çözünebilir ara ürünler oluşmuştur.

Çözünme gerçekleştikten sonra % 10'luk HCl çözeltisi ilave edilerek asit katalizörlüğünde kondenzasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi sağlanmıştır. Sıcaklık 353 K'in üzerinde tutularak melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi elde edilmiştir. Elde edilen reçine süzölmüş, HCl asit ve destile su ile yıkandıktan sonra 378 K' de kurutulmuştur. Öğütöldükten sonra deneysel çalışmalarda kullanılmıştır.

5.2. Elementel Analizler

Melamin formaldehit tiyöüre reçinesinin yapısında bulunan; C, H, N element yüzdelerinin belirlenmesi için elementel analiz Tübitak Laboratuvarlarında yaptırılmıştır.

Reçine yapısında bulunan kükürt analizi için ise; kalorimetre bombası kullanılmıştır. Yakma işlemi sonunda açığa çıkan SO₂ gazı H₂O₂ ile tutularak çözeltilmeye alınmıştır. Daha sonra BaCl₂ kullanılarak çözeltide gravimetrik sülfat tayini yapılmış ve reçinedeki kükürt yüzdesi belirlenmiştir.

5.3. Kesikli Metod ile Adsorpsiyon Çalışmaları

5.3.1. pH etkisi

Ortamin pH'sının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla, 1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi ve 100 ppm Au³⁺ çözeltisi ile pH 1-10 aralığında çalışılmıştır. Çözeltilerin pH'ı NaOH veya HCl ile ayarlanmıştır. Her bir pH değeri için 0, 2, 4, 6, 10 uncu dakikalarda çözeltiden 2 şer mL numuneler alınarak, Au³⁺ tayini atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile gerçekleştirilmiştir.

5.3.2. Adsorpsiyon kapasitesi

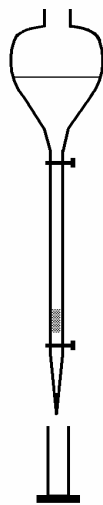
Melamin formaldehit tiyöüre reçinesinin, adsorpsiyon kapasitesini belirlemek için; farklı Au³⁺ konsantrasyonlarındaki 100 mL çözelti ve 0,1 gram reçine ile çalışılmıştır. Sabit karıştırma hızında 15. ve 30. dakikalarda örnekler alınarak konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen deneysel sonuçlardan adsorpsiyon kapasitesi Au mmol/g reçine ve Au mg/g reçine olarak hesaplanmıştır.

5.3.3. Seçimli adsorpsiyon çalışması

Üretilen reçinenin seçiciliğini belirlemek amacıyla, Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarının hepsini içeren bir çözeltinin reçine üzerine adsorpsiyonu çalışılmıştır. Bunun için 100 mL, 100, 150, 200, 250 ppm Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} derişimine sahip pH' sı 2 olarak ayarlanmış çözeltiler hazırlanmıştır. Çözelti içerisine sabit karıştırma hızında 1 g reçine ilave edilerek 0-10 dk aralığında numuneler alınmış ve konsantrasyonları belirlenerek seçimli adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Elde edilen sonuçlarla bu metal iyonlarının % adsorpsiyonları hesaplanmıştır.

5.4. Kolon Çalışmaları

Kolon çalışmalarında 0,8 cm iç çapa sahip süzgeçli kromatografi kolonu kullanılarak düzenli akış sağlanabilmesi için peristaltik pompa ile vakum uygulanmıştır. Kolon çalışmalarında önce adsorpsiyon, daha sonra da tiyoüre- HNO_3 çözeltisi karışımı ile geri kazanım yapılmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan sistem Şekil 5.1' de gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Kolon sistemi

5.4.1. Adsorpsiyon

100 er ppm Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} metal iyonlarını içeren 250 mL'lik bir çözelti ile 1 g melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesi bulunduran kolon ve peristaltik pompa düzeneği kullanılarak adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Her 20 mL'lik çözelti numuneleri ayrı ayrı kaplara konularak metal tayinleri yapılmıştır.

5.4.2. Ayırma faktörü

Yapılan adsorpsiyon çalışmaları sonunda Au^{3+} iyonunun Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonlarından ayırma faktörleri eşitlik (5.1) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\text{Ayırma faktörü } (K_{A/B}) = \frac{(C_{A1} - C_{A2}) C_{B2}}{(C_{B1} - C_{B2}) C_{A2}} \quad (5.1)$$

C_{A1} : Adsorpsiyondan önce A metal iyonu konsantrasyonu

C_{A2} : Adsorpsiyondan sonra A metal iyonu konsantrasyonu

C_{B1} : Adsorpsiyondan önce B metal iyonu konsantrasyonu

C_{B2} : Adsorpsiyondan sonra B metal iyonu konsantrasyonu

5.4.3. Geri kazanım

Adsorpsiyon çalışması sonunda reçine üzerine adsorplanmış metal iyonlarının; 0,1 M Tiyöüre + 0,1 M HNO_3 çözeltisinin 250 mL'si ile geri kazanım çalışması yapılmıştır. Her 20 mL'lik geri kazanım çözeltileri ayrı ayrı kaplara konularak elde edilen çözeltilerde metal tayinleri yapılmıştır.

5.4.4. Tekrar adsorpsiyon

Reçinenin yeniden kullanılabilirliğini incelemek amacıyla, geri kazanım işleminin ardından reçine 50 mL saf su ile yıkanarak adsorpsiyon işlemi tekrar edildi.

5.4.5. Akış hızı etkisi

Akış hızları 0,2 mL/dk ve 3 mL/dk olacak şekilde 100 ppm lik Au^{3+} çözeltisi 1 g melamin-formaldehit-tiyöre reçinesi bulunduran kolondan geçirilerek akış hızının etkisi araştırılmıştır. Farklı akış hızlarını sağlayabilmek için peristaltik pompa ile vakum uygulanmıştır.

5.5. Metal İyonu Analizleri

Bütün adsorpsiyon ve eluasyon çalışmalarının öncesinde ve sonrasında elde edilen çözeltilerde Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} iyonları konsantrasyonları Shimadzu-6700 marka atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) kullanılarak tayin edilmiştir.

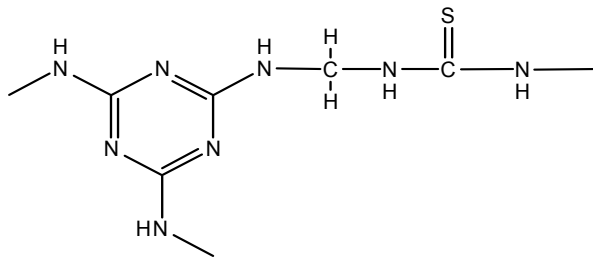
BÖLÜM 6. DENEYSEL BULGULAR

6.1. Elementel Analiz

Melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin elementel analizinin sonuçları ve S yüzdesinin bulunması için bomba kalorimetresiyle yapılan çalışmanın sonucu bir arada Tablo 6.1' de verilmiştir. Ayrıca N ve S donör atomlarının reçine içindeki konsantrasyonları mmol/g olarak da hesaplanmıştır.

Tablo 6.1. Melamin formaldehit tiyöüre reçinesinin elementel analizi

Elementel analiz	%	mmol/g
C	38,10	---
N	35,80	25,57
H	4,80	---
S	10,50	3,28



Şekil 6.1 Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi

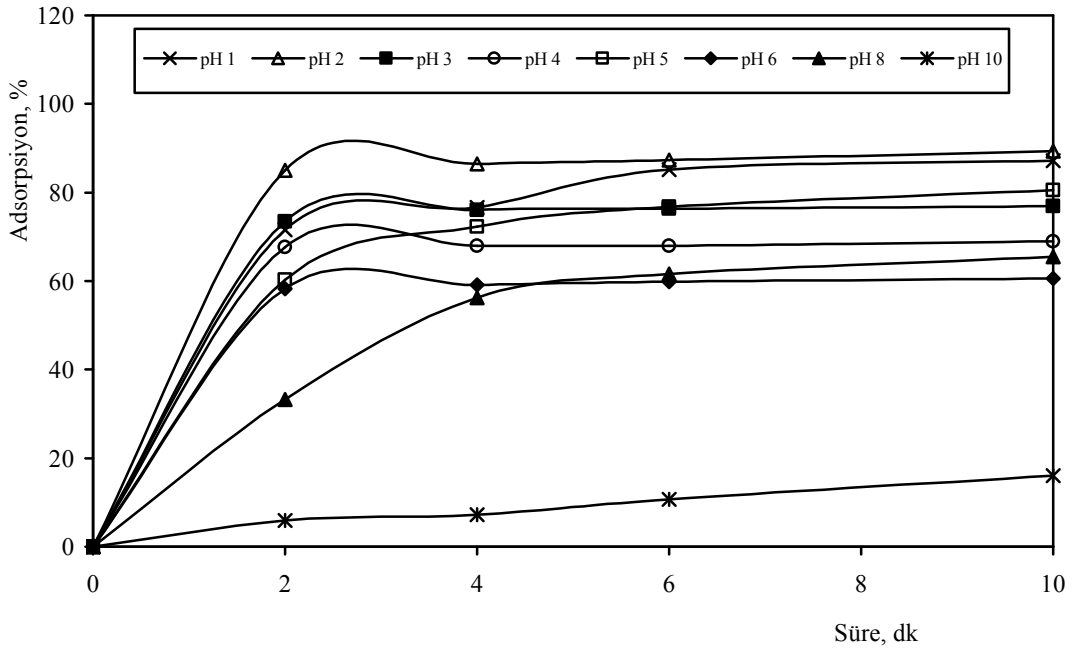
6.2. Kesikli Adsorpsiyon çalışmaları

6.2.1. pH etkisi

Ortamin pH'sının adsorpsiyon üzerine etkisini belirlemek amacıyla yapılan çalışma neticesinde elde edilen % adsorpsiyon sonuçları Tablo 6.2' de verilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar Şekil 6.2' de gösterilen grafikte daha açık bir şekilde tahlil edilebilmekte ve adsorplama işlemi için en uygun pH değerinin 2 olduğu görülmektedir. Daha sonraki çalışmalarda çözeltilerin pH değeri 2 olacak şekilde ayarlanmıştır.

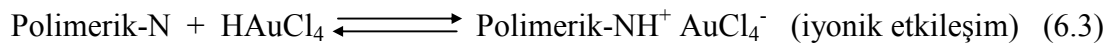
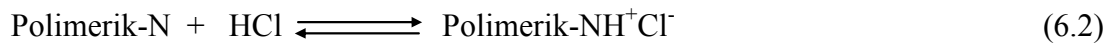
Tablo 6.2. Altın adsorpsiyonuna pH'nın etkisi (1 gram reçine, 100 mL 100 ppm Au³⁺ başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

pH	Farklı sürelerdeki Au ³⁺ adsorpsiyonu (%)				
	0. dk	2. dk	4. dk	6. dk	10. dk
1	0	71,6	76,6	85,2	87,2
2	0	85,0	86,4	87,3	89,4
3	0	73,4	76,0	76,3	76,9
4	0	67,7	68,0	68,9	69,0
5	0	60,3	72,3	76,7	80,6
6	0	58,3	59,2	59,9	60,6
8	0	33,3	56,3	61,6	65,5
10	0	5,90	7,20	10,7	16,0

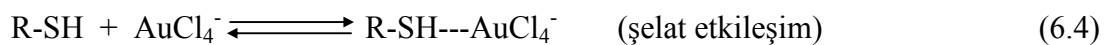


Şekil 6.2. Altın adsorpsiyonuna pH'ın etkisi (1 gram reçine, 100 mL 100 ppm Au³⁺ başlangıç çözeltisi, oda sıcaklığı)

Adsorplama veriminin düşük pH değerlerinde maksimum olmasından dolayı iyon etkileşimi daha etkindir [13,18].



Yüksek pH lardaki adsorplama olayında ise şelat oluşumu daha etkin rol oynamaktadır [13,18].



6.2.2. Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi

Melamin formaldehit tiyöüre reçinesinin, adsorpsiyon kapasitesini belirlemek amacıyla yapılan çalışma sonucu elde edilen deneysel sonuçlar Tablo 6.3' te verilmiştir.

Tablo 6.3. Altın adsorpsiyonu (0,1 g reçine, 100 mL Au³⁺ çözeltisi, pH=2)

Au ³⁺ başlangıç konsantrasyonu	Çözeltide kalan Au ³⁺ konsantrasyonu (ppm)
250 ppm	201,5
200 ppm	154

Ayrıca adsorpsiyon kapasitesi (6.5) denklemi kullanılarak Au³⁺ mmol/g reçine ve Au³⁺ mg/g reçine şeklinde hesaplanmış ve sonuçlar Tablo 6.4' te gösterilmiştir.

$$\text{Au}^{3+} \text{ adsorpsiyon kapasitesi} = \frac{\text{Au}^{3+} \text{ (mmol) adsorplanan}}{\text{Reçine (g)}} \quad (6.5)$$

Reçinenin Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi literatürde bulunan diğer sonuçlarla karşılaştırıldığında, literatürde daha yüksek ve daha düşük adsorpsiyon kapasiteleri mevcuttur. Ancak melamin-formaldehit-tiyöüre reçinesinin sulu ortamda kolayca hazırlanabilmesi önemli bir avantajdır [13,16,18,19].

Tablo 6.4. Altın adsorpsiyon kapasitesi hesaplaması

Au³⁺ başlangıç konsantrasyonu	Au³⁺ adsorpsiyon kapasitesi
	Au(III) mmol/g reçine
250	0,246
200	0,234
	Au(III) mg/g reçine
250	49
200	46

6.2.3. Seçimli adsorpsiyon

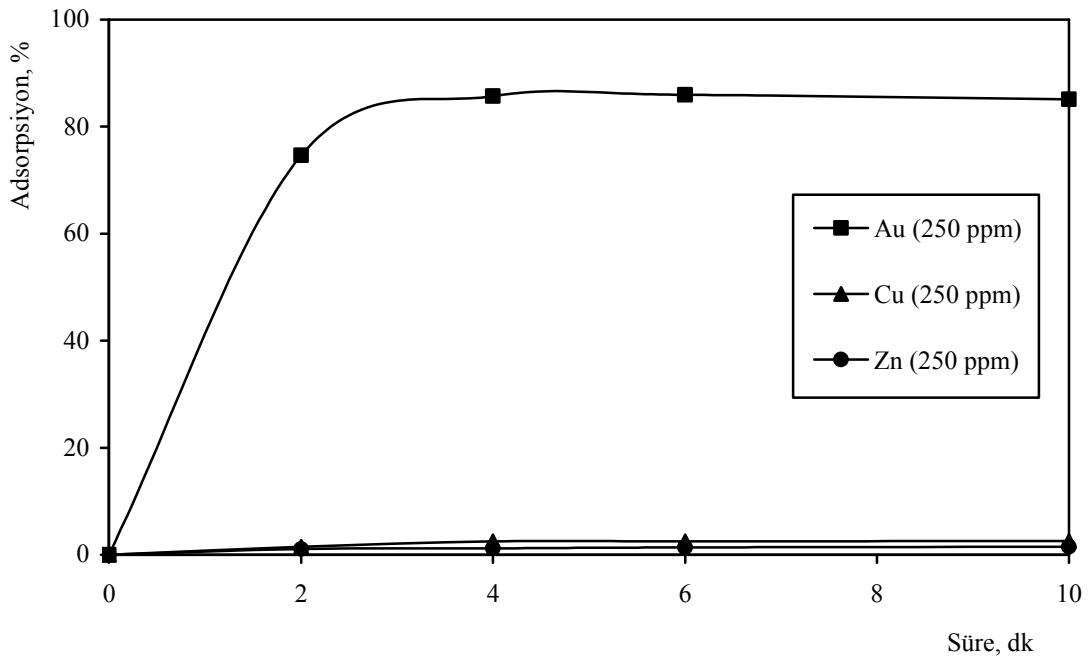
MFT reçinesiyle Au³⁺ iyonunun seçimli olarak adsorpsiyon özelliğini incelemek için; 100, 150, 200, 250' şer ppm Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını bir arada içeren çözeltiler kullanıldı. Altının, bakır cevherleriyle birlikte bulunması veya kuyumculukta bakır alaşımları halinde kullanılması nedeniyle baz metal olarak Cu²⁺ iyonları özellikle seçilmiştir. Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarından altının ayrılabilmesi gerçekleştirildiğinde diğer birçok metal iyonundan kolaylıkla ayrılabilceği düşünülmüştür.

Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarının birlikte bulunduğu çözeltilerden Au³⁺ iyonunun seçimli olarak adsorpsiyonu için yapılan deneysel çalışma sonuçları Tablo 6.5 ve Şekil 6.3-6' da verilmiştir.

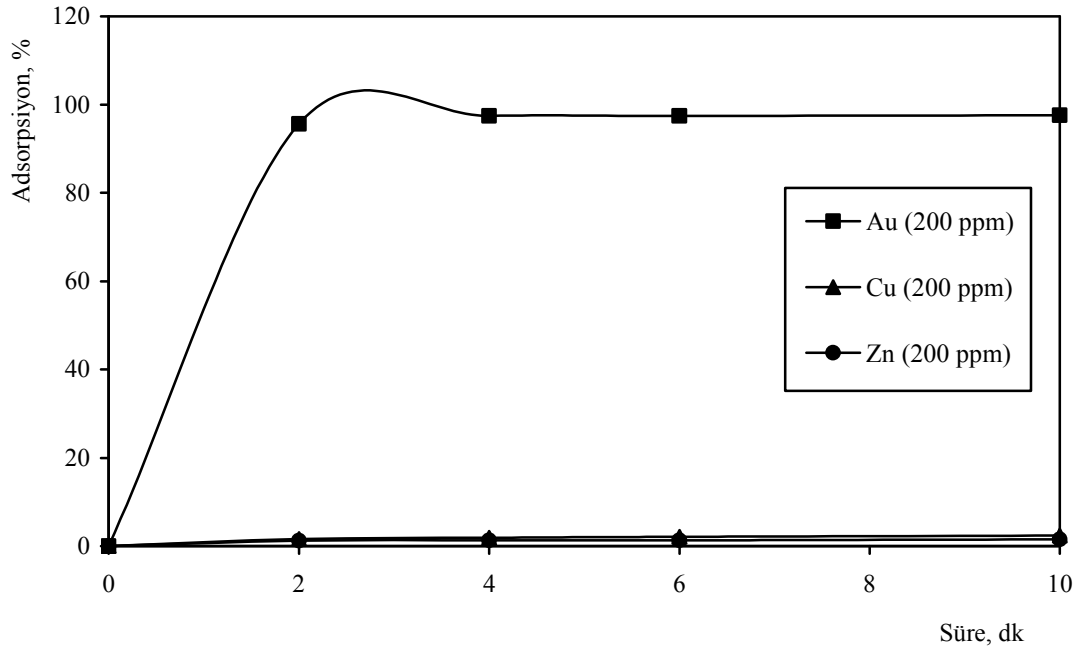
Altın, klorürlü çözeltilerde AuCl₄⁻ kompleksi halinde bulunurken bakır ve çinko negatif yüklü kompleksler oluşturmak yerine, Cu(H₂O)₄²⁺ gibi kompleksler oluşturduğundan R-NH₃⁺AuCl₄⁻ iyonik etkileşimi gibi bir etkileşim söz konusu olamamaktadır. Bu nedenle, Au³⁺ seçimli olarak daha yüksek oranda adsorbe olabilmektedir [6].

Tablo 6.5. Farklı başlangıç konsantrasyonlarında altın adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 mL Au^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} içeren çözelti, pH=2)

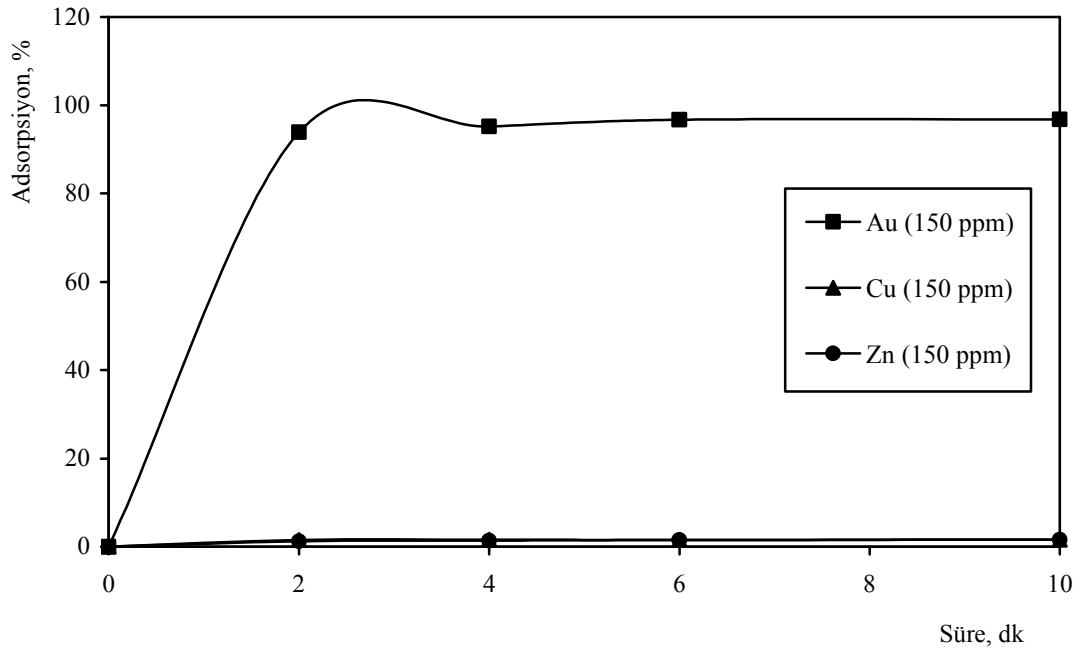
Metal iyonu	Başlangıç konsantrasyonu	Farklı sürelerdeki adsorpsiyon (%)				
		0. dk	2. dk	4. dk	6. dk	10. dk
Au^{3+}	250 ppm	0	74,6	85,7	85,9	85,1
	200 ppm	0	95,6	97,4	97,4	97,6
	150 ppm	0	93,9	95,2	96,7	96,8
	100 ppm	0	90,5	91,8	94,0	95,2
Cu^{2+}	250 ppm	0	1,5	2,5	2,5	2,6
	200 ppm	0	1,6	1,9	2,1	2,4
	150 ppm	0	1,5	1,6	1,5	1,6
	100 ppm	0	0,8	0,9	1,7	0,7
Zn^{2+}	250 ppm	0	1,1	1,2	1,4	1,5
	200 ppm	0	1,2	1,3	1,3	1,5
	150 ppm	0	1,2	1,4	1,5	1,6
	100 ppm	0	1,1	1,3	1,7	1,7



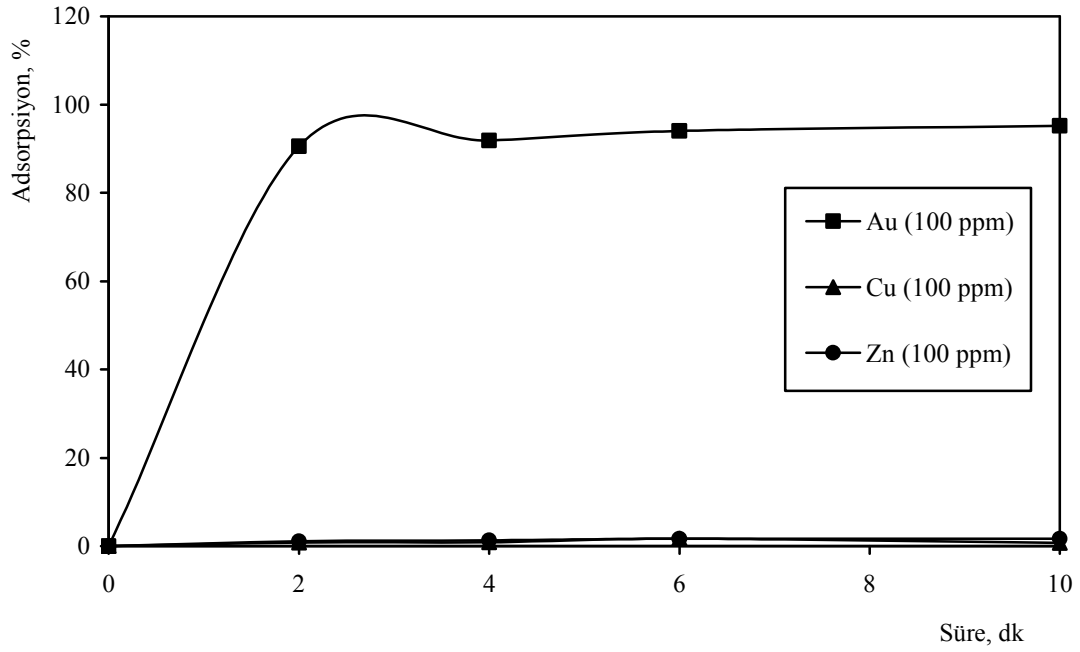
Şekil 6.3. 250 ppm konsantrasyondaki çözeltiden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 mL çözelti, pH=2)



Şekil 6.4. 200 ppm konsantrasyondaki çözülden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 mL çözelti, pH=2)



Şekil 6.5. 150 ppm konsantrasyondaki çözülden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 mL çözelti, pH=2)



Şekil 6.6. 100 ppm konsantrasyondaki çözülden Au(III), Cu(II) ve Zn(II) adsorpsiyonu (1 g reçine, 100 mL çözelti, pH=2)

6.3. Kolon Çalışmaları

6.3.1. Kolon adsorpsiyonu

100'er ppm Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarını içeren ve pH'ı 2 olan çözelti 1 gram reçine içeren kolon içinden 0,2 mL/dk akış hızında peristaltik pompa yardımıyla geçirilerek adsorpsiyon çalışması yapılmıştır. Kolondan geçen çözeltilerde metal iyonları analiz edilerek yüzde adsorpsiyonları hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.6-8 ve Şekil 6.7' de verilmiştir.

Tablo 6.6. Altının kolon adsorpsiyonu (1 g reçine, 100' er ppm Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ içeren çözelti, pH=2, 0,2 mL/dk akış hızı)

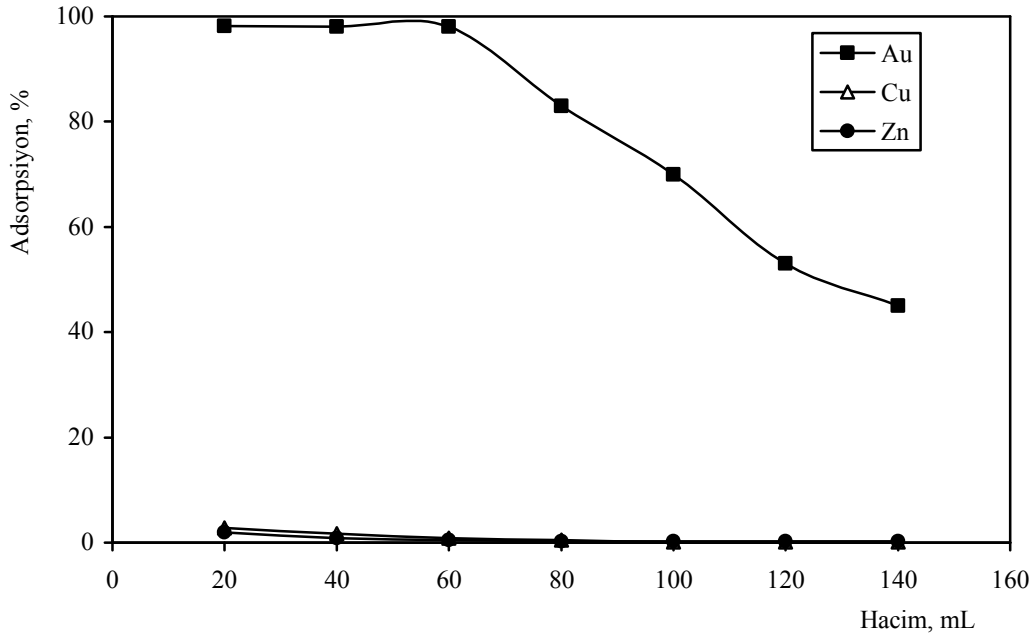
Hacim	Au ³⁺ adsorpsiyonu (%)
0-20 mL	98,2
20-40 mL	98,1
40-60 mL	98,0
60-80 mL	83,0
80-100 mL	70,0
100-120 mL	53,0
120-140 mL	45,0

Tablo 6.7. Bakırın kolon adsorpsiyonu (1 g reçine, 100' er ppm Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ içeren çözelti, pH=2, 0,2 mL/dk akış hızı)

Hacim	Cu ²⁺ adsorpsiyonu (%)
0-20 mL	2,80
20-40 mL	1,75
40-60 mL	0,90
60-80 mL	0,50
80-100 mL	0,10
100-120 mL	0,10
120-140 mL	0,10

Tablo 6.8. Çinkonun kolon adsorpsiyonu (1 g reçine, 100' er ppm Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ içeren çözelti, pH=2, 0,2 mL/dk akış hızı)

Hacim	Zn ²⁺ adsorpsiyonu (%)
0-20 mL	1,90
20-40 mL	0,85
40-60 mL	0,50
60-80 mL	0,20
80-100 mL	0,20
100-120 mL	0,20
120-140 mL	0,20



Şekil 6.7. Au(III), Cu(II) ve Zn(II) kolon adsorpsiyon (1 g reçine, 100 ppm başlangıç konsantrasyonu, pH=2, 0,2 mL/dk akış hızı)

Au³⁺ için kolonda % 98 üzerinde adsorpsiyon gözlenirken Cu²⁺ ve Zn²⁺ için % 3'ün altında adsorpsiyon elde edilmiştir. Reçine doygunluğa doğru ulaşırken Au³⁺ adsorpsiyonunda azalma başlamıştır. Elde edilen bu sonuçlar; çok daha düşük Au³⁺ konsantrasyonlarında seçimli olarak diğer metal iyonlarından ayrılabilceğini göstermektedir.

6.3.2. Ayırma faktörü

Kolon adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre Au³⁺ ün Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarından ayrılma faktörleri (5.1) denklemi kullanılarak hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.9' da verilmiştir. Hem Cu²⁺ ve hem de Zn²⁺ iyonlarına karşı yüksek Au³⁺ ayırma faktörleri hesaplanmıştır.

Tablo 6.9. Au³⁺ nın Cu²⁺ ve Zn²⁺ den ayırma faktörleri (1 g reçine, pH=2, 0,2 mL/dk akış hızı, 100 ppm başlangıç konsantrasyonu)

Hacim	% Ads. (Au ³⁺)	% Ads. (Cu ²⁺)	% Ads. (Zn ²⁺)	K _{Au/Cu}	K _{Au/Zn}
0-20 mL	98,2	2,80	1,90	1894	2817
20-40 mL	98,1	1,75	0,85	2900	6023
40-60 mL	98,0	0,90	0,50	5395	9751
60-80 mL	83,0	0,50	0,20	972	2436
80-100 mL	70,0	0,10	0,20	2331	1164
100-120 mL	53,0	0,10	0,20	1127	563
120-140 mL	45,0	0,10	0,20	817	408

Ayırma faktörü 1 (bir) olarak hesaplanmış olsaydı bu metal iyonları arasında ayrılmanın gerçekleşmediği söylenebilirdi. Yüksek Au³⁺ ayırma faktörlerinin bulunmuş olması ayırmanın yüksek oranda olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyonun farklı hacimlerde farklı oranlarda olması nedeniyle Au³⁺ ayırma faktörleri dalgalanmalı bir şekilde bulunmuştur.

6.3.3. Geri kazanım

100' er ppm Au³⁺, Cu²⁺ ve Zn²⁺ iyonlarını birlikte içeren bir çözeltilerden adsorpsiyon yapıldıktan sonra, reçine üzerine adsorplanmış metal iyonlarının geri kazanımı çalışılmıştır. Geri kazanım sonrasında elde edilen çözeltilerde yapılan metal tayinlerinin sonuçları Tablo 6.10-12 ve Şekil 6.8' de verilmiştir.

Tablo 6.10. Altının kolon geri kazanımı (Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorplanmış 1 g reçine, 0,2 mL/dk akış hızı, 0,1 M tiyoüre + 0,1 M HNO_3 çözeltisi)

Hacim	Au^{3+} geri kazanım konsantrasyonu (ppm)
0-20 mL	118
20-40 mL	30
40-60 mL	24
60-80 mL	23
80-100 mL	20
100-120 mL	18
120-140 mL	15
140-160 mL	11

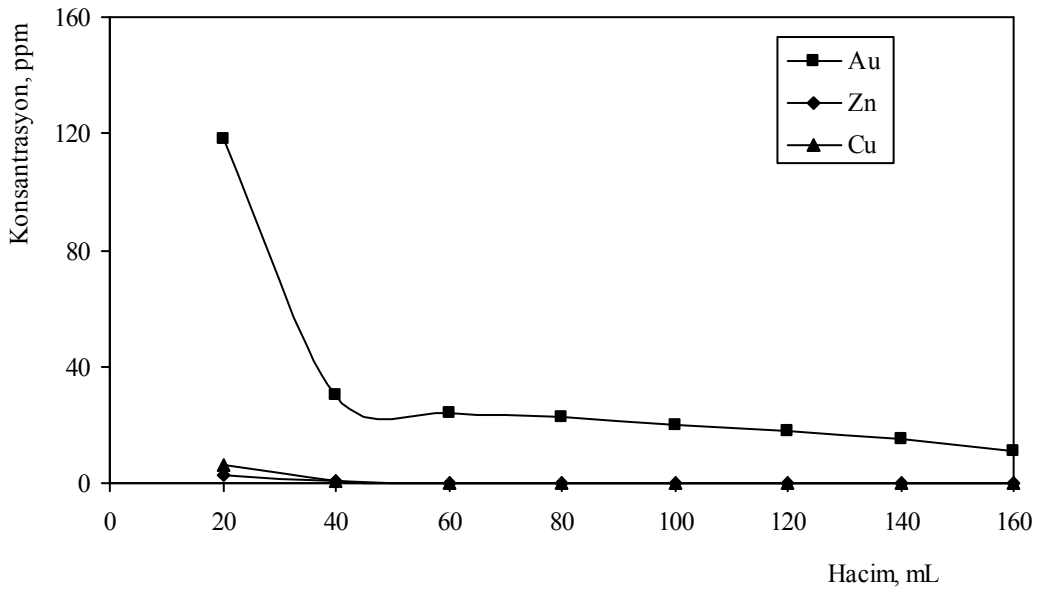
Tablo 6.11. Bakırın kolon geri kazanımı (Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorplanmış 1 g reçine, 0,2 mL/dk akış hızı, 0,1 M tiyoüre + 0,1 M HNO_3 çözeltisi)

Hacim	Cu^{2+} geri kazanım konsantrasyonu (ppm)
0-20 mL	5,92
20-40 mL	0,36
40-60 mL	0,28
60-80 mL	0,25
80-100 mL	0,16
100-120 mL	0,11
120-140 mL	0,15
140-160 mL	0,13

Tablo 6.12. Çinkonun kolon geri kazanımı (Au^{3+} , Cu^{2+} ve Zn^{2+} adsorplanmış 1 g reçine, 0,2 mL/dk akış hızı, 0,1 M tiyoüre + 0,1 M HNO_3 çözeltisi)

Hacim	Zn^{2+} geri kazanım konsantrasyonu (ppm)
0-20 mL	2,80
20-40 mL	0,65
40-60 mL	0,21
60-80 mL	0,19
80-100 mL	0,15
100-120 mL	0,12
120-140 mL	0,13
140-160 mL	0,10

Kolon geri kazanım çalışmalarında elde edilen çözeltilerin yüksek oranda Au^{3+} konsantrasyonuna (118 ppm, ilk 10 mL için) ve düşük Cu^{2+} ve Zn^{2+} konsantrasyonuna (5,92 ppm ve 2,80 ppm ilk 10 mL için) sahip olduğu görülmüştür. Adsorpsiyon öncesi her üç iyonun 100' er ppm' lik konsantrasyonuna sahip çözeltisi kullanıldığı düşünüldüğünde Au^{3+} için zenginleştirme söz konusu olurken Cu^{2+} ve Zn^{2+} için arındırma yapıldığı söylenebilir.



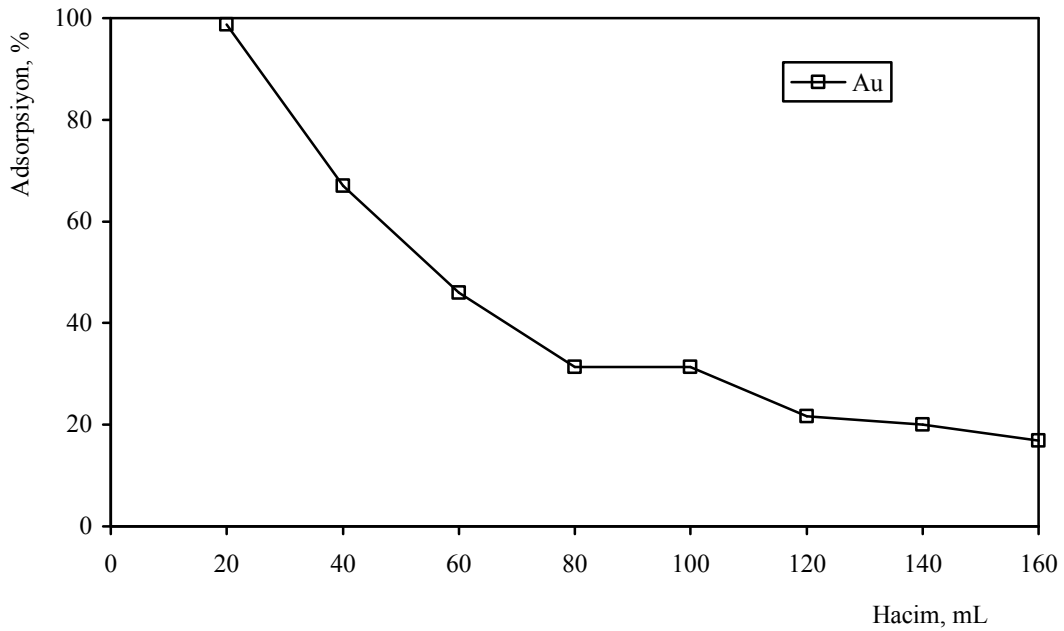
Şekil 6.8. Au(III), Cu(II) ve Zn(II) kolon geri kazanımı (1 g reçine, 0,2 mL/dk akış hızı, 0,1 M tiyöre + 0,1 M HNO_3 çözeltisi)

6.3.4. Reçinenin tekrar kullanılabilirliği

Geri kazanım işleminin ardından reçinenin yeniden kullanılabilirliğini incelemek amacıyla yapılan ikinci adsorpsiyon çalışmalarının sonuçları Tablo 6.13 ve Şekil 6.9' da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde reçinenin geri kazanım işlemi esnasında yapısının bozulmadığı ve tekrar kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır. Ancak verimliliği önceki geri kazanımın tam olmamasından dolayı daha düşük olmuştur.

Tablo 6.13. İkinci altın kolon adsorpsiyonu (1 g kullanılmış reçine, 100 ppm Au³⁺, pH=2)

Hacim	Au ³⁺ adsorpsiyonu (%)
0-20 mL	98,8
20-40 mL	67,0
40-60 mL	46,0
60-80 mL	31,4
80-100 mL	31,4
100-120 mL	21,6
120-140 mL	20,0
140-160 mL	16,9

Şekil 6.9. İkinci altın kolon adsorpsiyonu (1 g kullanılmış reçine, 100 ppm Au³⁺, pH=2, 0,2 mL/dk akış hızı)

6.3.5. Akış hızı etkisi

Akış hızının adsorpsiyon işlemine etkisini belirlemek amacıyla 0,2 mL/dk ve 3 mL/dk akış hızlarında yapılan işlemler sonucunda elde edilen sonuçlar Tablo 6.14 ve Tablo 6.17’ de verilmiştir. Tablolardaki veriler ve Şekil 6.10’da gösterilmiş olan

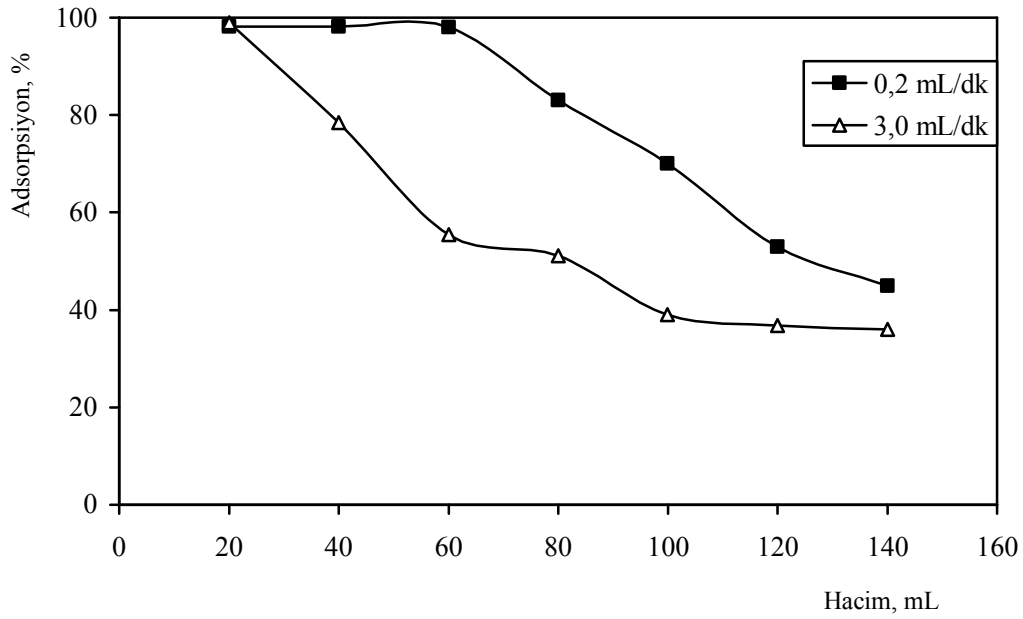
grafikğin ışığında düşük akış hızında adsorpsiyon veriminin daha yüksek olacağı görülmektedir.

Tablo 6.14. 0,2 mL/dk akış hızında altının kolon adsorpsiyonu (1 g reçine, pH=2, 100 ppm Au³⁺ başlangıç konsantrasyonu)

Hacim	Konsantrasyon (ppm)	Au ³⁺ adsorpsiyonu (%)
0-20 mL	1,8	98,2
20-40 mL	1,9	98,1
40-60 mL	2,0	98,0
60-80 mL	17,0	83,0
80-100 mL	30,0	70,0
100-120 mL	47,0	53,0
120-140 mL	55,0	45,0

Tablo 6.15. 3,0 mL/dk akış hızında altının kolon adsorpsiyonu (1 g reçine, pH=2, 100 ppm Au³⁺ başlangıç konsantrasyonu)

Hacim	Konsantrasyon (ppm)	Au ³⁺ adsorpsiyonu (%)
0-20 mL	0,99	99,0
20-40 mL	21,5	78,5
40-60 mL	44,5	55,5
60-80 mL	48,9	51,1
80-100 mL	61,0	39,0
100-120 mL	63,2	36,8
120-140 mL	64,0	36,0
140-160 mL	64,3	35,7



Şekil 6.10. Akış hızının altının adsorpsiyonuna etkisi (1 g reçine, pH=2, 100 ppm Au³⁺ başlangıç konsantrasyonu)

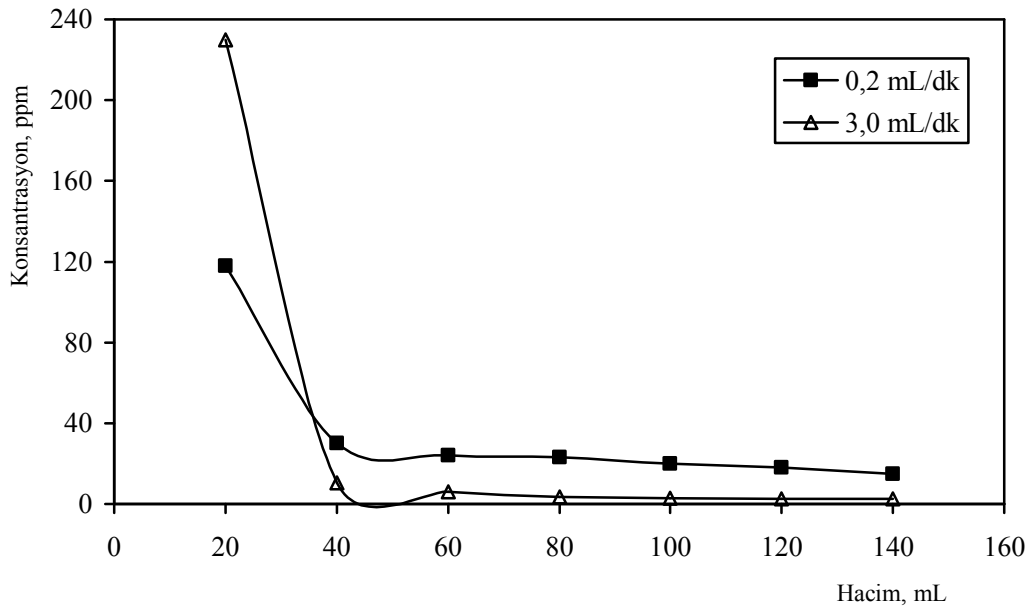
Reçine üzerine Au³⁺ iyonları adsorplandıktan sonra, 0,1 M tiyoüre + 0,1 M HNO₃ çözeltisiyle 0,2 mL/dk ve 3,0 mL/dk farklı akış hızlarında geri kazanım çalışması yapılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 6.16-17 ve Şekil 6.11' de verilmiştir.

Tablo 6.16. 0,2 mL/dk akış hızında altının kolon geri kazanımı (0,1 M tiyoüre+0,1 M HNO₃ çözeltisi)

Hacim	Au ³⁺ geri kazanım konsantrasyonu (ppm)
0-20 mL	118
20-40 mL	30
40-60 mL	24
60-80 mL	23
80-100 mL	20
100-120 mL	18
120-140 mL	15

Tablo 6.17. 3 mL/dk akış hızında altının kolon geri kazanımı (0,1 M tiyoüre+0,1 M HNO₃ çözeltisi)

Hacim	Au ³⁺ geri kazanım konsantrasyonu (ppm)
0-20 mL	230
20-40 mL	10,5
40-60 mL	6,05
60-80 mL	3,61
80-100 mL	2,97
100-120 mL	2,64
120-140 mL	2,46
140-160 mL	2,29

Şekil 6.11. Akış hızının altının geri kazanımına etkisi (0,1 M tiyoüre + 0,1 M HNO₃ çözeltisi)

Geri kazanıma akış hızının etkisi incelendiğinde daha yüksek akış hızlarında yüksek kazanım sağlandığı ortaya çıkmıştır. Düşük akış hızlarında daha yüksek temas süresi sağlandığından dolayı, düşük akış hızlarında daha verimli bir adsorpsiyon gözlenmiştir. Geri kazanım çalışmasında yüksek akış hızında daha yüksek verim elde edilmiştir. Yüksek akış hızlarında daha yüksek kuvvet uygulanmasından dolayı daha kolay AuCl₄⁻ iyonlarının ayrılması sağlanmış olduğu düşünülmektedir.

BÖLÜM 7. SONUÇLAR

Melamin formaldehit tiyoüre reçinesi ile çözeltilerden Au^{3+} iyonlarının kazanılması çalışmalarında elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

Reçine üretimi aşaması herhangi bir zorluk içermemekte olup, üretimi yapılan reçinenin; % 38,10 C, % 35,8 N, % 4,80 H, ve % 10,50 S içerdiği elementel analiz neticesinde ortaya konmuştur.

Kesikli sistem adsorpsiyon çalışmalarında, ortamın pH'sının adsorpsiyon üzerine etkisi araştırılmış ve en uygun pH değerinin 2 olduğu belirlenmiştir. Düşük pH'larda verimin yüksek olması adsorpsiyon olayında iyonik etkileşimin daha etkin olduğunu göstermiştir.

Kesikli sistemde Au^{3+} iyonunun adsorpsiyon kapasitesi araştırılmış; 0,246 mmol Au^{3+} /g reçine veya 49 mg Au^{3+} /g reçine olarak bulunmuştur.

Yine kesikli sistemde seçimli adsorpsiyon yapılmış olup Au^{3+} iyonunun adsorplanma oranının % 85-98 olduğu, Cu^{2+} ve Zn^{2+} nın ise % 3'ün altında kaldığı görülmüştür.

Kolon çalışmalarında % 99,0 oranında adsorpsiyon değerlerine ulaşılmıştır. 100 ppm lik bir çözelti ile adsorpsiyon işlemine başlanmış ve geri kazanım sırasında 230 ppm Au^{3+} içeren çözeltiler elde edilmiştir. Bu sonuç, reçinenin zenginleştirme çalışmalarında da kullanılabilirliğinin göstergesidir.

Geri kazanım işlemi 0,1 M Tiyoüre + 0,1 M HNO_3 çözeltisi ile yapılmış ve Au^{3+} iyonları kolaylıkla kazanılmıştır. Bu işlem neticesinde reçinenin yeniden kullanılabilirliğini araştırmak amacıyla tekrar adsorpsiyon çalışması yapılmıştır.

Sonuçlar incelendiğinde; reçinenin geri kazanım işlemi sırasında yapısının bozulmadığı ve tekrar kullanılabilir olduğu anlaşılmıştır.

Yine kolon çalışmalarında, 0,2 mL/dk ve 3 mL/dk akış hızlarında çalışılarak adsorpsiyon veriminin dūřuk akış hızında, geri kazanım veriminin ise; yūksək akış hızında fazla olduğu sonucuna varılmıştır.

Kolon çalışmalarında da Au^{3+} iyonunun, seçimli olarak Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının bulunduğu çözeltiden kolaylıkla zenginleştirilerek ayrılabilceği sonucuna varılmıştır. Melamin formaldehit tiyoüre reçinesi, endūstriyel faaliyet gōsteren işletmelerde ya da laboratuvar ortamında altın kullanılarak gerçekleştirilen reaksiyonlar neticesinde altın metalinin geri kazanımında kullanılabilir.

BÖLÜM 8. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Melamin-formaldehit-tiyöüre (MFT) reçinesi ile çözeltilerden Au^{3+} iyonlarının Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonları yanından kazanılması çalışılmış ve elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

MFT reçinesi ile Au^{3+} iyonlarının kazanılmasında en uygun olarak pH=2'de çalışılması gerektiği bulunmuştur. Bu pH değerinde birçok metal iyonu çözünebilmektedir. Bu sayede reçine, çökelti verecek başka metal hidroksitleri ile kirlenmeyecektir. Daha düşük pH veya daha yüksek asit içeren ortamlarda da çalışılabilir ancak reçinenin adsorpsiyon verimi düşecektir. Asidik bölgede yüksek adsorpsiyon olması, polimerik- $NH^+ \cdot Au(Cl)_4^-$ iyonik etkileşiminin etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

Reçinenin üretimi esnasında, tane boyutunun etkisi, reçinenin daha aktif hale getirilmesi gibi çalışmalar üzerinde durularak reçinenin verimliliği artırılabilir. Ayrıca reçinenin özellikleri daha geniş olarak incelenebilir.

Yapılan deneysel çalışmalarda MFT reçinesinin adsorpsiyon kapasitesi 0,246 mmol Au^{3+}/g reçine olarak bulunmuştur. Bu seyreltik çözeltiler için uygun bir reçine olduğunu göstermektedir.

Seçimli adsorpsiyon çalışmalarında Au^{3+} yanında Cu^{2+} ve Zn^{2+} iyonlarının da bulunduğu ortamdan Au^{3+} iyonlarının kazanılabileceği bulunmuştur. Bu sonuç birçok temel, alkali ve toprak alkali metal iyonlarından da ayrılabilceğini göstermektedir. Fakat Ag^+ , Pd^{2+} , Cd^{2+} gibi metal iyonları için de aynı araştırmalar yapılmalıdır.

MFT reçinesi, altın üretiminde aktif karbon yerine kullanılabilir ya da aktif karbondan önce kullanılarak ön zenginleştirme yapılabilir.

Bu çalışmada, klorür içeren çözeltilerden Au^{3+} kazanılması çalışılmıştır. Klorür konsantrasyonunun etkisi geniş bir şekilde incelenebilir. Ayrıca, siyanür, tiyosülfat, bromür v.b. içeren çözeltilerden Au^{3+} kazanılması araştırılabilir.

MFT reçinesi ile Au^{3+} kazanımında geri kazanım çözeltileri ve konsantrasyonları ayrı bir çalışmada incelenebilir.

Azot, oksijen, kükürt ve fosfor donör atomları içeren şelat oluşturuçu reçineler sentezlenerek Au^{3+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Hg_2^{2+} ve Pd^{2+} kazanılması, yapılacak ayrı çalışmalarda araştırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] CAMEL, V., Solid Phase Extraction of Trace Elements, Review, *Spectrochimica Acta Part B*, 58(7), 1177–1233, 2003.
- [2] DEAN, J., R., *Methods for Enviromental Trace Analysis*, John Wiley & Sons Ltd, Northumbria University, Newcastle, England, 150-158, 2003.
- [3] GARG, B. S., SHARMA, R. K., BHOJAK, N., MITTAL, S., Chelating Resins and Their Applications in the Analysis of Trace Metal Ions, *Microchemical Journal*, 61(2), 94–114, 1999.
- [4] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination Polymers Prog., *Polym. Sci.*, 25(3), 343–370, 2000.
- [5] SANCHEZ, J., M., HIDALGO, M., SALVADO, V., The Selective Adsorption of Gold(III) and Palladium(II) on New Phosphine Sulfide-Type Chelating Polymers Bearing Different Spacer Arms, Equilibrium and Kinetic Characterization, *Reactin and Functional Polymers* 46, 283-291, 2001.
- [6] TUNALI, N., OZKAR, S., *Anorganik Kimya*, Gazi Üniv., Yayın No:158, Ankara, 1993.
- [7] 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.
- [8] NO, B., Y., KIM, M., G., Syntheses and Properties of Low-Level Melamine-Modified Urea–Melamine–Formaldehyde Resins, *Journal of Applied Polymer Science*, 93(6), 2559–2569, 2004.
- [9] PEHK, P., C., T., SIIMER, K., Hydroxymethylation and Polycondensation Reactions in Urea–Formaldehyde Resin Synthesis, *Journal of Applied Polymer Science*, 100(2), 1673–1680, 2006.
- [10] SHAMSIPUR, M., JAVANBAKHT, M., GHASEMİ, Z., GANJALI, M., R., LIPPOLIS, V., GARAU, A., Separation, Preconcentration and Determination of Trace Amounts of Silver Ion in Aqueous Samples Using Octadecyl Silica Membrane Disks Modified with Some Recently Synthesized Mixed Aza-thioether Crowns Containing 1,10-Phenanthroline Sub-unit and Atomic Absorption Spectrometry, *Separation and Purification*

- Technology, 28(2), 141–147, 2002.
- [11] ATIA, A., A., DONIA, A., M., YOUSIF, A., M., Synthesis of Amine and Thio Chelating Resins and Study of Their Interaction with Zinc(II), Cadmium(II) and Mercury(II) Ions in Their Aqueous, Solutions Reactive & Functional Polymers, 56(1), 75–82, 2003.
- [12] 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, 12(7), 753–757, 2004.
- [13] DONIA, A., M., ATIA, A., A., ELWAKEEL, K., Z., Gold(III) Recovery Using Synthetic Chelating Resins with Amine, Thio and Amine/mercaptan Functionalities, Separation and Purification Technology, 42(2), 111–116, 2005.
- [14] NI, C., YI, C., FENG, Z., Studies of Syntheses and Adsorption Properties of Chelating Resin from Thiourea and Formaldehyde, Journal of Applied Polymer Science, 82(13), 3127–3132, 2001.
- [15] ARRASCUE, M., L., GARCIA, H., M., HORNA, O., GUIBAL, E., Gold Sorption on Chitosan Derivatives, Hydrometallurgy, 71(1-2), 191-200, 2003.
- [16] ZUO, G., MUHAMMED, M., Thiourea-Based Coordinating Polymers Synthesis and Binding to Noble Metals, Reactive Polymers, 24(3), 165-181, 1995.
- [17] 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, 452(2), 223-230, 2002.
- [18] ATIA, A., A., Adsorption of Silver(I) and Gold(III) on Resins Derived from Bisthiourea and Application to Tetricval of Silver Ions From Processed Photo Films, Hydrometallurgy, 80(1-2), 98-106, 2005.
- [19] LIAN, N., CHANG, X., ZHENG, H., WANG, S., DONG, Y., LAI S., Synthesis and Efficiency of A Chelating Fiber For Preconcentration and Separation of Trace Au(III) And Pd(IV) From Solution Samples, Annali di Chimica, 95(9-10), 677-683, 2005.
- [20] KALEDKOWSKI, A., TROCHIMCZUK, A., W., Chelating Resin Containing Hybrid Calixpyrroles: New Sorbent for Noble Metal Cations, Reactive & Functional Polymers, 66(9), 957–966, 2006.

- [21] LIU, P., PU, Q., SU, Z., Synthesis of Silica Gel Immobilized Thiourea and Its Application to the On-line Preconcentration and Separation of Silver, Gold and Palladium Analyst, 125(1), 147–150, 2000.
- [22] BARTKOWIAK D. B., Preparation, Characterisation And Sorptive Properties Towards Noble Metals Of The Resins From Poly (Vinylbenzyl Chloride) Copolymers Reactive & Functional Polymers, 62(1), 115–128, 2005.
- [23] ROY, K., BASU, S., Separation of Gold and Silver Using A Chelating Resin–Thiosemicarbazide Incorporated Amberlite IRC-50, Indian Journal of Chemistry-Section A, 44(3), 531-534, 2005.
- [24] QU, R., SUN, C., JI, C., XU, Q., WANG, C., CHENG G., The Sorption Mechanism Of Au(III) On Sulfur-Containing Chelating Resin Poly[4-Vinylbenzyl (2-Hydroxyethyl) Sulfide], European Polymer Journal, 42(2) 254-258, 2006.
- [25] ACARKAN, N., Bolkardağ Altın-Gümüş-Kurşun-Çinko Cevherlerinin Değerlendirilme Olanaklarının Araştırılması, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1984.
- [26] SAVITSKII, E., M., PRINCE, A., Handbook of Precious Metals, Hemisphere Publishing Corp., New York, 1981.
- [27] ARSLAN, F., ARSLAN, C., AÇMA, E., Türkiye'deki Altın Cevherlerinin Değerlendirilme Olanaklarına Genel Bakış, Metalürji Mühendisliği, Altın Raporu, 43–51.
- [28] ÖNAL, G., Cevher Hazırlamada Flotasyon Dışındaki Zenginleştirme Yöntemleri, İTÜ Yayını, Sayı: 1156, İstanbul, 1980.
- [29] MITCHELL, F., B., The Practice of Mineral Pressing, Electrical Pres, London, 1950.
- [30] DORR, J., N., V., BOSQUI, F., L., Cyanidation and Concentration of Gold and Silver Ores, (2nd ed.), U.S.A Mc Graw Hill Hook Com., 1950.
- [31] ARSLAN, F., ARSLAN, C., AÇMA, E., Altın ve Gümüş Ekstraksiyonunda Siyanür Liçine Alternatif Prosesler, Metalürji Dergisi, TMMOB Metalürji Mühendisleri Odası, Ankara, 1993.
- [32] HISKEY, B., AKTURI, V., P., Dissolution Chemistry of Gold and Silver in Diffrent Lixiviants, Miner, Process, Extract, Metal, Rex., 95–134, 1988.
- [33] YÜCE, A., E., Çevresel Etkileri ve Doğrultularıyla Altın Madenciliği, TMMOB Çalışma Raporu, No: 7, İstanbul, 1997.

- [34] DAVIS, A., TRAN, T., YOUNG, D., R., Solution Chemistry of Iodide Leaching of Gold, *Hidrometallurgy*, 32, 143–159, 1993.
- [35] GUPTA, C., K., MUKHERJEE, T., K., *Hydrometallurgy in Extractive Processes*, 1-2, CRC Press Inc., 1990.
- [36] YANNOPOULOS, J., C., *The Extractive Metallurgy of Gold*, Van Nostrand Rein Hold, 1991.
- [37] FISHER, J., WEIMER, D., A., *Precious Metalls Plating*, Teddington, R. Droper Ltd., 1964.

ÖZGEÇMİŞ

Abdülhakim AYDIN, 1980 yılında Sakarya' da doğdu. İlköğrenimini Atatürk İlkokulunda, Orta öğrenimini Atatürk Ortaokulunda ve Lise öğrenimini Ali Dilmen Lisesinde tamamladı. 1999 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Kimya bölümünü 2003 yılında bitirdi. Aynı yıl Mefkure Dersanelerinde başladığı görevine devam etmektedir.