

**DEĞERLİ METAL RAFİNERİ ATIKSULARINDAN ALTIN, GÜMÜŞ VE PLATİN
GRUBU METALLERİN ADSORPSİYON İŞLEMİ İLE GİDERİMİ**

MANOLYA ÇAKMAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

2023

T.C.
TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



DEĞERLİ METAL RAFİNERİ ATIKSULARINDAN ALTIN, GÜMÜŞ VE PLATİN
GRUBU METALLERİN ADSORPSİYON İŞLEMİ İLE GİDERİMİ

MANOLYA ÇAKMAK

0009-0007-5142-9252

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

HAZİRAN-2023

Her hakkı saklıdır.

ÖZET

DEĞERLİ METAL RAFİNERİ ATIKSULARINDAN ALTIN, GÜMÜŞ VE PLATİN GRUBU METALLERİN ADSORPSİYON İŞLEMİ İLE GİDERİMİ

Manolya ÇAKMAK

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

İkinci Danışman: Doç. Dr. Deniz İzlen ÇİFÇİ

Değerli metal rafinerinde değerli metallerin saflaştırılması üzere uygulanan prosesler sonucu oluşan atık sularda önemli miktarla değerli metal (Altın, Gümüş) ve Platin Grubu Metaller içermektedir. Uygulanabilirliğin yüksek, ekonomik maliyetin düşük ve çevreye olan zararın az olabilmesi için çeşitli aktif karbonlar kullanılarak adsorpsiyon yöntemi ile atık sularda giderim yapılarak deneysel olarak incelenmiştir. Kömür bazlı ve Hindistan cevizi bazlı aktif karbonlar kullanılarak pH ve miktar değişkenleri üzerine denemeler yapılmış ve adsorpsiyon için max. şartlar belirlenmeye çalışılmıştır. Sonuç kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde, hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde daha yüksek değerli metal adsorpsiyonu sağlandığı gözlemlenmiştir. Miktar çalışmalarında ise kömür esaslı aktif karbon kullanıldığında Pd ve Pt metal adsorpsiyonu 0,6 g değerinden sonra değişmezken, Ag ve Au metal adsorpsiyonu 1,0 g aktif karbon miktarına kadar artmıştır. Hindistan cevizi esaslı aktif karbon da ise aktif karbon miktarının 0,5 g değerinden 0,6 g değerine artması ile değerli metallerin adsorpsiyonu önemli derecede artarken, 0,5 g ile 1,0 g aktif karbon miktarı aralığında değerli metal adsorpsiyon verimi değişimi oldukça az olmuştur. Yapılan bütün çalışmalar sonucu izotermeler incelendiğinde Langmuir izotermine daha uygun olduğu saptanmıştır. Kömür ve hindistan cevizi esaslı aktif karbonlar ile değerli metal adsorpsiyonu karşılaştırıldığında kömür esaslı aktif karbonun daha verimli olduğu sonucuna varılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Değerli Metal, Platin Grubu Metaller, Adsorpsiyon, Aktif Karbon, Atıksu, Rafineri

ABSTRACT

REMOVAL OF GOLD, SILVER AND PLATINUM GROUP METALS FROM PRECIOUS METALS REFINERY WASTEWATER BY ADSORPTION

Manolya ÇAKMAK

Department of Environmental Engineering

MSc. Thesis

Supervisor: Prof. Dr. Yalçın GÜNEŞ

Co-Supervisor: Assoc. Prof. Deniz İzlen ÇİFÇİ

The wastewater generated as a result of the processes applied for the purification of precious metals in the precious metal refinery contains significant amounts of precious metals (Gold, Silver) and Platinum Group Metals. In order to have high applicability, low economic cost and less damage to the environment, it has been experimentally investigated by removing waste water by adsorption method using various activated carbons. Experiments were made on pH and quantity variables using coal-based and coconut-based activated carbons and max. conditions have been determined. In conclusion: It was observed that higher precious metal adsorption was achieved with charcoal based activated carbon at pH 3 and coconut based activated carbon at pH 1 value. In quantity studies, when coal-based activated carbon was used, Pd and Pt metal adsorption did not change after 0.6 g, and Ag and Au metal adsorption increased up to 1.0 g activated carbon. In coconut based activated carbon, adsorption of precious metals increased significantly with the increase of activated carbon amount from 0.5 g to 0.6 g, while the change in precious metal adsorption efficiency was very low between 0.5 g and 1.0 g activated carbon amount. . As a result of all the studies, when the isotherms were examined, it was determined that it was more suitable for the Langmuir isotherm. When the precious metal adsorption was compared with coal and coconut based activated carbons, it was concluded that coal based activated carbon was more efficient

Keywords: Precious Metal, Platinum Group Metals, Adsorption, Activated Carbon, Wastewater, Refinery

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
KISALTMALAR DİZİNİ	vii
TEŞEKKÜR	viii
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	1
1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı.....	2
2. DEĞERLİ METALLER	3
2.1 Değerli Metaller	3
2.2 Altın	3
2.2.1 Altının Tarihçesi	3
2.2.2 Altının Doğada Bulunuşu	4
2.2.3 Altının Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri	4
2.3 Gümüş	5
2.3.1 Gümüşün Doğada Bulunuşu	5
2.3.2 Gümüşün Fiziksel, Kimyasal Özellikleri.....	7
2.4 Platin Grubu Metaller	9
2.4.1 Platin Grubu Metallerin Tarihçesi	9
2.4.2 Platin Grubu Metallerin Fiziksel Özellikleri.....	10
2.4.3 Platin Grubu Metallerin Kimyasal Özellikleri	11
2.5 Bazı Değerli Metallerin Rafinasyonları	12
2.5.1 Altın Rafinasyonu	12
2.5.2 Gümüş Rafinasyonu.....	17
2.5.3 Rodyum Rafinasyonu.....	18
2.6 Rafineri Proses Atıksuları	19
2.6.1 Atıksuların Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle İşlenmesi	19
2.6.2 Atıksuların İşlenmesinde Diğer Yöntemler	20
2.7 Adsorpsiyon	21
2.7.1 Adsorpsiyon Çeşitleri.....	22
2.7.2 Adsorpsiyon İzotermi	22

2.7.2.1 Freundlich İzotermi.....	23
2.7.2.2 Langmuir İzotermi	24
2.8 Aktif Karbonun Özellikleri	24
2.8.1 Aktif Karbonun Molekül ve Kristal Yapısı	25
2.8.2 Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı	25
2.8.3 Aktif Karbonun Fiziksel Formları	26
2.9 Değerli Metallerin Geri Kazanımı için Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları.....	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	28
3.1 Atıksu Numunesi ve Karakterizasyonu.....	28
3.2 Atıksu Arıtımı Çalışmaları.....	29
3.2.1 pH Etkisi	29
3.2.2 Aktif Karbon Miktarı	30
4. DENEYSEL BULGULAR.....	31
4.1 Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi.....	31
4.1.1 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi	31
4.1.2 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi	34
4.2 Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi	37
4.2.1 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi.....	37
4.2.2 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi.....	40
4.3 Değerli Metal Adsorpsiyonunda İzoterm Modelleri	43
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
KAYNAKLAR	47
TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER	53
ÖZGEÇMİŞ	54

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 Gümüş Diğer Fiziksel Özellikleri.....	8
Çizelge 2.2 Platin Grubu Metallerin Fiziksel Özellikleri	11
Çizelge 3.1 Değerli metal rafinasyon fabrikasından alınan atıksuyun özellikleri	28
Çizelge 3.2 Farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmaları	29
Çizelge 3.3 Farklı aktif karbon miktarlarında yapılan adsorpsiyon çalışmaları.....	30
Çizelge 4.1 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi Verimi	34
Çizelge 4.2 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi Verimi	37
Çizelge 4.3 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi Verimi	40
Çizelge 4.4 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi Verimi.....	43
Çizelge 4.5 Kömür esaslı aktif karbon ile adsorpsiyon izotermi	44
Çizelge 4.6 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile adsorpsiyon izotermi.....	45

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 4.1 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Ag metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	31
Şekil 4.2 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Au metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	32
Şekil 4.3 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pd metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	33
Şekil 4.4 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pt metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	34
Şekil 4.5 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Ag metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	35
Şekil 4.6 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Au metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	35
Şekil 4.7 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pd metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	36
Şekil 4.8 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pt metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g).....	37
Şekil 4.9 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Ag metali adsorpsiyon verimi (pH: 3).....	38
Şekil 4.10 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Au metali adsorpsiyon verimi (pH: 3).....	39
Şekil 4.11 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pd metali adsorpsiyon verimi (pH: 3).....	39
Şekil 4.12 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pt metali adsorpsiyon verimi (pH: 3).....	40
Şekil 4.13 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Ag metali adsorpsiyon verimi (pH: 1).....	41
Şekil 4.14 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Au metali adsorpsiyon verimi (pH: 1).....	41
Şekil 4.15 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pd metali adsorpsiyon verimi (pH: 1).....	42
Şekil 4.16 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pt metali adsorpsiyon verimi (pH: 1).....	43

KISALTMALAR DİZİNİ

Ag	Gümüş
Au	Altın
Bi	Bizmut
Cd	Kadmiyum
Co	Kobalt
Cr	Krom
Fe	Demir
Ge	Germanyum
Cu	Bakır
Ir	İridyum
IUPAC	Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
M.Ö.	Milattan Önce
M.S.	Milattan Sonra
Ni	Nikel
O	Oksijen
Os	Osminyum
Pb	Kurşun
Pd	Paladyum
Pt	Platin
PGM	Platin grubu metaller
Rd	Rodyum
Ru	Rutenyum
Sb	Antimon
Si	Silisyum
Zn	Çinko

TEŞEKKÜR

Rafineri atık sularında adsorpsiyon ile değerli metal geri kazanım çalışmaları yapılan bu tez çalışmamda laboratuvar ve analiz desteği sağlayan, yüksek Lisans çalışmamı destekleyen Nadir Metal Rafineri San. ve Tic. A.Ş.'ye ve Yönetim Kurulu Başkanı Abdullah TÜTÜNCÜ'ye, bu yolda ilerlememi sağlayan ve beni her koşulda destekleyen Çevre Mühendisi Hanife ÖZTÜRK'e teşekkürü bir borç bilirim.

~~Bu~~ tez çalışmam boyunca fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren danışmanım Yalçın GÜNEŞ' e, tez çalışmalarımındaki deneylerimde bütün tecrübesini benimle paylaşan ve tez yazım aşamasında bana destek olan ikinci danışmanım Deniz İzlen ÇİFÇİ' ye teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Eğitim ve öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir şekilde esirgemeyen ve zorlu zamanlarımda yanımda olan annem Gülten SELKİ' ye babam Oktay SELKİ' ye sevgilerimi, saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak tez çalışmalarım sırasında sabır, destek ve anlayışı esirgemeyen ve her zaman yanımda olan; her pes ettiğimde bana cesaret veren biricik eşim Mehmet ÇAKMAK' a çok teşekkür ederim.

Manolya ÇAKMAK

Kimyager

1. GİRİŞ

Birçok endüstrilerde kullanılan değerli metal ile kaplama prosesleri sonucu oluşan temizleme suları, metallerin saflaştırılmasında uygulanan proseslerden çıkan atıksular, fotoğrafçılık sektöründe oluşan banyo suları düşük derişimlerde değerli metal içermektedir. Farklı sanayi prosesleri sonucu oluşan bu atıksulardaki değerli metallerin saflaştırılması son zamanlarda ekonomik açıdan önemli hale gelmiştir (Yılmaz, 2005).

Kuyumculuk sektörü incelediğinde son zamanlar da Türkiye’de yılda 270.000 kg kadar altın takı imalatı yapıldığı verilerine ulaşılmıştır. İmalat esnasında uygulanan hidrometalurjik çalışmalar sonucu oluşan atık sular ele alındığında geri kazanımları içerdikleri değerli metal miktarından dolayı ekonomik olarak önem kazanmaktadır (Yılmaz, 2005).

Karbon, endüstride oldukça fazla kullanım alanına sahip element olup her yıl kullanım alanı sürekli olarak artar. Günlük yaşantımızda gazete, dergi ve kitapların mürekkebinde siyah pigment olarak, otomobil boyalarının siyah rengine otomobil lastiklerinde ve daha pek çok yerde karşımıza çıkmaktadır (Çiçek, 1998).

Aktif karbon, birçok maddeyi adsorplamaya karşı gösterdiği ilgiye ulaşmıca kadar karbonize ve aktive etmek için pek çok ön işlemler uygulanmış biçimsiz olan karbondur. Günümüzde pek çok alanda aktif karbon kullanılır. Endüstriler incelendiğinde en mühimi gıda sanayisi ve atık sulardaki giderimlerdir (Çiçek, 1998).

1.1 Literatür Özeti

Rafinasyon atıksulardan Altın, Gümüş ve Platin Grubu metallerin aktif karbon kullanılarak adsorpsiyon prosesine dayanılarak geri kazanımı üzerine çalışılan bu tezde, literatür araştırmalarında ilk olarak Altın-Gümüş-Platin Grubu Metallerin (Platin ve Rodyum) tarihçeleri, doğada bulunuşları, karakteristik özellikleri vb. hususlar üzerine durulmuştur. Endüstriyel atıksuların nasıl işlendiği konusuna değinilerek özellikle rafinasyon atıksulardan değerli metal giderim konusunda literatür araştırması yapılmış ve bu konuda bilgi verilmiştir.

Son zamanlarda ilerleyen teknoloji ile ve ekonomik açıdan kullanımın daha elverişli olmasından kaynaklı aktif karbonların araştırmalara konu olması rafinasyon sektörü içinde bir avantaj olabileceği konusuna değinilmiştir. Ve bu konuda çeşitli literatür taramaları yapılarak aktif karbonların neler olduğu, karakteristik özellikleri, kullanım alanları gibi çeşitli bilgilere ulaşarak bu tez çalışmasında da bilgi konusu olmuştur. Aktif karbonun adsorpsiyon prosesine

dayanarak yapmış olduğu tutunumlar sayesinde geri kazanımların mümkün olduğu çalışmada adsorpsiyon araştırılarak literatürde bu konulara değinilmiştir. Özellikle adsorpsiyonun ne olduğu, çeşitleri ve izotermi konusunda geniş bir araştırma yapılmış bu husularda tek tek açıklamalar yapılmıştır.

1.2 Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

Bu tez çalışmasının amacı, çevreye duyarlı çalışma prensiplerini ön planda tutularak geri kazanım işlemlerinin uygulanmasında sürdürülebilir bir yaşamın sağlanabilmesi için; çevreyi koruma bilincine duyarlı yeni teknolojileri ve bilimsel çalışmaları kullanarak, Değerli Metal Rafineri atık sularından farklı aktif Karbon kullanarak Altın, Gümüş ve PGM grubu metallerin adsorpsiyon davranışının belirlenmesidir.

2. DEĞERLİ METALLER

2.1 Değerli Metaller

Değerli metaller terimi, gümüş (Ag), altın (Au), paladyum (Pd), platin (Pt), rutenyum (Ru), rodyum (Rh), iridyum (Ir) gibi önemli ekonomik maliyeti olan nadir ve kimyasal olarak inert elementler olarak bilinmektedir (Nakhjiri vd., 2022). Değerli metaller genellikle oksitlenmediğinden, aşınmadığından ve doğal olarak kararmadığından dolayı takı malzemeleri imal etmek için kullanılmakta ve son zamanlarda elektronik cihazların ve endüstriyel bazı katalizörlerin imalatında kullanılmaktadır (Chen vd., 2014). Bu nedenle, değerli metaller atık ve atık su numunelerinde yaygın olarak bulunmaktadır.

Nadirlik, değerli metallerin en belirgin özelliği olup, yer kabuğunun sadece küçük bir kısmından oluşmaktadır (Seehra ve Bristow, 2018). Değerli metaller önemli yoğunluklara (Ag için 10,5 ila Ir için 22,6 arasında değişen özgül ağırlıklar), korozyona karşı iyi bir dirence, uygun fizikokimyasal özelliklere (yani süneklik ve elektrik iletkenliği) ve ışık yansıtma özelliğine sahiptir ve kimyasal reaktiviteleri diğer elementlere göre düşüktür (Nakhjiri vd., 2022). Ayrıca değerli metallerin erime noktası, diğer metallere göre çok daha yüksektir ve bu yüzden de eritilmesi ve yeniden şekillendirilmesi için yüksek miktarda ısı gerekmektedir (Bringas, 2003).

2.2 Altın

2.2.1 Altının Tarihçesi

Altın, kolay şekillendirilebilen, yumuşak ve parlak sarı rengi dolayısı ile insanların ilginç çekmektedir (Erdem, 2006).

Altın M.Ö 4000 yıllarında Mısırlılar tarafından bulunmuş ve para olarak kullanılmıştır (Ağircan,2014). Mısırlılar altını kil yapıdaki şalümol kazan içerisinde ısıtarak, külçe kalıplara dökerek kullanılmıştır (Ağircan, 2014). Altınla ayrıca eski Yunanlı, Asurlu, Mısırlı ve Etrüsklüler tarafından da birçok sanat eseri yapılmıştır (Erdem, 2006).

Altından ilk bahseden isin Hintli Vedanta'dır. M.Ö. 1000 li yıllarda ilk olarak edebi olarak ele almıştır. Daha sonra M.Ö 484-425 yılları arasında ise Herodot'un eserlerinde de altın elementinden bahsedildiği belirtilmektedir (Erdem, 2006). Lidya'lılar tarafından M.Ö. 600 senesinde ilk parayı altın olarak basmasından sonra Pers ve Makedonya'lar tarafından daha

sonra ise Roma imparatorluğunda ve daha pek çok imparatorlukta önem kazanmıştır (Erdem, 2006).

Altının önemli olduğu eski topluluk ele alındığında Amerika kıtasındaki Aztekler ve İnkalar, Yunanlar, İranlılar, Makedonyalılar, Asurlular, Sümerler ve Lidyalılar olduğu yapılan incelemeler sonucu anlaşılmıştır (Kalender, 2016). Türkler de ise altını Müslümanlığı kabul ettikten sonra sadece süs eşyası olarak kullanmaya başlamışlardır (Wikipedia, 2023). Türkiye'de en çok altın çıkarılan bölgeler; Mersin, Antakya, Niğde, Balıkesir, Kütahya, Bursa, İzmir'dir (Wikipedia, 2023).

2.2.2 Altının Doğada Bulunuşu

Altının doğada bulunduğu yerler incelendiğinde; yeryüzünde çok az yer kaplamakta ve toplu olarak da bulunmadığı görülmüştür (Erdem, 2006). Altın genellikle saf ve elektrik alaşımı olarak nadiren de tellüridler halinde de yer almaktadır (Ağırca, 2014). Altının yeryüzünde bulunma miktarı oldukça azdır ve yaklaşık olarak 0,005 ppm'e tekabül etmektedir (Erdem, 2006). Altın birçok yer kabuğunda dağılmış durumda bulunsun da, maddi olarak işlenebilir altın, Silisyum ve oksijen atomlarından oluşan sert, kristalli bir mineralde, bu minerallerin doğa sonucu oluşan yataklarında da bulunmaktadır (Ağırca, 2014). Deniz suyunda, elde edilmesine olanak vermeyecek kadar az bulunur (Erdem, 2016). Altının denizdeki konumu incelendiğinde ise deniz diplerinde ve daha çok deniz canlıları olan planktonlar tarafından adsorplanmış olarak nüfuz ettiği sonucuna varılmıştır (Erdem, 2016). Denizlerde az bulunmasına rağmen okyanuslar da çok daha yüksek oranlarda altın bulunur (Ağırca, 2014). Fakat okyanuslarda altını elde edebilmek için çok fazlası ile kütlelere sahip sularla çalışılma yapılacağından dolayı pek fazla tercih meselesi olmamıştır. Sınıflandırma diğer metallerle olan yakınlıklarına göre yapıldığında, altın mineral yapısında ona kimyasal benzerlik gösteren, bakır, gümüş gibi, elementlerle yer değiştirebilmektedir ve boşlukları doldurulmuş halde pirit, arsenopirit, kalkopirit, stibnit, orpiment ve realgar içerisinde bulunabilmektedir. Altının içerisinde bulunan diğer mineraller ise; kustelit, aurokuprit, aurostibit, rodit, kalaverit, silvanit, tetsit, kennerit ve petzit olarak sayılabilir (Ağırca, 2014).

2.2.3 Altının Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri

Kimyasal formülü Au olan altının kütle numarası 196.966569 ve atom numarası 79'dur (Mühür, 2015). Değerli metaller arasında altın iyi oksidasyon direncine ve sünekliğe sahip bir metal olup, dövülerek işlenebilirlik karakteri en yüksek olan parlak bir yumuşak metaldir

(Kalender, 2016; Nakhjiri vd., 2022). Altına soğuk çekim yapıldığında 10 µm' den daha ince çapa sahip bir tel oluşabilir ve dövülerek 0,2 µm kalınlığına kadar indirilebilir. Dövülebilir ölçüde yumuşak olması ona cilalanabilme kabiliyeti sağlar ve bu şekilde rengi parlak sarı olur. Altının kristalleşmesi kübik olarak gerçekleştiğinde çoğu zaman dağınık plakalar, taneler, ipliksi, yaprak şekilli ve kübik, oktahedral, dodekahedral yüzeyli yapılar küresel şekildedir. Ayrıca altın kimyasal olarak incelendiğinde yüksek ısı ve akım iletkenliğine sahip bir olduğu gözlenmiştir (Mühür,2015).

Altın elektron dizilimi [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s¹ şeklinde olan; elektron dağılımı incelendiğinde 1B grubu, 6 periyotta yer alan bir değerli metaldir. 0,1439 nm atomik yarıçapa sahip ve elektron dizilimi 6 için iyonik yarıçapları Au⁺ 0,1379 nm ve Au³⁺ için 0,085 nm olarak kabul görmüştür (Mühür,2015).

En inert metallik element olan altın, aşınmaya karşı çok büyük dayanıklılık sergilemektedir (Mühür,2015). Oksijen, sülfür ve selenyum gibi metallerle kimyasal reaksiyon vermez. Mineral asitler altını çözmemektedir (Selenik asit hariç) (Mühür, 2015). Dayanıklılığı yüksek olan altın oksijen, azot, hidrojen, kükürt ve iyot gibi metallerle hatta hava ile de tepkime vermemektedir. (Erdem, 2006). Altın Hidroklorik asitle ise yalnızca oksitleyen madde eşliğinde (ör: nitrik asit (HNO₃), oksijen (O₂), sülfat veya demir iyonları ve mangan dioksit (MnO₂) çözebilmektedir (Mühür, 2015). Fakat altını nadir olarak selenik asit çözerken, suyun ve halojenin de çözdüğü gözlemlenmiştir. (Kalender, 2016).

Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Ge, Ni, Pb, Sb, Si, Zn gibi metallerle altın alaşım oluşturabilirler. Civa ile altın farklı olarak bir reaksiyon verir ve altın partikülleri civa ile ıslanarak amalgam denilen karışımı meydana getirir. Bilin en iyi çözücülerden olan erimiş kurşun, ısı analizinde ve birtakım ikincil ergitme uygulamalarında kullanılmaktadır. Herhangi bir safsızlık içermeyen altın ve birçok altın alaşımı manyetiksel bir çekime sahip değilken, mangan ile tepkimeye girerek oluşturmuş olduğu alaşım çok az ve nikel, demir ve kobalt ile oluşturmuş olduğu alaşımları oldukça yüksek manyetik özelliğe sahiptir. (Mühür, 2015).

2.3 Gümüş

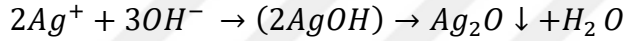
2.3.1 Gümüşün Doğada Bulunuşu

Gümüş yüzey kürede 8 milyonda bir bulunmaktadır. Bu oran ele alındığında aynı sırada olan civa ile 64. sırayı paylaşırlar (Wikipedia, 2023). Gümüş doğa olarak çok nadiren tek bir

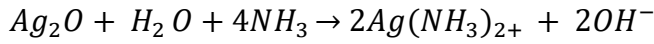
element halinde bulunur. Denizdeki bulunma oranına bakıldığında 80-280 ppb olduğu görülmektedir (Çetinkaya, 2001). Yeryüzünde bulunan ve ele alınan maden yatakları incelendiğinde ortalama gümüş içeriği 0,05-0,1 ppm arasında değiştiği gözlenmiştir (Mühür, 2015). Sülfüre karşı hassa bir metal olan gümüş, yer kürenin meydana gelmesi esnasında içeriği hemen hemen 10 ppm gümüş olan sülfürik oksit bileşikler halinde yer alırlar (Mühür, 2015).

Gümüş genelde nabit altın ile karışık kristal yapılıdır. Üstelik bakır ve başka metaller ve yarı metaller içeren formları da mevcuttur. Gümüş mineralleri içerisinde en mühimi Argentite (Ag_2S) ve Cerargyrite ($AgCl$) olarak literatürlerde yer almaktadır (Mühür, 2015). Çoğunlukla Argento (Ag^+) iyonu bileşikler renksizdir ve oksidasyon basamağında bulunmakta olan Ag^{+2} değerlikli ve Ag^{+3} değerlikli oksidasyon basamaklarının yer aldığı bileşiklerle mevcuttur (Çetinkaya, 2001).

Ag^+ iyonu bulunan solüsyon hidroksitli alkali ile reaksiyon verirse kahve renkli gümüş oksit (Ag_2O) çökeltisi oluşmaktadır. Kısa bir süre için oluşan gümüşhidroksit derhal parçalanarak stabilize olan oksit formuna geçer.

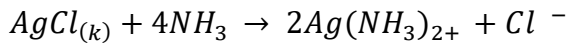


Meydana gelen stabilize Gümüşoksit, konsantrasyonu düşük olan amonyak ile reaksiyona girdiğinde çözünür ve, $Ag(NH_3)_2^+$ bileşimini oluşturur (Çetinkaya, 2001).

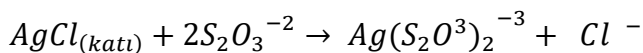


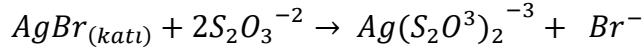
Bütün gümüş halojenür tuzları suda çok az çözünürken gümüşflorür bunların dışında tutulmaktadır. Çözünürlük sırası $AgF > AgCl > AgBr > AgI$ şeklindedir (Çetinkaya, 2001).

Gümüş klorür, konsantrasyonu düşük olan amonyak ile temasında direk çözünür (Çetinkaya, 2001).

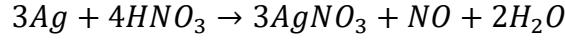


Gümüş bromür yüksek konsantrasyonlu amonyak ile çözünmektedir. Gümüş iyodür ise hiçbir şekilde amonyak ile tepkime vermemektedir. Gümüş klorür ve gümüş bromür sodyumtiyosülfat içeren solüsyonlar ile direk reaksiyon vererek çözünmektedirler (Çetinkaya, 2001).

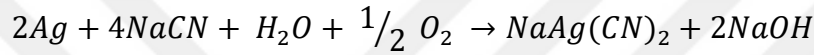
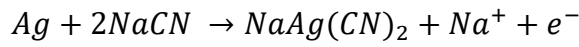




Gümüşnitratin elde edilme reaksiyonu gümüşün nitrik asit içerisinde çözünmesine dayanmaktadır. Endüstride genel olarak prosesler de oransal olarak birebir HNO₃/H₂O karışımı kullanılır (Çetinkaya, 2001).



Gümüş, siyanür solüsyonlarında sodyumlu veya potasyumlu formunda hem anodik oksidasyonu kimyasal olarak çözünebilmektedir (Çetinkaya, 2001).



Oluşan bileşikler ticari olarak kaplamacılıkta kullanılmaktadır (Çetinkaya,2001).

2.3.2 Gümüşüm Fiziksel, Kimyasal Özellikleri

Değerli metaller arasında gümüş en önemli elektriksel ve termal iletkenliğe ve görünür ışığın yansımaya sahip beyaz renkli metaldir (Çetinkaya, 2001; Nakhjiri vd., 2022). En güçlü ısı iletkenliğine ve en az elektrik temas direncine sahip gümüş yaygın olarak kullanılan ikinci ısı yansıtıcısıdır (Mühür, 2015). Gümüş, dövülebilen ve ışığı son derece kuvvetli reflakte eden bir metaldir. Uzayabilen bir metal olan gümüş bu karakteri ile 1 gram kadar gümüşten yaklaşık 2 km uzunluğunda ince uzun bir tel oluşturulabilmektedir (Kalender, 2016).

Gümüş, periyodik cetvelde Ag simgesi ile gösterilmektedir (Mühür, 2015). 47 Atom numarası ve atom ağırlığı 107,8682 ile periyodik tablonun 1B grubunda yer alır (Ertürk, 2004; Mühür, 2015). Gümüşün fiziksel özellikleri Çizelge 2.1’de verilmiştir. Değerli metal olan altın ve platin grubu metaller gibi değerli metaller grubunda yer alır ve bu grupta yer alan metallere geçiş metali de denmektedir (Ertürk, 2004, Mühür, 2015). Bu karakteristik özellik neticesinde bu değerli metallerin kimyasal özellikleri birbirine benzerdir, ne var ki gümüşün d10s1 olan elektron dizilişinden ve atom çapında herhangi bir düzenin olmamasından düzensizlikten kaynaklı birkaç kimyasal özellikleri ile diğer geçiş metallerinden ayrılmaktadır. (Ertürk, 2004).

Çizelge 2.1 Gümüş Diğer Fiziksel Özellikleri

ÖZELLİK	BİRİM	DEĞER
Yoğunluk	$d [g/cm^3]$	10,49
Ergime Sıcaklığı	T [°C]	960,5
	T [°K]	1233,65
Kaynama Noktası	T [°C]	1950
	T [°K]	2223,15
Ergime Sırasındaki %Hacim Artışı	%	5
Ergime Isısı	cal/g	24,9
Buharlaşma Isısı	cal/g	556
Kafes Yapısı		Yüzey Merkezli Kübik
Latis parametresi	Å	4,086
Atomik Yarıçap	Å	1,442
Elektrik Direnci	20 °C, $\mu\Omega/cm$	1,59
Termal İletkenlik		
0°C		0,999
100 °C		0,998
200 °C		0,896
300 °C		0,864
400 °C		0,844
500 °C		0,870
Elektriksel İletkenlik	20 °C, &IACS	108,4
Vizkozite	1043 °C, P	0,03697

Gümüş çoğunlukla çözeltilerde +1 iyon yüklü olarak bulunur ve renksizdir. Fakat +2 ve +3 oksidasyon basamaklarının da yer aldığı bileşikler vardır ve bunların elektron dizilişi; 2:8:18:18:1 ([Kr] 4d105s1) dir (Ertürk, 2004).

1965 senesinde Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği (IUPAC) ne bağlı Atomik Ağırlık Komisyonu gümüşün atom ağırlığı olarak kullanmakta olduğu 107.880 (O=16) sayısal veriyi 107.868 (12C=12) olarak önermiş ve kabul görmüştür (Çetinkaya, 2001). Gümüşün iki adet kararlı izotopu bulunmaktadır (107Ag (% 51,35) ve 109Ag (% 48,65)). Ayrıca atom ağırlıkları 102 ile 117 arasında değişen 25 adet radyoizotopu da bulunmaktadır (Ertürk, 2004).

Gümüş metalinin kazanımı için en yaygın yöntem adsorpsiyon olsa da başka bir seçenek olarak iyon değiştirme, biyosorpsiyon ve ekstraksiyon teknikleri de bulunmuştur. Bütün geri kazanım yöntemleri ele alındığında uygulanabilirliğin yüksek olması derişimin düşük olarak ekonomik açıdan uygun olması ve proseslerdeki performansın yüksek olması nedeniyle adsorpsiyon tekniğinin en uygun olduğu kanısına varılmıştır (Akkaya, 2016).

2.4 Platin Grubu Metaller

1900 senelerine dayanan kazı çalışmalarında platinin M.Ö. örneklerinde dekorasyon olarak süslemelerde ve M.S. ise daha çok ziynet eşyası olarak randıman alındığı kayıt altına alınmıştır. Afrika-Avrasya dışında kalan ana karalarında Kolombiya bölgesinde İspanyollar altın bulmaya çalışırken kırıntı olarak platin madenine rastlamışlardır (Mühür, 2015).

Periyodik çizelgede 8B grubunda yer almakta olan PGM ler; platin, paladyum, rodyum, rutenyum, osmiyum ve iridyumdur (Lyon, 2010). Osmiyum hariç diğer metaller standart koşullarda oksidasyona eğilim göstermezler (Özüdoğru, 2006).

Platin 1748, gruptaki diğer metaller ise 1800’lü yıllardan itibaren bilinirler (Hisar, 1964). PGM’ lerin diğer değerli metallere oranla daha düşük konsantrasyonlarda bulunduğu ve buna bağlı olarak da teknoloji açısından çok daha ehemmiyet taşıdığı görülmektedir (Brits, 2007). Fiziksel ve kimyasal olarak birbirlerine benzeyen doğada genellikle birlikte yer alan platin grubu metaller haiz oldukları başka karakteristik spesiyalite ile diğer metallerden ayrılarak kullanım alanı gün geçtikçe genişlemektedir (Kılıç, 2014).

PGM grubu elementlerin buharlaşma sıcaklığının fazla olması, elektriği iyi iletmeleri ve reaksiyonu hızlandıracak yönde pozitif eğilime sahip olmalarından dolayı birçok sanayi de kullanımları mevcuttur. Bunlara birkaç örnek verecek olursak; kimya sanayisi elektrik-elektronik sanayisi, cam sanayisi, ilaç ve otomotiv sanayi vb.dir (Özüdoğru, 2006).

2.4.1 Platin Grubu Metallerin Tarihçesi

Platini, Kristof Kolomb Amerikanın Amerika olduğunu bulmadan önce oradaki yerlilerin kullanılmış olmasına rağmen Avrupa da yaşayan yerlilerin bu metalden bahsetmeleri 1557 yıllarında olmuştur. İnsancılık inancını temel prensibi olarak benimseyen İtalyan Julius Sezar Skaliger, platin için “bu zamana kadar kullanılan herhangi bir İspanyol sanatı ile erimeyen” olarak adlandırmıştır (Jungen vd., 1995).

İspanyol yerlileri platini ilk bulduklarında Kolombiya yerlileri platine “platina” veya “küçük gümüş” demişlerdir (Junge vd.,1995).

Bu metali ilk keşfeden iki astronomdur; Antonio de Ulloa ve Don Jorge Juan y Santacilia 1735-1745 yıllarında İspanyol Kral V. Philip’in bu iki astronomu Peru’ya keşif için göndermesi ile başlayan buluş, Ulloa, “platina” yı bularak ona Kolombiya’da altın metali ile birlikte yer

alan ve işlem yapılamayan olarak tanımlaması ile devam etmiştir. Ulloa'nın 1748 yılına kadar bu bilinmeyen metalden bahsetmesi yasaklanmıştır. Diğer taraftan Charles Wood tüm bunlardan bağımsız olarak 1741'de metali ayırtmıştır ve 1803 yıllarında safsızlık içermeyen platini ilk bulan olmuştur. Hemen arkasından paladyum ve rodyum metalleri safsızlık içermeyen elde etmiştir (Akmırza, 2015).

Platin, standart hidrojen elektrotunun tanımında da kullanılmıştır (Kenkel vd., 2000).

Platin grubu metallerin kullanıldığı en önemli sektörlerden biri kuyumculuktur. Kuyumculukta platinin ilk kullanımı n 2000 yıl öncesine kadar dayanır. Platinin kullanıldığı ilk örnek M.S. 7. yüzyıl da Mısırlılara ait bir süs eşyası olarak tanımlanır. Daha sonra Kuzey Afrika' da yaşayan yerliler dere yatağında buldukları nabit platinden yüzük yaparak kuyumculuk sektörüne platinin girmesi adına adım atmışlardır. Modern olarak ise kullanılmaya başlanması 18. Yüzyıla dayanmaktadır. 1960 yılların sonunda Japonya' da platine olan talep artarak kuyumculuk sektörünün merkezi olmuşlardır. 1970 yılların sonunda ise özellikle Almanya' da ünlü tasarımcıların çalışmalarıyla platin kuyumculukta önemli bir yer almıştır. İlerleyen dönemler de diğer ülkelerde; İtalya, İngiltere, Amerika ve Çin' de platin talebi giderek artmıştır. Kuyumculukta vazgeçilmez bir hammadde olan platinin yanı sıra paladyum, rutenyum ve iridyumda alaşım olarak kullanılmaya başlanmıştır (Amil, 2006).

2.4.2 Platin Grubu Metallerin Fiziksel Özellikleri

Platin grubu metallerin fiziksel özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir. Platin grubu metallerin bağıl atom kütleleri, özkütleleri, erime sıcaklıkları ve buharlaşma ısıları yüksektir. PGM'ler demir içeren metaller ile bir grupta yer alırken birbirlerine benzedikleri noktalar yok denilebilecek kadar olmasına karşın doğada bir arada bulunmaları oldukça fazladır (Steel,1991). PGM'lerin sınıflandırılması; rutenyum-osmiyum, rodyum-iridyum ve platin-paladyum şeklindedir. Rutenyum ve osmiyum grubu platin-paladyum grubu ile karşılaştırılacak olunursa platin ve paladyumun çok daha fazla soy metal özelliği gösterir denebilir. Rutenyum ve osmiyum daha fazla değerlik elektronuna sahiptir ve rodyum ve iridyum ise +3 değerliğinde çok daha fazla stabilite gösterir. Ayrıca rutenyum ve osmiyum oldukça sert olduğundan daha fazla dirençli fakat çok sert olmasından dolayı kırılabilirliği daha fazladır, platin ve paladyum ise yumuşak ve esnektir bu yüzden dayanıklılığı daha azdır (Rao ve Trivedi, 2004).

Çizelge 2.2 Platin Grubu Metallerin Fiziksel Özellikleri

Özellik	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Atom Numarası	44	45	46	76	77	78
Atom ağırlığı (g)	101,7	102,9	106,7	190,2	192,2	195,1
Kristal Yapısı	HSP	YMK	YMK	HSP	YMK	YMK
Yoğunluk (g/cm ³)	12,14	12,4	12,02	22,6	22,6	21,4
Ergime Noktası (°C))	2334	1964	1554,9	3033	2466	1768
Direnç (x10 ⁻⁶ Ωcm)	6,8	4,33	9,93	8,12	4,71	9,85
Isıl İletkenlik (Wm ⁻¹ K ⁻¹)	105	150	76	87	148	73

PGM'lerin ısı iletkenliği ve elektrik direnci oldukça fazladır bu nedenle elektrik sanayide kullanılan ve üretilen parçalarda kullanımları oldukça yaygındır. Bu gruptaki metallerin elektromanyetik alan değ erlerinin yüksek olması iyonlarının çok rahat redükleme yapabildiğini gösterir bu özellik onların metalik olarak kalmasını sağlar. Bu karakteristik özellik sayesinde yeryüzünde metalik olarak bulunabilirler. Ayrıca alaşım olarakta bulunabilmektedirler (osmoiridyum alaşımı, sisserskit alaşımı) (Rao ve Trivedi, 2004). Diğ er bir yandan elektron ilgileri az olan bu grup metaller birçok kompleks yapıda tuz oluştururlar (Steel,1991).

2.4.3 Platin Grubu Metallerin Kimyasal Özellikleri

Platin grubu metaller kimyasal özellikleri bakımından birbirleri ile hemen hemen aynıdırlar. İlk sayılabilecek ortak kimyasal özellik zayıf elektroafiniteleriye sahip olmaları denebilir. Bu nedenle bu gruptaki metaller basit katyonlar oluşturamazlarken çok çeşitli kompleksler oluşturabilirler (Hisar, 1694). Oluşturdukları bu kompleksler sayesinde platin grubu metallerin rafinasyonunda günümüzde yaygınca kullanılan modern yöntemler geliştirilmiştir. Korozyon dirençleri yüksek olan ve kolay işlenebilir özellikteki PGM'lerin hepsi çok yüksek bir katalitik kabiliyettedir. Katalitik kabiliyeti sağlayan en önemli faktör gaz absorpsiyonlarının kuvvetli olmasıdır (Hisar, 1964, Steel, 1991).

Bu grup metallerin bir diğ er mühim ortak özellikleri ise Hidrojen bağı ile kompleks hidritleri oluşturabilmeleridir. Bu grup metalleri hidrojen soğurma karakteristikleri karşılaştıracak olursak ilk sırada paladyum gelirken hemen ardından platin gelir. Bu özellik sebebi ile hidrojen soğurumları kaplama yapmada “hidrojen kırılğanlığı” diye tanımlanırken iç gerilime sebebiyet vermesinden dolayı istenmeyen bir özelliktir. Fakat bu özellik otomotiv endüstrisi için kullanılmakta olan katalizörleri elverişli duruma getirmektedir (Rao ve Trivedi, 2004).

Bu grup metallerin bir diğerk ortak özellik yüksek termodinamik kararlılıklarıdır. Bu özellikleriyle altın metaline benzerlik gösterebilirler bile sulu çözeltilerine hava verilmiş durumda iken oksitlenme yapmazlar. Bu karakteristik özellik onlar için ince bir plaka olarak oksitlenen altın ile ayrılmasında çok önemli rol oynar (Kılıç, 2014).

Platin ve diğerk PGM içeren metallerin sulu çözeltilerin hava verilmiş durumda ve hatta hava ortamında da oksidasyon yapmadığı düşünülürken ilerleyen bilimsel çalışmalar ile beraber bu karakteristik özellik ilk Conway tarafından 1995 yılında aydınlanmıştır. Oksijen atomnu barındıran yüzeyine tutunurlar ve hemen ardından Platin ve Oksijen arasında bir yer değıştirme reaksiyonu olur ve farklı boyutlarda (Sırası ile 2 ve 3 boyutlu) oksitli bir plaka meydana gelir. Meydana gelen bu oksitli plaka yüzey pasifliğinin artırarak metalin çözünürlük karakterini düşürür. Altın hariç diğerk platin grubu metaller, yükseltgenmenin ve oksidasyonun olabileceği durumlarda oksijenin soğurulması ile meydana gelen oksit plaka neticesiyle pasifleşerek korozyona karşı mukavemetli olurlar. Tüm bunlar neticesinde solubilitesi yüksek olan karışık yapıda olan iyon grupları yok iken bu grup metaller bazik, asidik ve nötr solüsyonlarda aşınmaya karşı mukavemetlidirler (Kılıç, 2014).

2.5 Bazı Değerli Metallerin Rafinasyonları

2.5.1 Altın Rafinasyonu

Altın geri rafinasyonunda yaygın olarak yer alan teknikler;

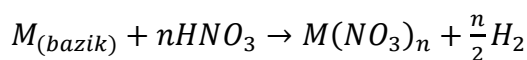
Küpelasyon: Altın ve gümüşün kurşundan ayrılması için kullanılan en eski ve en çok bilinen tekniktir (Ertürk, 2004). Bu yöntem altın ve gümüşü alkali metallerden geri kazanmak için kullanılır ve nicel(kantitatif) bir analiz olan miktar analizi içinde kullanılarak değerli metalin alaşımda kaçta kaç olduğu bilgisini verir (Erdem, 2006, Kalender, 2016). Fakat bu yöntemle altın, tam olarak soy metallerden ayrılamadığından rafinasyon %100 gerçekleşemez (Sumer, 2009).

Bu işlemdede küpel adı verilen ve kalsiyum fosfattan yapılmış potalar kullanılmaktadır ve kurşunlu Gümüş içerisindeki kurşun, pota tarafından tutulur ve altın – gümüş içeren dore metal pota yüzeyine nüfuz eder (Ertürk, 2004). Küpelasyon yönteminde ilk olarak alaşım ertitilir. Ergitme sonucu iki faz oluşur ve bunlar cüruf ve sıvı fazdır (Sumer, 2009). Altın, gümüş gibi değerli metaller metalik kısımda diğerk metaller ise cüruf kısımda toplanır (Kalender, 2016).

Küpelasyon tekniğinin yüksek verime sahip olmasının ana prensibi diğer metallere oranla, sıcaklığın çok yukarılarda tutularak eritilen kurşun ile soy metalin alaşım meydana getirme eğilimi çok daha fazladır (Kalender, 2016). Bu neticede kurşun metaline olan iğlinin yüksek olduğu soy metaller, safsızlıktan kurutulmak adına kurşun metali ile alaşım oluşturmuş olacaktırlar (Sumer, 2009). Cüruf oluşumunu destekleyen maddeler, kurşun oksit/Litarj ve redükleyici maddeler, safsızlaştırılacak olan madde ile potaya konulur (Kalender, 2016). Litarj, mangal kömürü ile karıştırılır redüksiyon için koşullar oluşturulur. Karışım redükleyici bir fırın ortamında eritilir ve daha sonra demirden yapılmış olan kalıplara döküm yapılır. Kurşun metali cüruftan ayrılır ve dövülerek şekillendirilir. Kurşun metalleri yaklaşık 900 °C’de fırına verilir, dore metal oluşana dek beklenir (Sumer, 2009). Bu basamakta redükleme işlemi meydana gelerek soy metaller kurşun metali ile beraber metalik kısma geçmiş olur ve diğer metaller ise cüruf kısmında oluşur (Kalender, 2016). Kurşun oksidin bir kısmı da buharlaşır (Sumer, 2009).

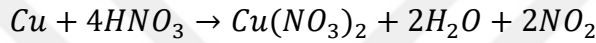
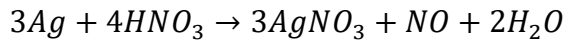
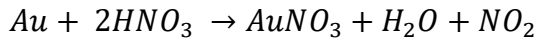
Kupellerin okside olmuş kurşun metalini adsorbe edecek kadar gözenekli olması istenen önemli bir özelliktir. Bu özellik ergimiş durumdaki fazların yüzey gerilimiyle alakalıdır. Kurşun oksidin yüzey gerilimi Kurşun metalinden daha yüksek olduğu için Kurşunoksit kupel yüzeyini ıslatarak gözenekler sayesinde absorplanır ve yüzey gerilimi yüksek olan altın, gümüş ve kurşun metalleri kupel yüzeyine nüfuz eder (Erdem, 2006).

Cevrekleme: Bu teknik, altın, gümüş ve bakır metallerini içeren alaşımlarındaki gümüş ve bakır metallerinin nitrat içeren çözeltiye geçmesiyle altın metalinin ise çözünmeyerek toz formda serbest kalma (ifraz) esasına dayanmaktadır (Ertürk, 2004). Bu işlem kuyumculardan gelen hurdanın, nitrik asitte çözünebilen gümüş, bakır ya da benzer metallerin eritilerek altın oranının %25’e veya daha düşüğüne çekilmesi prensibine dayanır (Sumer, 2009). Okside olabilme eğilimleri hidrojen metaline göre daha fazla olan yarı soy ve soy metaller, asit içerisinde çözündüğü esnada hidrojen oluşturmazlar ve metallerin, tuz solüsyonları oluşturabilmesi için yalnızca asit atomlarını parçalayarak olur (Ertürk, 2004). Alkali metal ve soy metallerin nitrik asit içerisindeki tepkimesi aşağıdaki gibidir;



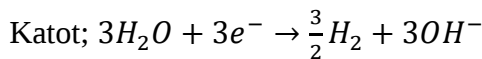
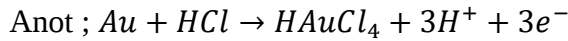
Bu reaksiyonlar gerçekleştiğinde, nitrik asit çözeltisinde altın ve diğer metaller çözünmeden kalmaktadır. Çözünmeden kalan kısmı alabilmek için nitrik asit çözeltisi süzülür. Bu kısım eritilir ve yaklaşık %99,5 saflıkta altın elde edilmiş (Sumer, 2009).

. Çözünme sırasında çok miktarda NO_x deşarj olarak havada serbest halde dolaşan azot monoksit oksitlenir ve NO₂'ye dönüşür. Bu gazların hepsi çok toksiktir. Liç işlemi çevresel yasaların izin verdiği bir kapalı reaktörlerde yapılması gerekmektedir. Çıkacak olan gazların hepsi absorpsiyon kulelerinde tutulur ve rejenere asit elde edilir (Ertürk, 2004).



Miller prosesi: Bu yöntem alkali metallerin ve gümüşün klorür formunda cüruf fazına geçirilerek ya da uçabilecek klor bileşiği olarak prosesden uzaklaşması sağlanarak altının saflaştırılmasıdır (Erdem, 2006). Bu yöntemin temel prensibi 400°C den daha yüksek sıcaklıklarda gümüş ve alkali metallerin klorla oluşturmuş oldukları bileşiklerinin altının klorla oluşturmuş olduğu bileşiğe oranla çok daha kararlılık göstermesine dayanır. Proseste eritilmiş olan altına klor gaz olarak üflenir ve safsızlıkların klorür meydana getirme eğilimleri göre sistemden uzaklaştırılır (Sumer, 2009). Gaz halindeki demir, çinko, kurşun, nikel vb. klorürler ilk olarak giderilen metallerdir. Sıvı yüzeyinde kalan gümüş klorür ve bakır klorür ise başka bir tabaka olarak uzaklaşır (Erdem, 2006).

Wohlwill elektrolizi: Bu teknikteki solüsyon 2 mol/l hidroklorik asit ve 2 mol/l tetrakloroaurik asittir (Erdem,2006). Çalışma sıcaklığı 65-75 °C olan bu teknikte anot geri kazanılmak için uğraşılacak altın, katot ise 0,25 mm kalınlığındaki saf altın levhadan oluşur (Erdem, 2006, Sumer, 2009). Bazen altın katot yerine Ti levha da tercih edilir (Sumer, 2009).



Elektrolizin işlemesi esnasında, anotta bulunan geri kazanım yapılacak altın asit çözeltisi içerisinde çözündürerek katotta biriktirilir. Cu, Pt ve Pd gibi metaller çözelti içerisinde

çözünmeden kalır ve gümüşün klorür ile oluşturduğu bileşiğin (AgCl) çözünürlük oranı daha az olmasından dolayı çöktürme oluşturarak dipte birirmektedir (Kalender, 2016).

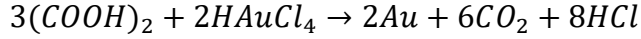
Au^+ iyonlarının Au^{3+} 'e ve Au^0 'a disproporsiyonlaşması sebebi ile çamur içinde altın kalabilir (Erdem, 2006). Wohlwill işleminde anot yüzeyinde pasivasyona sebep olmaması için Ag miktarı çok düşük olması gerekir (Erdem, 2006). Bu işlem esnasında kullanılan elektroliz hücresi parçalarına altını çok fazla biriktirdiğinden düşük miktarlardaki ifrazlar için kullanışlı değildir. Kuyumcuların altın hurdalarına, takozlara ve ramatlarına geri kazanım yapılacağına, ilk olarak Miller ya da çeyreklemeye gibi ön prosesler uygulanması gerekir (Erdem, 2006).

Fizzer Hücre İşlemi: Fizzer hücresi, wohlwil elektrolizindeki hücreye benzerlik gösterir (Kalender, 2016). Wohlwill hücresinde kirlenen çözeltiyi temizlemek için kullanılır ve kirlenmiş olan çözelti saflık oranı yüksek Altın klorür çözeltisi ile değiştirilmiş olması lazımdır (Kalender, 2016, Sumer, 2009). Bu işlemdeki amaç yüksek saflıkta altın klorürü çözeltisi oluşturmak olduğundan anot ve katot tam geçirgenlik sağlamayan bir zar ile sarılır. Bu şekilde çözünmemiş olan diğer metaller $[AuCl_4]$ çökelek meydana getirerek anotta tutulmaktadır (Kalender, 2016). Hidrojen migrasyonunu yarı geçirgen membran sağlar (Corti, 2001; Chmielewski vd., 1997). Kullanılan membran burada oluşan çökeleği anotta biriktirme ve çözünmeden kalan metal klorürlerini anot çamuruna çekme görevi yapar (Sumer, 2009).

Anotta bulunan gümüş miktarı %10'u asmaması gerekir. Eğer aşarsa pasivasyon olur. Fizzer Hücre İşleminin sağladığı en önemli yarar klorür çözelti oluşturulurken NO gazı açığa çıkmamasıdır. İşlem bittiğinde çözeltiye filtrasyon yapılarak kral suyu ile geri kazanım prosesinde uygulanan basamaklarla çöktürme gerçekleştirilir. (Sumer, 2009). Anotta biriken gümüş kazınır ve bu sayede gümüş rafinasyonu sağlanmış olur. Bu teknik daha çok miktar bazında daha düşük proseslere uygulamada kullanışlıdır (Kalender, 2016).

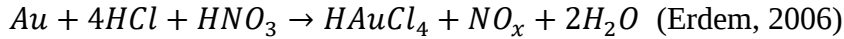
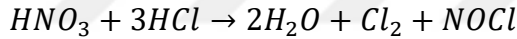
Solvent Ekstraksiyon: Bazen hammadde içeriği düşük altın içerebilir ya da çok kirli olabilir (Erdem,2006). Bu uygulamalarda saf ürün elde etmek zordur (Kalender, 2016). Bu nedenle temizleme yapabilmek için bu yöntem geliştirilmiştir (Kalender, 2016). Bu işlemde metal içeren çözeltinin onunla reaksiyona girmeyen bir organik çözelti ile karıştırılarak ayırma veya rafinasyon prensibine dayanır (Sumer, 2009) Metal iyonları organik çözeltiye aktararak, sulu çözeltiden ayırma işlemi yapılır. Metal ise yine bir sulu çözeltiyle sıyırma yapılarak kirli ve içeriği düşük çözeltiden temiz ve yüksek derişimde bir çözelti elde edilmiş olur (Sumer, 2009).

Ketonlar, alkollertribütilfosfat (TBP) ve aminlere benzer bir çok organik ile altın, klorür çözeltilerinden arındırabilir. Altının elde edilmesinden, çıkarılmasından sonra HCl ile işlenerek altınla beraber gelen metal kirleticilerden arındırılmış olur. Bu basamakta solvent temizle işlemi yapılmış olur ve bu basamaktan sonra organik oksalik asit ile direkt redükte edilerek altın elde edilir değildir (Kinneberg vd., 1996).

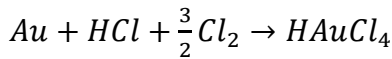
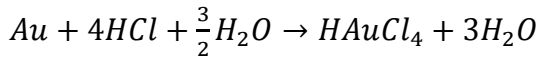


Selektif Oksidasyonla Rafinasyon Yöntemi: Bu yöntem, altına göre daha bazik olan kirleticileri oksidasyona dayanarak altından ayırma prensibine dayanır (Kalender, 2016). Eritilerek sıvılaştırılmış metale düzenli bir şekilde olarak oksijen verilir ve seçici olarak altından daha bazik olan safsızlıkların oksidasyon işlemi yapılmış olur (Erdem, 2006). Sıcaklık 1100°C ye ayarlanır, bazik cürufılaştırıcılar ilave edilir ve ergitme yapılır (Kalender, 2016). Bakıra kadar olan bazik metallerin çoğu Elingam diyagramına göre giderilmiş olur (Alcantara vd., 1999).

Kral Suyu Prosesi: Hacimce 3 e 1 oranında Klorik asit ve nitrik asidin karıştırılması ile oluşan çözeltiye kral suyu denir (Kalender, 2016). Altının rafinasyonunda kullanılan ve bilinen en eski yöntem olan kral suyu reaksiyonları;



Temel tepkimede gözlemlenen azot oksidin oluşmaması için nitrik asit değil de farklı bir yükseltgen tercih edilebilir. Bunlar klor gazı ve hidrojen peroksittir (Sumer, 2009).



İlave edilebilme kolaylığı nedeni ile hidrojen peroksit kullanım açısından daha elverişlidir (Erdem, 2006). Fakat çözünmüş basit metalleri etkisinin ve yüksek sıcaklık etkisinin peroksidin ayrışma verimini düşürmektedir (Erdem, 2006).

Kral suyuyla hurda reaksiyona girdiğinde altın, platin, paladyum, bakır, kurşun ve kalay vb. metaller çözünürken gümüş klorür, rodyum, rutenyum, iridyum ve osmiyum çözünmezler. Klorür içeren solüsyonlardan altını çöktürerek geri kazanım sülfütlü indirgen madde ile sağlanır.

Bu indirgen maddeler; sülfür dioksit, sodyum sülfid veya sodyum meta bisülfittir (Sumer, 2009). Çöktürme sonucu oluşan saf altının rengi sarıdır (Erdem, 2006). Renkte yeşile sönme varsa eğer bunun sebebi bakırın varlığı ve miktarıdır (Erdem, 2006).

Çözelti içerisinde bulunan çok fazla yoğunluktaki gümüşün varlığı, gümüş klorür çözeltisini meydana getirir ve sudaki çözünürlüğün az olması nedeni ile bu istenmeyen bir durumdur. İşlenecek olan kuyumcu hurdası, takozu ve ramatı yüzdesel oran olarak %10 ve daha fazla miktarda gümüş barındırdığında oluşacak etki çok fazladır. Etkiyi en aza indirmek adına daha az gümüş barındıran hurda-takoz veya ramatlar ile beraber işleme alınarak erime yapılır ya da nitrik asit çözeltisi ile ön prosese tabi tutulur (Raw, 2000, Önal, 1995, Manziek, 1990).

2.5.2 Gümüş Rafinasyonu

Gümüş ve altın genellikle bir arada bulunduklarından ayırma işlemi hususa dayanılarak yapılır. Gümüşü saflaştırılmasında kullanılacak olan metale “Dore Metal” denir. Dore metalin içerisinde %95-98 gümüş, %1-3 altın ve ayrıca diğer metaller; bakır, kurşun, bizmut, kadmiyum, nikel, demir, tellür, selen, platin ve paladyum bulunur (Walker, 1997, Rabah vd., 1989).

Gümüş Rafinasyonunda yaygın olarak bilinen iki teknik bulunur ve bunlar elektroliz yöntemine dayanır. İlk yöntem gümüşün seçici olarak katodik indirgeme yapıldığı “**Moebius Elektrolizi**” yöntemidir (Sumer, 2009). 1884 yılında Meksika’da geliştirilen bu yöntem daha sonra Amerika ve Almanya da hızla uygulanmaya başlanmıştır (Ertürk, 2004). Bu elektrolizde ilk önce anotta yer alan gümüş ve bakır anodik olarak oksitlenme yapılır ve derişik olmayan nitrik asit, gümüş nitrat, sodyum nitrat elektroliti içinde çözündürülür. Diğer empüriteler ve bakır gümüşle beraber redüklenmemesi için akımın düşük yoğunlukta olduğu ve katot için indirgeme potansiyelinin çok az olduğu bir veri belirlenmelidir. Bu şekilde katotta sadece gümüş elde etmiş olunur. Elektrolitin içindeki gümüş yoğunluğu düşer ve bakır yoğunluğu giderek artar. Elektroliz sırasında altın çamuru oluşur ve bu çamurun kaybolmaması için anotların etrafına keten torbalar asılarak çamurlar toplanır, yıkanır ve kurutulur. Daha sonra ise daha önce bahsetmiş olduğumuz Wohlwill Elektroliz yöntemine tabi tutulur. Nitrat banyosunda ise gümüşler redüklenir ve bu gümüşler dendritik kristaller olarak çoğalır. Bu kristaller daha sonra toplanır ve toplanan kristaller yıkanıp grafit potalarda ergitilerek anot şeklinde döküm yapılır (Sumer, 2009).

Gümüş rafinasyonunda bir diğer yöntem ise “**Balbach Thum Elektrolizidir**”. Çalışma prensibi Moebius elektrolizi ile özdeş elektrokimyasal şartlarda çalışmakta olan bu yöntemin geometrik düzeneği (Gürmen vd., 1997). Hücre boyutları açısından kısa bir tank olup banyo içinde aside dayanıklı refrakter malzeme kullanılmaktadır (Çetinkaya, 2001). Genellikle grafit ya da paslanmaz çelikten yapılan katot, hücre dibinde yer almaktadır. Balbach elektrolizinin Moebius’tan farkı, anotların yerleştirildiği ızgara dizaynıdır ve bu dizayn sayesinde Moebius’a göre daha verimli çalışmaktadır. Çünkü ızgara üstünde yatay olarak yerleştirilen anotların hepsi çözününceye dek elektrolitik işlem bitmez. Anot artığının yeniden ergitilmesi sorunun da bu sayede önüne geçilmiş olur. Diğer bir yandan da anodun külçe halinde kullanılması zorunluluğunun olmaması da Balbach’ın diğer bir yararlarıdır (Sumer, 2009).

2.5.3 Rodyum Rafinasyonu

Rutenyum, rodyum ve iridyum metalleri su varlığında çözünme göstermezler ve bu özellikten yararlanılarak ilk olarak rafinasyon için çözünmeyen bu metaller platine geri kazanım işlemleri uygulanırken oluşan iridyum ve rutenyum metalleri yoğunlukları bakımından yüksek bir çözelti ile karıştırılması gerekmektedir. Oluşan yeni karışımı eritebilmek adına uygun özellikteki potaya flaks ilave edilir ve bu flaks kurşun karbonat ve karbon içermelidir. Daha sonra sıcaklık oldukça artırılır ve ergimiş olan şarj kalıplara dökülerek üzerinde oluşan cüruf alınır. Bu aşamada Kurşunun içerisinde Rh, Ir, Ru, Os metalleri yer alır ve kurşun bunlar ile birlikte eritilerek granül formuna getirilir ve nitrik asit (HNO_3) ile reaksiyona sokulur. Bu aşamada kurşun ve gümüş çözünmektedir. Oluşan bu çözelti sistemden uzaklaştırılır ve kalan kısım platin grubu metalleri içermektedir. Kalan bu kısım sodyumbisülfatla (NaHSO_4) karıştırılır ve $500\text{ }^\circ\text{C}$ de fizyona uğratılmış olur ve bunun sonucunda rodyum sülfat kompleksi elde edilmektedir. Kompleks su ile ekstraksiyon yapılır ve filtre edilir. Daha sonra NaOH ilavesiyle $\text{Rh}(\text{OH})_3$ oluşur. . Oluşan $\text{Rh}(\text{OH})_3$, HCl içinde çözündürülür ve rodyum H_3RhCl_6 bileşiğini oluşturmuş olur. NaNO_2 ve NH_4Cl alkalilerin eklenerek artık H_3RhCl_6 ’dan $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ meydana gelir. HCl ile reaksiyon sonucu rodyum, $(\text{RhCl}_6)^{3-}$ anyonu formuna dönüşmüş olur. Safsızlıklar katyonik dönüşüme uğrayarak giderilmiş olur ve formik asit ilave edilir ve artık rodyum anyon halinden metal haline geçmiştir. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ’de Hidrojen içerisinde ısıtılarak rodyum süngeri olarak saf rodyum eldesi olur (Duman, 1999; Timur, 2008; Sumer, 2009).

2.6 Rafineri Proses Atıksuları

Rafineri atık sularının pH' ları düşük ve amonyum içerikleri oldukça yüksektir ve metal amin kompleksleri içerirler. Bu nedenle nötralizasyon ile işlenmezler. Bu atık suların içeriklerine bakılarak demir ve alüminyum tozları ile birkaç yöntemin bir araya getirilmesi ile işlenebilir. Bu yöntemler Sementesyan, nötralizasyon ve Redüksiyondur. Çevreye karşı oluşacak zararın en az indirgenmesi adına bu suların işlenmesi gerekir fakat bu işlemler teknik olarak fazlaca sorun barındırır ve oldukça maliyetlidir (Umeda vd., 2011).

Rafineri atık suları; altın, gümüş, paladyum, platin, iridyum gibi değerli metaller içermesinin yanı sıra daha maddi olarak daha düşük ekonomiye sahip olan bakır, nikel, çinko gibi metalleri de içerirler. Soy metallere göre daha düşük ekonomiye sahip olsalar bile bu metaller yine de bu husus da değerlendirilebilirler. Kompleks bileşik içermeyen atık sulardan değerli metal kazanımı yapıldıktan sonra proses atık suları, kimyasal çöktürme ile arıtılır (Şen,2015).

2.6.1 Atıksuların Kimyasal Çöktürme Yöntemiyle İşlenmesi

Endüstriyel atık sulardan metallerin arıtılmasında en bilinen ve uygulanan yöntem Kimyasal çöktürmedir (U.S.E.P.A., 2000).Düşük maliyetli oluşu endüstriyel açıdan kullanım avantajını arttırırken diğer yandan farklı atıklara göre farklı şekilde dizayna uygun olması da bu avantajı desteklemektedir. Bu yöntem çözünmemiş olan metal tuz komplekslerinin, metal hidroksit veya metal sülfür olarak çökelti oluşturacak şekilde üç sınıfta incelenir (Lewis, 2010).

Gelişmekte olan ülkelerde, atık sulardan metal giderimi yapılırken uygulanan en yaygın olarak hidroksit çöktürme kullanılır. Çözeltiyi alkali ortamında CaO , Ca(OH)_2 ya da NaOH ilave edilmektedir. Düşük çözünürlük değerlerine sahip olan metal hidroksitlerin, maddi olarak düşük maliyetli ve uygulanabilirliklerinin yüksek oluşu ve kolay bir PH ayarlamaya sahip olmaları sanayide çok fazla kullanılan kimyasal çöktürme yöntemi olarak nötralizasyonu ön plana çıkarır. Fakat çöktürme sonrası oluşan hidroksit içerikli çamurların çok çıkması ve bu atık çamurların çevreye verebilecek son derece yüksek zararından dolayı bertaraf edilmesi gerekmektedir. Bertaraf da uygulanan kirecin endüstriye verdiği ekstra maliyet 1980 li yıllardan sonra gelişmekte olan ülkeler için bu yöntemin terk edilmesine sebep olmuştur (Lewis, 2010).

Metal sülfür çamurları metal hidroksit içeren çamurlara oranla daha güzel kıvam alır ve bunların yıkanma özellikleri de oluşu, farklı pH aralıklarında düşük çözünürlük değerlerine

sahip olmaları ve bu neticede kademeli çöktürmeye daha fazla olanak sağlamaları, reaksiyon hızlarının yüksek olması ve CuS gibi oluşmuş olan çökeleklerin erimeye elverişli karakterde olması bu yöntem ile alakalı çalışmaları arttırmıştır (Şen, 2015).

Kimyasal çöktürme elektroliz yöntemler, adsorbanlar, membran teknolojisi veya solvent ekstraksiyon vb prosesler ile kıyaslanırsa enerji maliyeti yoktur ya da maliyeti arttıracak daha fazla bir kimyasal ihtiyacı yoktur. Tüm bunlar ele alındığında kimyasal çöktürme maliyetinin daha düşük olduğu gözlemlenir. Bilimsel veriler değerlendirildiğinde geniş alan ihtiyacının az olduğu saptanmıştır. Fakat kimyasal çöktürmedeki kullanım kolaylığına rağmen çevreye verilebilecek zararı en aza indirmek için kimyasal kullanımına bağlı oluşabilecek atık hacimlerinin çok olması daha az atık oluşturulabilecek farklı bir proses üzerinde çalışma yapılması gerekliliğini doğurmuştur (Şen, 2015).

2.6.2 Atıksuların İşlenmesinde Diğer Yöntemler

Bazı atıksularda bulunan metallerin geri kazanımları elektrokazanım yöntemi uygulaması ile çözünmeden kalan anotlar ile olabilmektedir. Oksidanların bakır tel esnetme yönteminde kullanılan asidik sıyırma banyolarında kullanılması ile zamanla metalin toplanarak banyo çözeltisine nüfuz etmesine neden olmaktadır. Asit kullanımına bağlı olarak banyo çözeltisinde toplanan bakır yoğunluğu da değişmektedir. Fazla asit kullanıldıkça toplanan bakır yoğunluğu da çoğalmaktadır. Tüm bunlardan dolayı toplanan fazla bakırın belli zaman aralıklarından sonra temizlenmeye ihtiyaç doğuracağından banyoların temizlenmesi gerekmektedir (Dean vd., 1972).

Alüminyum veya demir metallerinin, alüminyum veya demir elektrotlardan elektrokimyasal olarak çözündürerek arıtıcı maddelerin oluşmasının sağlanması prensibine dayanan giderim prosesine elektrokoagülasyon denir. Anotta metal iyonlar çözündüğü esnada katottan H_2 gazı çıkmaktadır. Floküle partiküllerin yüzeye geçmesini bu çıkan H_2 gazı sağlamaktadır. Proses atıklarının işlenmiş sularından çöktürme yaptırılan çamurun ayırma işlemi bu yöntemle yapılabilir. Bu yöntemle aynı zamanda elektroflokülasyon da denilebilmektedir. Maden endüstrisi atık sularının işlenmesinde özellikle elektroflokülasyon yöntemi kullanılır. Çözelti içerisinde meydana gelen O_2 ve H_2 gazı baloncuklarının kirleticileri yüzey tabakasına taşınması elektroflokülasyon yönteminin temelini oluşturur (Dean vd., 1972).

Diğer bir yöntem ise adsorbanlar sayesinde ağır metalleri yüzeyde tutarak endüstriyel atık sulardan arındırmadır. Pirinç çeltiği en çok kullanılan adsorblayıcıdır. Adsorban üretiminde

ki maliyeti düşürme çalışmaları için metal yüklenme ve iyon değişimi yeteneklerinin arttırılmaya çalışmıştır. Bunun için de birçok bitkinin kimyasallarla olan modifikasyonu kullanılmıştır. (Ngah vd., 2008).

Sıvı iyon değiştiriciler de endüstriyel atık su arıtımında özellikle Cd, Cr ve Zn metallerinin ayrıştırılmasında tercih edilebilir. Fakat ekonomik açıdan düşünüldüğünde iyon değiştiricilerin tercih edilmesi ile atık suların arıtılması yöntemi pek fazla uygulanmamaktadır. Kalite içeriği yüksek olan atık suların eser miktarda metal iyonları içermesinden dolayı kullanıma elverişlidir. Atık giderimi yüksek olan bir diğer yöntem ise membran teknolojisidir. Ekonomik olarak maliyetin yüksek olmasına rağmen kullanım alanlarının esnetilebilir olmasından dolayı avantaj sağlamaktadır (Şen, 2015).

2.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon yöntemi maliyeti düşük, uygulanabilirliği ve kurulumu kolay bir yöntem olması nedeniyle metal geri kazanımı için yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir (Esenboğa, 2014). Değerli metallerin çeşitli kaynaklardan seçici olarak geri kazanılması için çevre dostu ve uygun fiyatlı bir tekniktir (Xiong vd., 2010).

Metal gibi maddelerin adsorbent gibi başka bir maddenin üst bölgesinde ya da iki kısım ortasındaki ara bölgede yoğunluğun artmasıyla veya moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekim kuvvetleri sonucu o yüzeyle birleşmesine adsorpsiyon denir (Demirci, 2012). Adsorbent olarak adlandırılan katı kısmın üst tabakasına fiziksel veya kimyasal olarak metal gibi maddeler tutunarak adsorbatı (tutunan) meydana getirmektedir. Adsorbent cinsi adsorpsiyondaki en önemli kısımdır (Esenboğa, 2014).

Organik maddelerin karbonizasyonu ile elde edilen aktif karbonlar, ağır metal içeren endüstriyel ve proses atıksuların işlenmesinde adsorbent olarak oldukça kullanışlıdır. Lakin aktif karbonlar ekonomik olarak yüksek maliyetlere sahip olmasından dolayı dezavantaj oluşturmakta ve son yıllarda tarımsal atıklardan ve endüstriyel olarak yan ürünler veya doğal ürünlerden üretilen adsorbentler ekonomik olmasından dolayı kullanılmaya başlanmıştır (Esenboğa, 2014).

2.7.1 Adsorpsiyon Çeşitleri

Adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetleriyle adsorplayan madde yüzeyi ve adsorplayan maddenin doğal yapısına bağlı oluşan fiziksel, kimyasal ve iyonik adsorpsiyon şeklinde üç farklı adsorpsiyon çeşidi tanımlanmıştır (Döşemen, 2009).

- Fiziksel Adsorpsiyon; Adsorpsiyonun bir yüzey üzerinde meydana gelen denge sağlanmamış olan Van Der Waals kuvvetleri aracılığı ile gerçekleşmesi işlemine denir. Bu adsorpsiyon termodinamik olarak tersinir bir reaksiyondur. Adsorpsiyonun derecesi sıcaklık arttıkça azalma gösterir. Adsorpsiyon ısısı düşük olarak karakterize edilmektedir. Aktif olan kuvvetler Van der Waals kuvvetleri olmasından kaynaklı bağlar oldukça güçsüz adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve mekanik olarak geri dönüştürülebilir ve yenilenmesi basittir (Beton, 2011).
- Kimyasal Adsorpsiyon; Adsorbat ve adsorplayan maddelerin kimyasala tepkimelerden sorumlu atomlarının kimyasal olarak temasları sonucu ortaya çıkan adsorpsiyon şekline denir. Yapılan çalışmalar sonucu İyonik ve kovalent bağ oluşumunun olduğu anlaşılmıştır. Çoğunlukla moleküller yüzey üzerinde hareket edemeyecek şekilde adsorbat üst bölge üzerinde bir molekül kalınlığında plaka meydana getirir. Adsorban yüzeyinin hepsi bu monomoleküler plaka ile kaplanmış olduğunda adsorbanın adsorplayabilecek madde kabiliyeti biter ve bu adsorpsiyon fiziksel, kimyasal ve mekanik olarak geri dönüştürülemezdir (Döşemen, 2009).
- İyonik Adsorpsiyon; Elektrik kuvvetleri arasında oluşan kuvvetin tesiri ile iyonlar üst bölgelerdeki yüklü kısımlarda birikir ve iyonlar aynı yüklü olmasından dolayı yüzey alanı az olan bölgede daha fazla birikir. Bu kısımdaki mühim nokta adsorbat ile adsorbanın iyonik kuvvetleridir. Adsorplanan madde ile yüzeyin elektriksel etkileşim çekimi ile değişim adsorpsiyonu gerçekleşmektedir. İyon değişimi de bu sınıfın içerisinde. İyon değişiminde aynı olmayan elektrik yükleri taşıyan adsorplanan madde ile adsorban yüzeylerinin çekim kuvveti önemlidir. Elektrik yükü oldukça yüksek olan ve çapı daha küçük olan iyonlar daha iyi adsorbe olmaktadır (Yurtsever, 2008).

2.7.2 Adsorpsiyon İzotermi

Adsorpsiyonu daha aktif, daha fazla uygulanabilir ve ekonomik açıdan daha uygun hale getirebilmek için bilim çalışmalarla birçok bilim insanı daha uygun ve yenilenebilir adsorbanlar

bulmak için araştırmalar yapmışlardır Bu alışmalar için öncelikli olarak adsorpsiyonun yapısının anlaşılması gerekmektedir (Beton, 2011). Sabit sıcaklıkta adsorplayıcı ve adsorplanan ile adsorpsiyon gaz fazındayken bir tek basına, sıvı fazdayken ise bir tek yoğunluğa bağlıdır. Bu şekilde adsorban tarafından adsorplanan maddenin konsantrasyonunun birim yzeeye tes eden kuvvetle ya da yoğunlukla varvasyonunu veren çizgiler adsorpsiyon izotermidir (Döşemen, 2009). Bu izoterm adsorbanın bir maddeyi ne kadar adsorpladığı konusunda bir bilgi vermektedir (Orbak, 2009).

Yapılan alışmalar incelendiğinde Adsorpsiyon izotermi için kullanılan en yaygın sayısal gösterimleri Langmuir, Freundlich ve Brunauer, Emmett ve Teller (B.E.T.) izotermi denebilir (Yurtsever, 2008).

2.7.2.1 Freundlich İzotermi

Freundlich izotermi, nl Alman kimyacı Herbet Max Finlay Freundlich sayesinde 1906 senesinde Langmuir denkleminin çıkarılmasında planlanan kirli olmayan ve heterojen olan katı bölgelerdeki adsorpsiyonlar için yapılmış bir çalışmadır ve adsorpsiyon izotermi için en eskisidir (Döşemen, 2009).

Bu izotermde, miktarı belli ve sabit olan bir adsorban aracılığı ile adsorplanan maddenin konsantrasyonu ilk olarak basınç ile hemen artar ve katı bölgenin gaz moleküllerine olan afinitenin bitmesi ile artma hızı düşer. Freundlich izotermi, sulu ortamda, endüstriyel atık sularda be proses atık sularının işlenmesinde kullanılan adsorbanların karakteristik analizini yapabilmek için oldukça uygulanan tekniktir (Beton, 2011). Freundlich izotermi gösterilen denklem ile ifade edilebilir (Beton, 2011):

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$$

q_e : Denge halinde adsorplanmış olan metal iyonu yoğunluğu (mg/g)

C_e : Denge halinfde çözeltideki metal iyonu yoğunluğu (mg/L)

K_F i: Adsorpsiyon kapasite sabiti

$1/n$: heterojen maddenin adsorpsiyon yoğunluğu ile ilgili ampirik bir parametre

2.7.2.2 Langmuir İzotermi

Yapılan çalışmalar sonucu adsorbanın yüzey kısmında adsorpsiyon için aktif bölgelerin bulunduğu ve her aktif bölgenin yalnızca tek molekül adsorplayabilme imkanı olduğu saptanmıştır. Bu şekilde adsorblayan maddede oluşan plaka bir molekül kalınlığında olmaktadır. Aynı zamanda adsorblayan maddedeki bütün aktif merkezlerin adsorbant moleküllerine olan ilginin benzer olduğu ve adsorplanmış moleküllerin herhangi bir etkileşiminin olmadığını saptanmıştır (Demirci, 2012). Langmuir izotermi, Bu şekilde saptanmış tek tabakadan oluşan fiziksel adsorpsiyon ve solüsyondan adsorpsiyon için kabul edilen eşitliktir (Beton, 2011). Bu izotermde ise adsorbantın başlangıçtaki yoğunluğu ile dengeli bir artış göstermektedir. Yüzey yüksek doygunluk derişimine ulaştığında adsorbantın bir plakası ile kaplanır ve adsorbe olmuş molekülleri hareket etmediği görülmüştür ve bu süreçte sabit bir adsorpsiyon enerjisi mevcuttur (Demirci, 2012).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m}$$

q_e : Denge halinde adsorplanmış olan metal iyonu yoğunluğu (mg/g)

C_e : Denge halinfüde çözeltideki metal iyonu yoğunluğu (mg/L)

q_m : adsorbanın max. adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)

K_L : Adsorpsiyonun serbest enerji sabiti (L/mg)

2.8 Aktif Karbonun Özellikleri

Yapısal formülü için net bir şeyi olmayan ya da karakterinin kimyasal analizle keşfi yapılamayan, yapısal olarak gözenekli karbonlu bir formu olan ve karbon miktarı çok olan başlangıç maddesinden meydana gelen maddeye aktif karbon denir (Döşemen, 2009).

Aktif karbonlar, yapılan çalışmalar incelendiğinde insan sağlığı konusunda çok masum olan, uygulama olarak kullanışlı ürünlerdir. Bunların gözenek yapısı oldukça yüksek ve iç yüzey alanı çok fazladır. Adsorban olarak kullanılmalarının temel sebebi çözelti içindeki molekül ve iyonları yüksek porları sayesinde bölgenin içerisine yönelme kabiliyetlerinin çok yüksek olmasıdır. (Döşemen, 2009).

2.8.1 Aktif Karbonun Molekül ve Kristal Yapısı

Yapılan araştırmalar sonucu aktif karbon ve karbon siyahı benzeseler bile aktif karbonun iç yüzey alanının daha büyük oluşundan dolayı farklıdır. Yine aktif karbon hakkında ki temel bilgiler karbon siyahı sayesinde bilinmektedir (İlgar, 2001).

Özellikleri ve yapısı gereği aktif karbon çok az grafit benzemektedir. Grafit kristalleri Karbon atomlarının birbirlerine bağlanarak altıgen düz bir tabaka oluşturan yapısıdır (Çiçek,1998). Aktif karbonun yapısı ise grafitle karşılaştırıldığında daha düzensiz olduğu gözlemlenmiştir. Kristallerin yüzeylerindeki karbon bağlarındaki düzenli diziliş aktivasyon işlemi boyunca bozulur. Yapının değişimi karbonizasyon ve aktivasyon sıcaklıklarının bağlı olarak gerçekleşmektedir. Hegzagonal karbon halkalarında bazıları molekül kırılması gerçekleşmiş bazıları gelişi-güzel sıralanmış, bazıları ise direkt grafit kristallerden meydana gelir. Düzensiz yapının ana sebebi budur bu da Turbo ince tabakalı olarak bilinir. Aktif karbonlardaki düzensiz yapısı nedeniyle, düzlem şeklindeki katman yapılarının köşelerinde bulunan karbon atomlarına birçok reaksiyon sağlar. Grafik halkanın kırık yapısının kenarlarına bağlı oksijen bulunduran organik fonksiyonel yapılar genellikle karbonun yüzey bölgelerinde yer almaktadır (Orbak, 2009).

2.8.2 Aktif Karbonun Kimyasal Yapısı

Aktif karbonun gözenek yapısı ne kadar önemli olsa da kimyasal yapısı da oldukça önemlidir. Mesela karbonun mikrokristal yapısındaki kargaşa aktif karbon tarafından polarize edilecek olan maddelerin adsorplanması özelliğini etkiler (Çiçek, 1998).

Aktif karbonun adsorplanma özelliğini serbest halde bulunan elektronların (polar veya polarize olabilen maddeler) varlığı etkiler. Aktif karbon, oksijen ve hidrojenle kimyasal olarak bağlanmış elementleri içerebilir. Bu elementler hammaddeden gelebilirken, istenilen şekilde sonuçlanmayan karbonizasyon sonucunda da ortaya çıkabilir. Bunun neticesinde aktivasyon boyunca yüzeyle kimyasal bağ yapar. Oksijen ve hidrojen aktif karbonun mineral madde özelliğini etkileyebilir. Aktif karbon üretiminin yapıldığı hammaddenin türüne bağlı olarak mineral maddenin yapısı değişir. Mineral maddenin yoğunluğu az olsa bile elektrolit ve elektrolit olmayan çözeltilerin adsorpsiyonunda oldukça önemlidir (Orbak, 2009).

2.8.3 Aktif Karbonun Fiziksel Formları

Endüstrideki özel ihtiyaçların gereksinimleri ve bazı bilimsel çalışmalar ışığında toz, granül, pelet, veya lif şeklinde aktif karbon üretimi yapılabilmektedir (Aygün, 2002). Bu fiziksel formlara göre sınıflandırmada temel neden tanecik boyutu ve şekline dayanır (Gerçek, 2015). Granüler aktif karbonların tanecik yapısı toz aktif karbonlara göre çok büyüktür ve tanelerinin büyüklüğü 1-5 mm (ortalama 1.2-2 mm) aralığında değişmektedir (Gerçek, 2015). Granül aktif karbonun hammaddesi kırılmış ve boyutlandırılmış Hindistan cevizi ve kömürden direkt üretilmediği, bir bağlayıcı ilavesi ile öğütülen tozların granülasyonu sayesinde de üretilir (Aygün, 2002). Toz aktif karbonun tanecik boyutları genellikle 15-25 µm aralığında değişiklik göstermektedir (Gerçek, 2015). Toz aktif karbon basit bir fiziksel form değiştirme olarak granüllerin öğütülmesinden elde edilebilir (Aygün, 2002). Toz aktif karbonların yüzey alanı geniş ve difüzyon mesafesi düşüktür (Gerçek, 2015). Bu tez çalışmasında toz form kullanılmıştır.

2.9 Değerli Metallerin Geri Kazanımı için Yapılan Adsorpsiyon Çalışmaları

Sulu ortamdan zeolit ile Au geri kazanımı çalışmasında altının kısmi indirgenmesi ve elektrostatik etkileşiminin adsorpsiyon işlemine önemli ölçüde hakim olduğu belirtilmiş ve adsorban olarak zeolitin kullanılması ile yüksek Au adsorpsiyon kapasitesi elde edilerek, kolay rejenerasyon sağlanmıştır (Hu vd., 2018).

Altının adsorpsiyon ile geri kazanımı için sentezlenen $Ni_{0.6}Fe_{2.4}O_4$ adsorbanı ile yapılan çalışmada pH 4 değerinde en yüksek adsorpsiyon kapasitesine (283,9 mg/g) ulaşılmış ve adsorpsiyonun Langmuir İzoterm modeline daha uygun olduğu ve tek tabakalı kemisorpsiyonun hız belirleyici olduğu belirtilmiştir (Zhao vd., 2019).

Diğer bir çalışmada polimer (poli-Cys-g-PDA@GPF) hazırlanarak bu polimer ile sulu bir ortamdan Au, Pd ve Pt değerli metallerin geri kazanımı araştırılmıştır (Xue vd., 2019). Değerli metallerin adsorpsiyonun pH değeri önemli iken pH 0 değerinde en yüksek Au, Pd ve Pt adsorpsiyonu elde edildiği belirtilmiştir. Au, Pd ve Pt değerleri için maksimum adsorpsiyon kapasitesi sırasıyla 1082,6 mg/g, 784,5 mg/g ve 573,9 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Hazırlanan polimer mikrobuncuklar ile Ag, Au, Pt ve Pd değerli metal adsorpsiyonunun araştırıldığı çalışmada, Ag için pH 4, Pd için pH 3, Pt için pH 2 ve Au için pH 0,5 değerinde en yüksek değerli metal adsorpsiyonunun elde edildiği belirtilmiştir (Kavaklı vd., 2006).

Çalışmada optimum pH değerinde, tek değerli metal adsorpsiyonu için, Au, Ag, Pt ve Pd adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 1185 mg/g, 960 mg/g, 595 mg/g ve 230 mg/g olarak elde edildiği belirtilmiştir. Au, Ag, Pt ve Pd değerli metallerinden her biri için 0,5 mmol karıştırılan numunede yapılan adsorpsiyonda ise Au, Ag, Pt ve Pd adsorpsiyon kapasitesinin sırasıyla 0,495 mmol/g, 0,463 mmol/g, 0,089 mmol/g ve 0,307 mmol/g olarak elde edilmiştir.

Sulu ortamdan altın geri kazanımı için metal-organik çerçeve (MOF) sentezlenerek yapılan çalışmada kükürt içeren ligandlar ve çinko kullanılmıştır (Hu vd., 2019). Çalışmada bu adsorban malzeme ile maksimum adsorpsiyon kapasitesi 1253,5 mg/g olarak hesaplanırken, %97 altın geri kazanımı sağlanmıştır.

Grafen ile hazırlanan bir adsorban ile gümüş (Ag) geri kazanımı araştırılan çalışmada, en yüksek adsorpsiyon kapasitesinin pH 4 değerinde 234,3 mg/g olarak elde edildiği belirtilmiştir. Çalışmada adsorban malzeme için tekrar kullanılabilirlik araştırılmış ve bu adsorban malzemenin 4 kez kullanılmasında dahi yüksek Ag geri kazanımı sağladığı belirtilmiştir.

Altın geri kazanımı için çok duvarlı karbon nanotüpler sentezlenen çalışmada 24 saatlik adsorpsiyondan sonra, başlangıç Au konsantrasyonu 200 mg/L olduğunda 5 g/L adsorban dozu için yaklaşık %100 Au adsorpsiyonu elde edilmiştir (Pang ve Yung, 2014). Çalışmada çok duvarlı karbon nanotüpler ile Au adsorpsiyonunun Langmuir İzoterm modeline daha uygun olduğu ve maksimum adsorpsiyon kapasitesinin ise 93,5 mg/g olarak elde edildiği belirtilmiştir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Atıksu Numunesi ve Karakterizasyonu

Çalışmada kullanılan atıksu numunesi Değerli Metal Rafinasyon Fabrikasından alınarak proses sonucu çıkan atıksu karakterizasyonu incelenmiştir. Atıksuda değerli metallerden bir kısmının kalması beklenmektedir. Fabrika da değerli metal geri kazanımını için iki proses mevcut olup biri İfraz Prosesi, diğeri ise Kralsuyu prosesidir. Çeşitli kuyumculardan gelen hurda-takoz değerli metal hammaddesinin altın oranı yüksek ise Kralsuyu prosesine tabi tutulur, gümüş oranı yüksek olduğunda ise ifraz prosesine tabi tutulmaktadır. Bu tez çalışmasında Kralsuyu atıksu numunesi kullanılmıştır. Deneyisel çalışmalarda kullanılan atıksuyun özellikleri Çizelge 3.1 de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Değerli metal rafinasyon fabrikasından alınan atıksuyun özellikleri

Metal	Birimi	Konsantrasyonu
Ag	ppm	19,91
Au	ppm	3,71
Pd	ppm	6,08
Pt	ppm	9,01
Al	ppm	1,472
B	ppm	12,13
Ca	ppm	25,95
Cd	ppm	43,02
Co	ppm	2,78
Cr	ppm	0,73
Cu	ppm	8252
Fe	ppm	665,8
K	ppm	10,52
Mg	ppm	14
Mn	ppm	3,58
Ni	ppm	199
Si	ppm	1,36
Sn	ppm	5,27
Zn	ppm	2525

3.2 Atıksu Arıtımı Çalışmaları

Rafinasyon Fabrikasından alınan atıksuda kalan değerli metallerin tutulması için kömür esaslı toz aktif karbon ve hindistan cevizi (coconut) esaslı toz aktif karbon olmak üzere 2 farklı aktif karbon kullanılmıştır (Karbonlar ticari olarak temin edilmiştir) ve her iki aktif karbon içinde en verimli pH, aktif karbon miktarı belirlenmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları 250 mL erlen içerisine 100 mL atıksu koyularak yapılmıştır. 100 mL atıksu içerisine gerekli olan aktif karbon eklenmiş ve pH değeri pH metre (PCE,228) yardımı ile NaOH ilave edilerek ayarlanmıştır. Daha sonra çalkalayıcıya (OS-20) koyularak 150 rpm çalkalama hızında 1 saat çalkalama yapılmıştır. 1 saat adsorpsiyon yapıldıktan sonra numune içerisindeki aktif karbon basit süzme işlemi 125mm lik (orta hızlı) filtre kağıdı filtre ile ayrılmıştır.

3.2.1 pH Etkisi

Çalışmada ilk olarak en verimli pH belirlenmiştir. Bunun için 250 mL erlen içerisine 100 mL atıksu numunesi alınıp üzerine aktif karbon eklenerek pH 1, 3, 6, 9 ve 11 değerlerine getirilerek 1 saat sabit çalkalama hızında çalkalanmıştır. Adsorpsiyon sonrasında arıtılmış atıksu numunesinden aktif karbon basit süzme işlemi 125mm lik (orta hızlı) filtre kağıdı filtre ile ayrılarak arıtılmış suda değerli metal konsantrasyonları ICP (ICP-OES PRO Thermo Scientific Duo-Axial Raial) cihazında analiz edilmiştir. Deneysel çalışmalar Tablo 4 de özetlenmiştir.

Çizelge 3.2 Farklı pH değerlerinde yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Analiz Numunesi	Kömür bazlı Aktif Karbon (g)	Coconut bazlı Aktif Karbon (g)	Atık su (ml)	NaOH (ml)	pH
1	0.5	-	100	7.9	1
2	-	0.54	100	8.1	1.2
3	0.53	-	100	9.5	3
4	-	0.5	100	9.7	3.3
5	0.5	-	100	10.9	6.2
6	-	0.51	100	10.6	6
7	0.52	-	100	11	9.2
8	-	0.51	100	10.8	9
9	0.53	-	100	12.5	11.2
10	-	0.5	100	12	11
11	-	-	100	11	9
12	-	-	100	12	11

Metaller genel olarak pH 9 ve 11 değerlerinde çöktüklerinden dolayı pH 9 ve 11’de yapılan adsorpsiyon çalışmalarını karşılaştırmak amacıyla pH 9 ve 11 değerlerinde aktif karbon ilavesi yapılmadan çöktürme işlemi yapılmıştır.

3.2.2 Aktif Karbon Miktarı

pH etkisi çalışmalarında, kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde, hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde daha yüksek değerli metal adsorpsiyonu gözlenmiştir. Bu aktif karbonlar için aktif karbon miktarı etkisi çalışmaları farklı pH değerlerinde yapılmıştır. Farklı aktif karbon miktarları 100 mL atıksu numunesine ilave edilerek pH 1 veya 3 değerine ayarlanmıştır. Atıksu 1 saat sabit hızda çalkalandıktan sonra arıtılmış atıksu içerisinde aktif karbon basit süzme işlemi 125mm lik (orta hızlı) filtre kağıdı filtre ile ayrılarak suda değerli metal konsantrasyonları ICP (İCP-OES PRO Thermo Scientific Duo-Axial Raial) cihazı ile analiz edilmiştir. Yapılan deneysel çalışma seti Tablo 5’ de özetlenmiştir.

Çizelge 3.3 Farklı aktif karbon miktarlarında yapılan adsorpsiyon çalışmaları

Analiz Numunesi	Kömür esaslı aktif karbon (g)	Hindistan cevizi esaslı aktif karbon (g)	Atık su (ml)	NaOH (ml)	pH
1	0,6	-	100	9,5	3,0
2	-	0,6	100	7,9	1,0
3	0,7	-	100	9,5	3,0
4	-	0,7	100	7,8	1,0
5	0,8	-	100	9,5	3,0
6	-	0,8	100	7,9	1,0
7	0,9	-	100	9,5	3,0
8	-	0,9	100	7,8	1,0
9	1,0	-	100	9,5	3,0
10	-	1,0	100	7,8	1,0

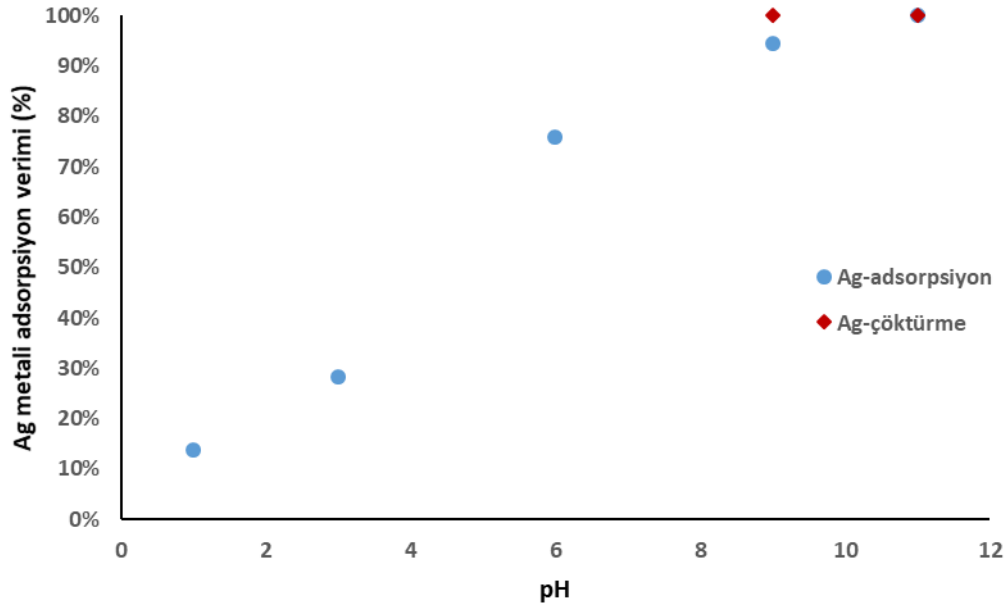
4. DENEYSEL BULGULAR

4.1 Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi

Deneysel çalışmalarda kömür esaslı ve hindistan cevizi esaslı aktif karbon kullanılarak değerli metallerin adsorpsiyonu incelenmiştir.

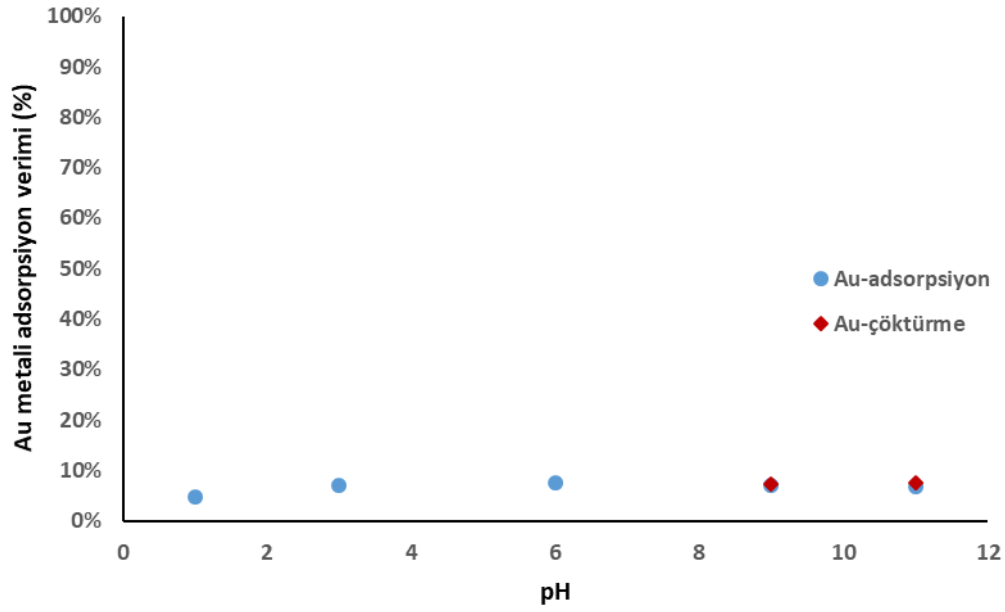
4.1.1 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi

Kömür esaslı aktif karbon ile değerli metal rafinasyon atıksuyunda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH 1, 3, 6, 9 ve 11 değerlerinde elde edilen metal adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen Ag metali adsorpsiyon verimi Şekil 4.1’de verilmiştir. pH 1 değerinde %13,8 Ag giderimi elde edilirken, pH 3 değerinde %28,2 Ag giderimi gözlenmiştir. Atıksuyun giriş Ag konsantrasyonu 19,91 ppm olarak ölçülmüş olup, pH 3 değerinde 14,29 ppm değerine düşmüştür. pH 1 değerinde ise Ag konsantrasyonu 17,17 ppm değerine azalmıştır. pH 6, 9 ve 11 değerlerinde Ag adsorpsiyon verimi artmıştır. pH 9 ve 11 değerlerinde Ag adsorpsiyon verimi sırasıyla %94,5 ve %100 olarak elde edilmiştir. Ancak pH 9 ve 11 değerlerinde yapılan çöktürme deneyinde ise Ag giderimi her iki pH değerinde de %100 olarak elde edilmiştir. Bu yüzden yüksek pH deperlerinde Ag metalinin çökmesinden dolayı Ag giderimi sağlandığı düşünülmektedir. Atia vd. (2005) tarafından yapılan çalışmada da pH 8 ve üzerinde, Ag metalinin neredeyse tamamı Ag(OH) formunda çöktüğü belirtilmektedir.



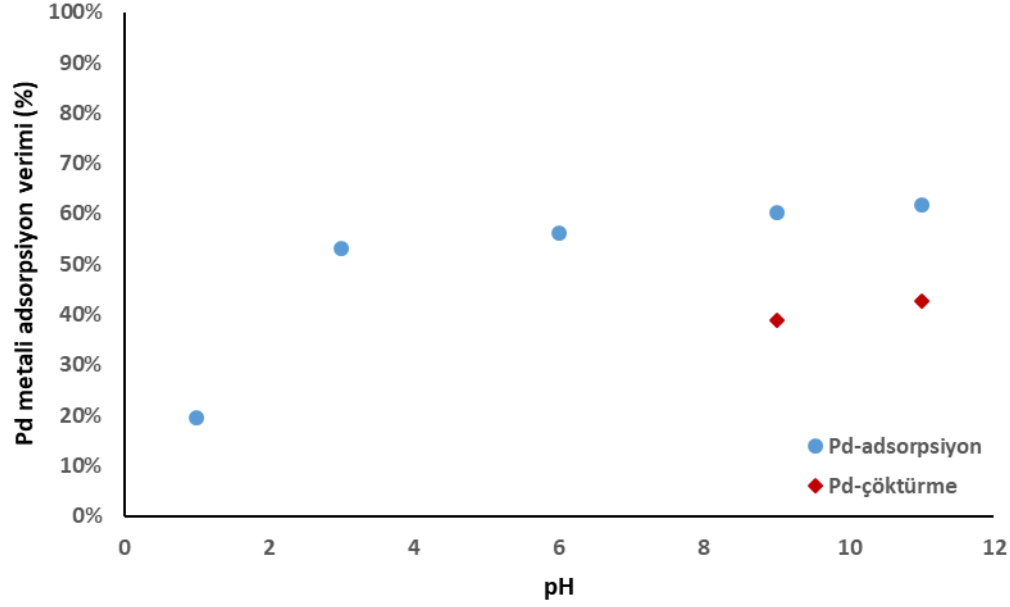
Şekil 4.1 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Ag metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Farklı pH değerlerinde elde edilen Au metali adsorpsiyon verimi Şekil 4.2’de verilmiştir. pH 1 değerinde %4,9 Au giderimi elde edilirken, pH 3 değerinde %7,0 Au giderimi gözlenmiştir. Giriş atıksuyunda Au konsantrasyonu 3,71 ppm olarak ölçülürken, pH 1 ve 3 değerlerinde adsorpsiyon sonrasında Au konsantrasyonu sırasıyla 3,53 ve 3,45 ppm değerlerine azalmıştır. pH 6 ve 11 aralığında da Au metali adsorpsiyon verimi %6-7 aralığında elde edilmiştir. pH 9 ve 11 değerlerinde Au metali çöktürme verimi ise sırasıyla %7,3 ve %7,6 olarak elde edilmiştir. Au metalinin adsorpsiyon verimim 0,5 g kömür esaslı aktif karbon ile oldukça düşük kalmıştır ve yüksek pH değerlerinde çökelme verimi de düşüktür.



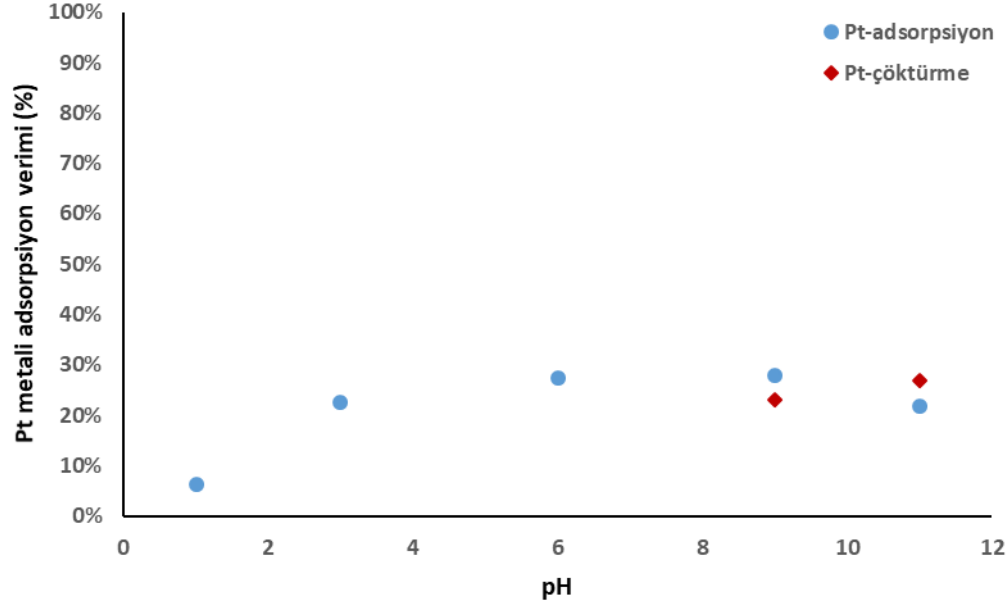
Şekil 4.2 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Au metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Farklı pH değerlerinde Pd metali adsorpsiyon verimi Şekil 4.3’de verilmiştir. pH 1 değerinde %19,6 Pd giderimi gözlenirken, pH 3 değerinde Pd adsorpsiyon verimi %53,1 değerine yükselmiştir. Giriş atıksuyunda Pd konsantrasyonu 6,08 ppm iken, pH 1 ve pH 3 değerlerinde adsorpsiyon ile Pd konsantrasyonu sırasıyla 4,89 ppm ve 2,85 ppm değerlerine azalmıştır. pH 6 değerinde %56,3 Pd giderimi elde edilirken, pH 9 ve üzerinde %60 civarında Pd adsorpsiyon verimi görülmüştür. pH 9 ve 11 değerlerinde Pd çöktürme verimi ise sırasıyla %38,8 ve %42,6 olarak elde edilmiştir. Asidik pH değerlerinde anyonik Pd metal komplekslerinin elektrostatik çekim kuvveti etkisi ile aktif karbon ile adsorpsiyonun arttığı belirtilmektedir (Zhou vd., 2009). Literatürde farklı adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda pH 2 ve 3 değerlerinde en yüksek Pd metal adsorpsiyonuna ulaşıldığı belirtilmektedir (Döker vd., 2005; Ma vd., 2004; Kavaklı vd., 2006; Zhou vd., 2009).



Şekil 4.3 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pd metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Farklı pH değerlerinde Pt metali adsorpsiyon verimi Şekil 4.4’de verilmiştir. pH 1 değerinde %6,3 Pt metali adsorpsiyon verimi gözlenirken, pH 3 değerinde Pt adsorpsiyon verimi %22,4 değerine yükselmiştir. Giriş atıksuyunda Pt konsantrasyonu 9,01 ppm iken, pH 1 ve pH 3 değerlerinde yapılan adsorpsiyon sonrasında Pt konsantrasyonu 8,44 ppm 6,99 ppm değerlerine azalmıştır. pH 6 ve 11 aralığında da Pt adsorpsiyonunda önemli bir değişim görülmemiştir. pH 9 ve 11 değerlerinde Pt çöktürme verimi de %23-27 aralığındadır. Pd metalinde olduğu gibi Pt metalinde de literatürde farklı adsorbanlar ile yapılan çalışmalarda pH 2 ve 3 değerlerinde en yüksek Pt metal adsorpsiyonuna ulaşıldığı belirtilmektedir (Döker vd., 2005; Ma vd., 2004; Kavaklı vd., 2006; Zhou vd., 2009).



Şekil 4.4 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pt metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

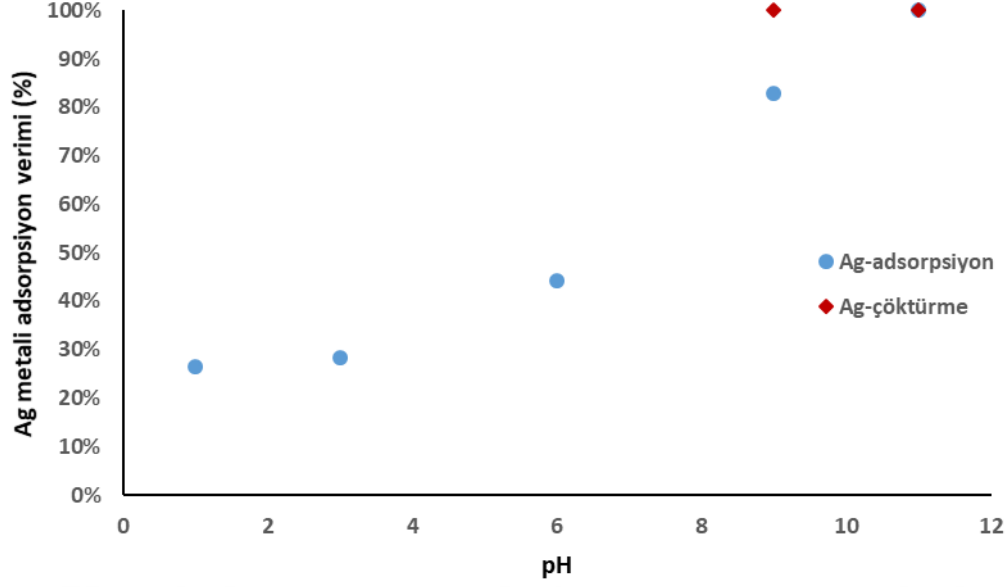
Kömür esaslı aktif karbon ile pH 1 ve 3 değerlerinde elde edilen değerli metal adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.1 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi Verimi

pH	Ag Giderimi (%)	Au Giderimi (%)	Pd Giderimi (%)	Pt Giderimi (%)
1	13,8	4,9	19,6	6,3
3	28,2	7,0	53,1	22,4

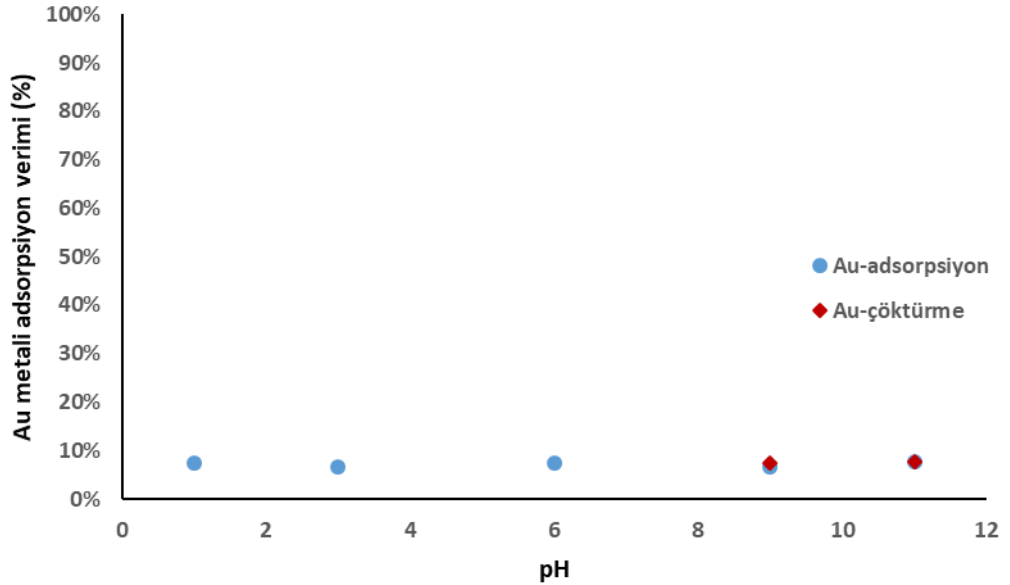
4.1.2 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile değerli metal rafinasyon atıksuyunda yapılan adsorpsiyon çalışmalarında pH 1, 3, 6, 9 ve 11 değerlerinde elde edilen metal adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde elde edilen Ag metali adsorpsiyon verimi Şekil 4.5’de verilmiştir. pH 1 değerinde %26,5 ve pH 3 değerinde %28,4 Ag adsorpsiyon verimi elde edilmiştir. Atıksuda Ag konsantrasyonu pH 1 değerinde 19,91 ppm’den 14,64 ppm değerine azalırken, pH 3 değerinde 14,65 ppm değerine azalmıştır. Yine yüksek pH değerlerinde Ag metalinin AgOH olarak çökmesinden dolayı Ag giderimi artmaktadır. Kömür esaslı aktif karbon ile karşılaştırıldığında, pH 1 değerinde Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile Ag adsorpsiyonu daha yüksek iken, pH 3 değerinde her iki aktif karbon ile benzer Ag adsorpsiyon verimi gözlenmiştir.



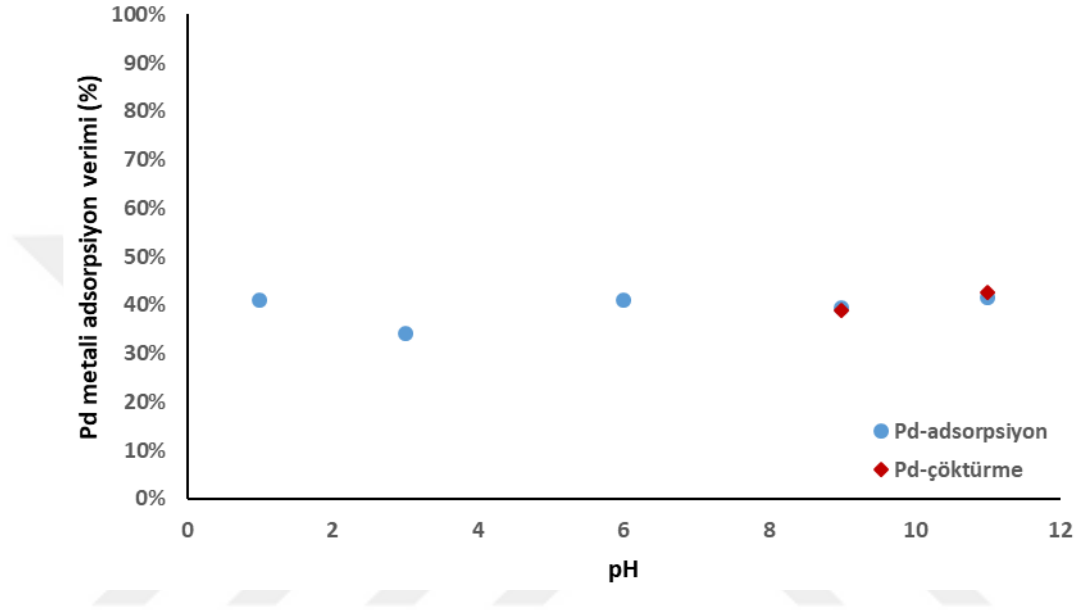
Şekil 4.5 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Ag metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Farklı pH değerlerinde hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile elde edilen Au adsorpsiyon verimleri Şekil 4.6’da verilmiştir. pH 1-11 aralığında yapılan adsorpsiyon çalışmalarında 7 civarında Au adsorpsiyon verimi elde edilebilmiştir. pH 1 ve 3 değerlerinde Au adsorpsiyon verimi sırasıyla %7,3 ve %6,7 olarak gözlenmiştir. pH 1 ve pH 3 değerlerinde yapılan adsorpsiyon sonrasında Au konsantrasyonu sırasıyla 3,44 ppm ve 3,46 ppm olarak ölçülmüştür.



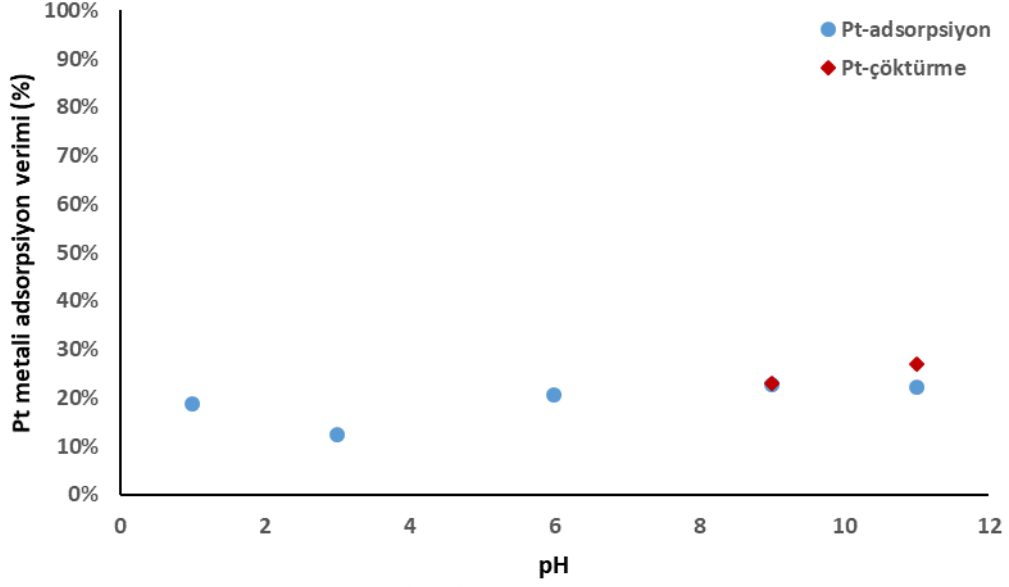
Şekil 4.6 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Au metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pd adsorpsiyon verimi Şekil 4.7’de verilmiştir. Farklı pH değerlerinde Pd gideriminde önemli bir değişim gözlenmezken, pH 1 değerinde %41,1 Pd giderimi elde edilmiştir. Pd giderimi pH 3 değerinde %34,1 değerine düşerken, pH 6 ve 11 aralığında %39-41 aralığında Pd giderimi görülmüştür. pH 1 ve 3 değerlerinde yapılan adsorpsiyon sonrasında Pd konsantrasyonu sırasıyla 3,58 ppm ve 4,01 ppm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4.7 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pd metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pt adsorpsiyon verimi Şekil 4.8’de verilmiştir. Pt adsorpsiyon verimi pH 1 değerinde %18,8 iken, pH 3 değerinde %12,4 değerine azalmıştır. pH 1 ve 3 ile yapılan adsorpsiyon sonrasında Pt konsantrasyonu 7,32 ppm ve 7,89 ppm değerlerine azalmıştır.



Şekil 4.8 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı pH değerlerinde Pt metali adsorpsiyon verimi (aktif karbon: 0,5 g)

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 ve 3 değerlerinde elde edilen değerli metal adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda pH Etkisi Verimi

pH	Ag Giderimi (%)	Au Giderimi (%)	Pd Giderimi (%)	Pt Giderimi (%)
1	26,5	7,3	41,1	18,8
3	28,4	6,7	34,1	12,4

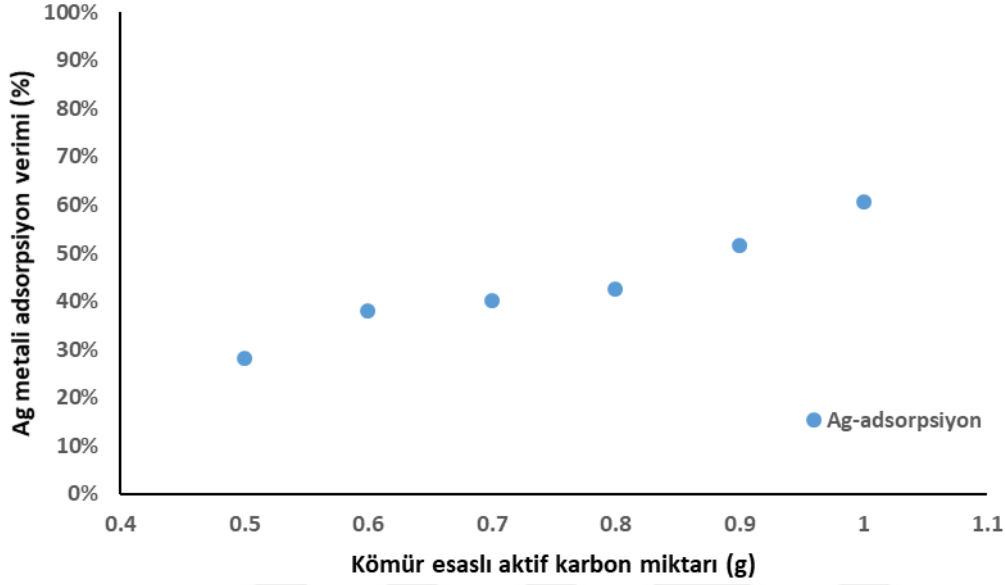
4.2 Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi

Kömür ve hindistan cevizi esaslı aktif karbonlar ile yapılan değerli metal adsorpsiyon çalışmalarında kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde, hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde daha yüksek değerli metal adsorpsiyonu gözlenmiştir. Bu yüzden aktif karbon miktarı etkisi çalışmaları kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde ve hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde yapılmıştır.

4.2.1 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi

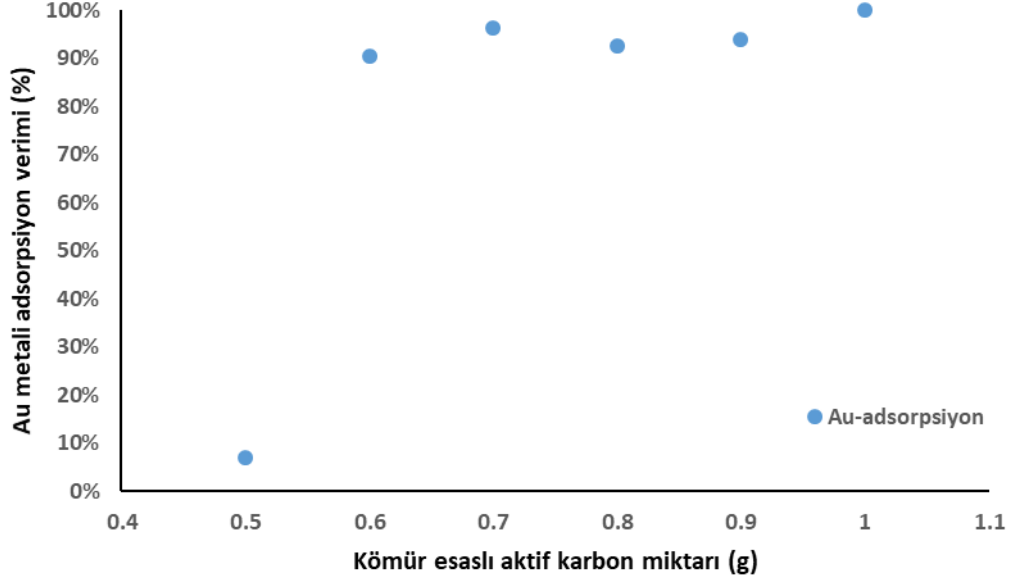
Kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde 0,5 ile 1,0 g aktif karbon miktarında adsorpsiyon çalışmaları yapılarak değerli metallerin adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Farklı

kömür esaslı aktif karbon ile Ag adsorpsiyon verimleri Şekil 4.9’da verilmiştir. pH 3 değerinde 0,5 g aktif karbon miktarında %28,3 Ag adsorpsiyonu elde edilirken, 0,6 g aktif karbon miktarında Ag adsorpsiyonu %38,0 yükselmiştir. Aktif karbon miktarı arttıkça Ag adsorpsiyon verimi de artmakta olup, 1 g aktif karbon miktarında %60,5 Ag adsorpsiyonuna ulaşılmıştır.



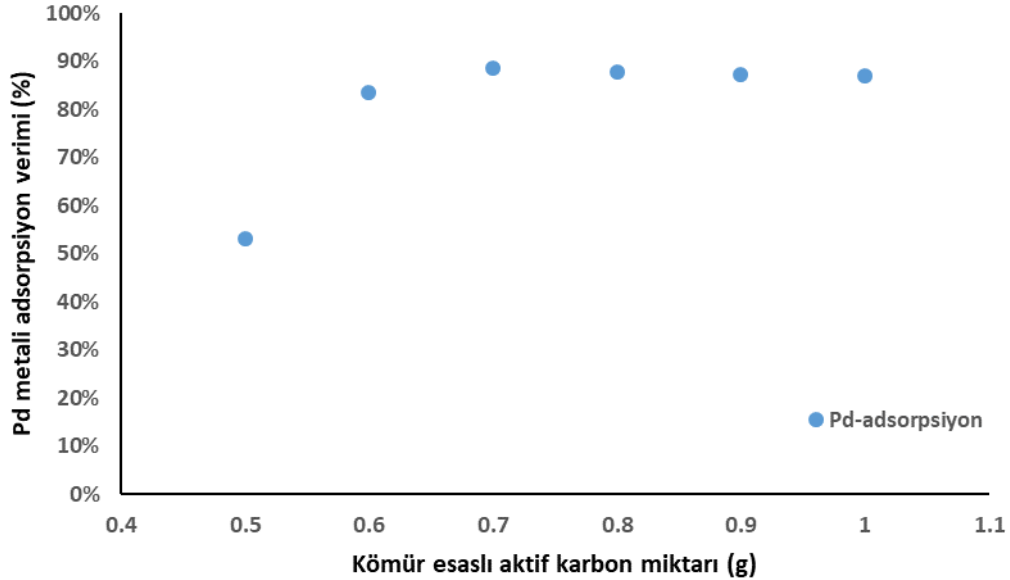
Şekil 4.9 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Ag metali adsorpsiyon verimi (pH: 3)

Farklı kömür esaslı aktif karbon ile Au adsorpsiyon verimleri Şekil 4.9’da verilmiştir. pH 3 değerinde 0,5 g aktif karbon miktarında Au adsorpsiyon verimi %7,0 iken, Au adsorpsiyonu 0,6 g aktif karbon miktarında %90,3 değerine artmıştır. Aktif karbon miktarı ile Au adsorpsiyon verimi artarak, 1 g aktif karbon miktarında %100 Au adsorpsiyon verimine ulaşılmıştır.



Şekil 4.10 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Au metali adsorpsiyon verimi (pH: 3)

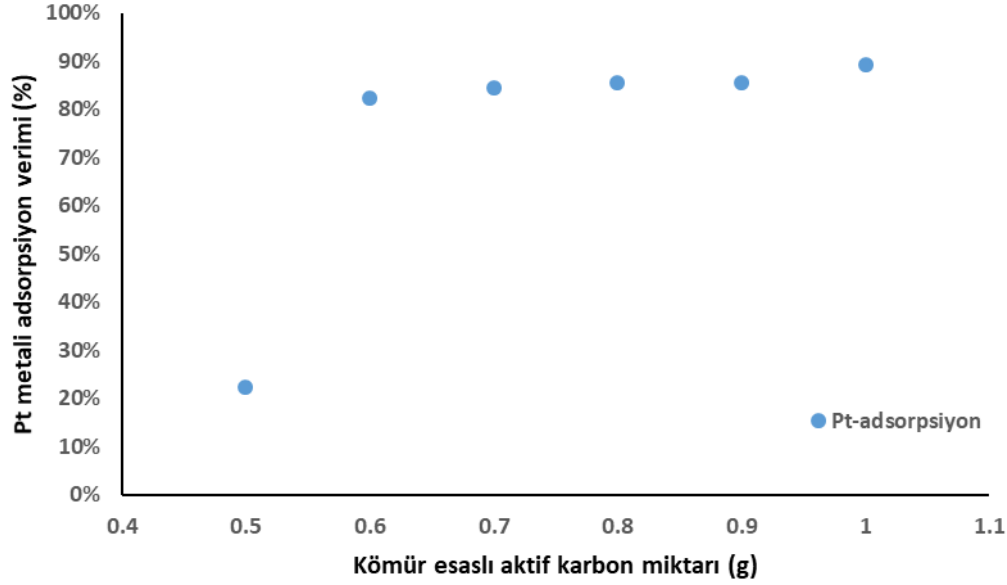
Farklı kömür esaslı aktif karbon ile Pd adsorpsiyon verimleri Şekil 4.11’de verilmiştir. pH 3 değerinde 0,5 g aktif karbon miktarında %53,1 Pd adsorpsiyon verimi elde edilirken, Pd adsorpsiyonu 0,6 g aktif karbon miktarında %83,6 değerine artmıştır. Aktif karbon miktarı 0,6 g ile 1,0 g arasında Pd adsorpsiyonunda önemli bir değişim gözlenmezken, 1,0 g aktif karbon miktarında Pd adsorpsiyonu %86,8 olarak gözlenmiştir.



Şekil 4.11 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pd metali adsorpsiyon verimi (pH: 3)

Farklı kömür esaslı aktif karbon ile Pt adsorpsiyon verimleri Şekil 4.12’de verilmiştir. pH 3 değerinde aktif karbon miktarı 0,5 g değerinden 0,6 g değerine artması ile Pt adsorpsiyon

verimi %22,4 değerinden %82,2 değerine artmıştır. Aktif karbon miktarının 0,6 g değerinden 1,0 g değerine artması ile Pt adsorpsiyon veriminde az bir artış gözlemlenmiş ve 1,0 g aktif karbon miktarında %89,4 Pt adsorpsiyonuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.12 Kömür esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pt metali adsorpsiyon verimi (pH: 3)

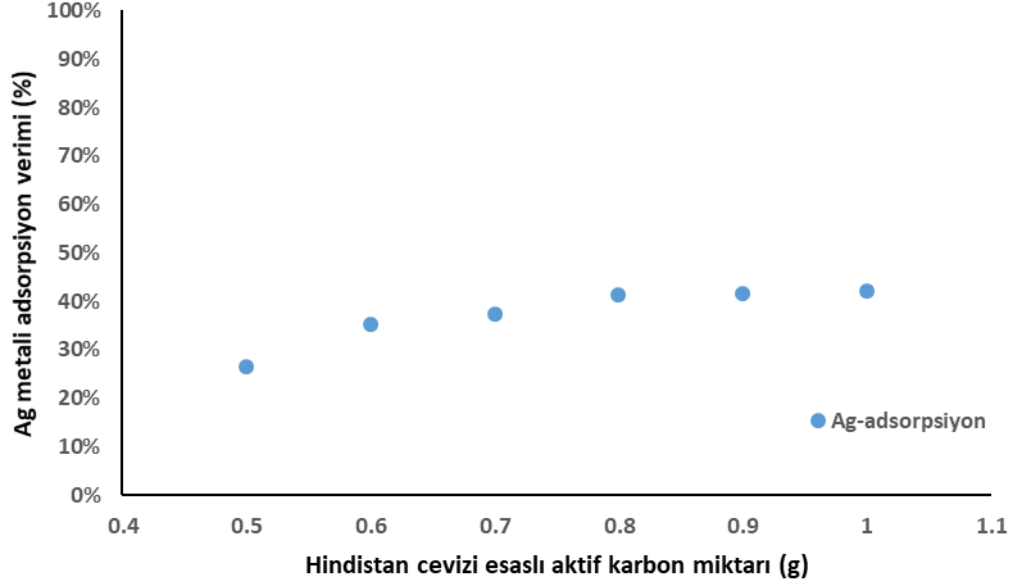
Kömür esaslı aktif karbon ile 0,5 g, 0,6 g ve 1,0 g aktif karbon miktarlarında elde edilen değerli metal adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.3’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3 Kömür Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi Verimi

Miktar (g)	Ag Giderimi (%)	Au Giderimi (%)	Pd Giderimi (%)	Pt Giderimi (%)
0,5	28,3	7,0	53,1	22,4
0,6	38,0	90,3	83,6	82,2
1	60,5	100	86,8	89,4

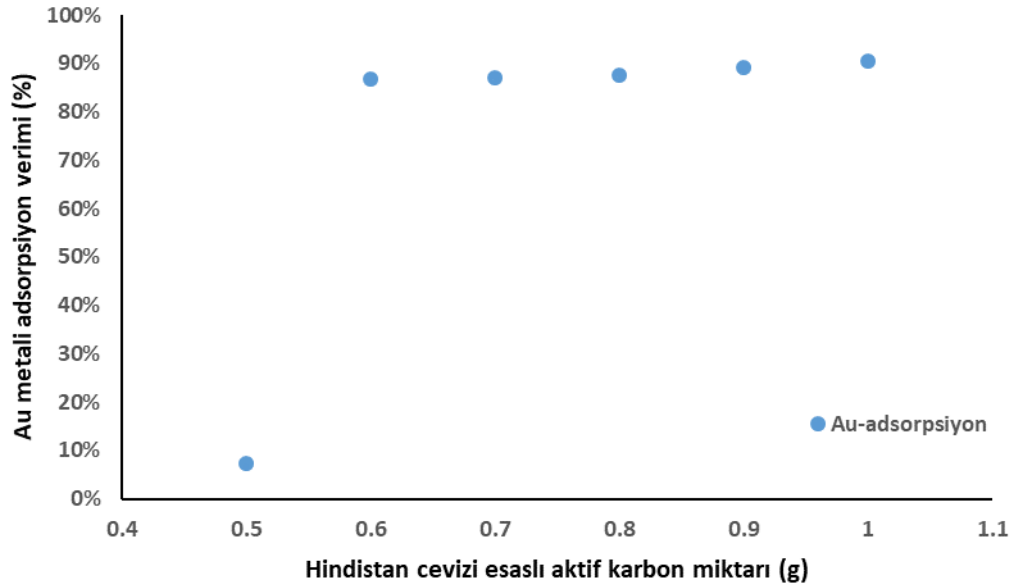
4.2.2 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde 0,5 ile 1,0 g aktif karbon miktarında adsorpsiyon çalışmaları yapılarak değerli metallerin adsorpsiyon verimleri incelenmiştir. Farklı hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile Ag adsorpsiyon verimleri Şekil 4.13’de verilmiştir. pH 1 değerinde 0,5 g aktif karbon miktarında %26,5 Ag adsorpsiyonu elde edilirken, 0,8 g aktif karbon miktarında Ag adsorpsiyonu artarak %41,4 değerine ulaşmıştır. 0,9 g ve 1,0 g aktif karbon miktarlarında Ag adsorpsiyonunda önemli bir değişim görülmemiştir.



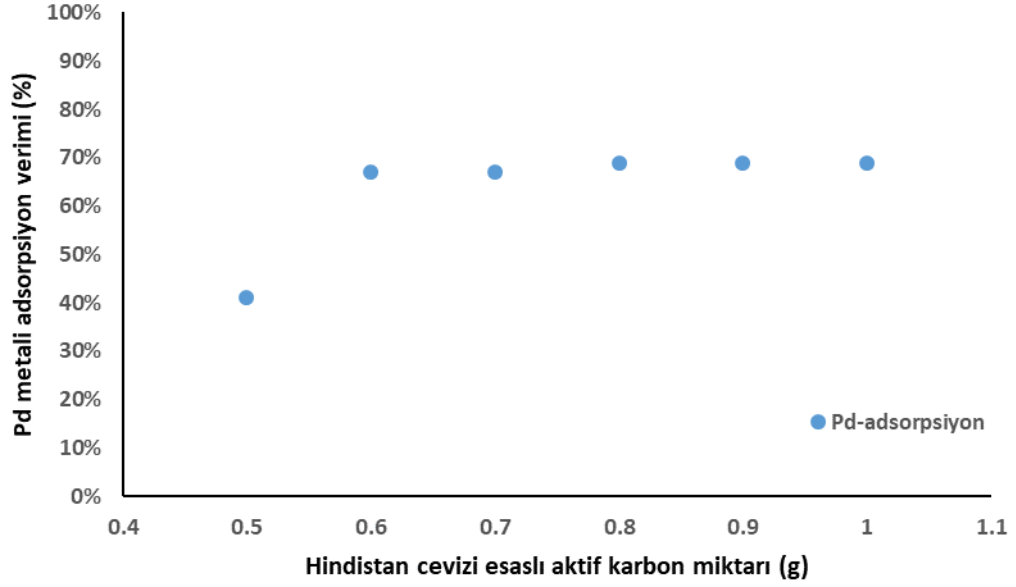
Şekil 4.13 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Ag metali adsorpsiyon verimi (pH: 1)

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde 0,5 ile 1,0 g aktif karbon miktarında elde edilen Au adsorpsiyon verimleri Şekil 4.14’de verilmiştir. 0,5 g aktif karbon miktarında %7,3 Au giderimi gözlenirken, 0,6 g aktif karbon miktarında Au giderimi %86,8 değerine artmıştır. Aktif karbonun 1,0 g değerine kadar kademeli olarak artması ile Au adsorpsiyon verimi yavaşça artarak 1,0 g aktif karbon miktarında %90,6 Au adsorsiyon verimine ulaşılmıştır.



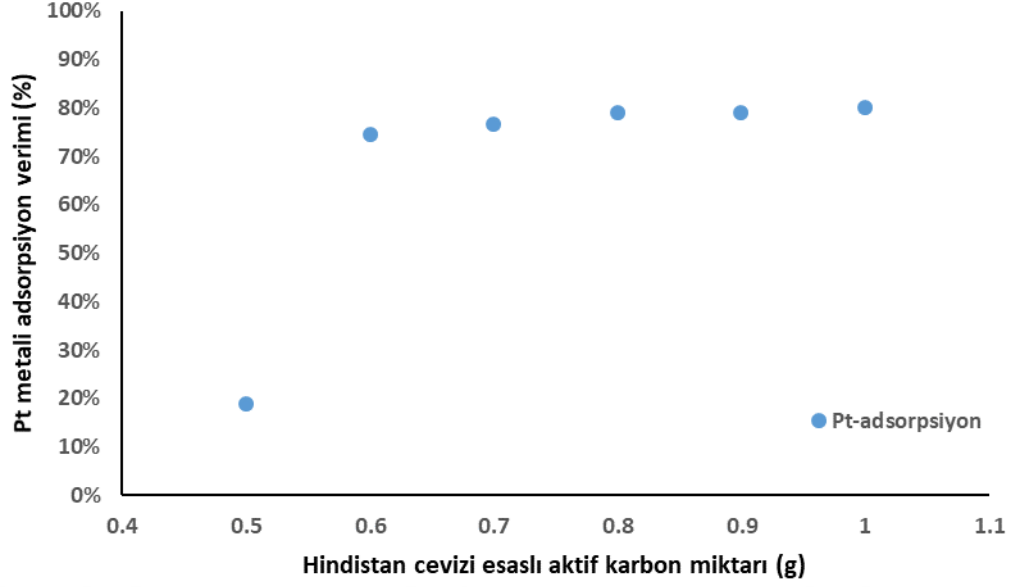
Şekil 4.14 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Au metali adsorpsiyon verimi (pH: 1)

Farklı Hindistan cevizi esaslı aktif karbon miktarlarında Pd adsorpsiyon verimleri Şekil 4.15’de verilmiştir. Aktif karbon miktarının 0,5 g değerinde 0,6 g değerine artması ile Pd adsorpsiyonu %41,1 değerinde %67,1 değerine artmış ancak 0,6 g ile 1,0 g aktif karbon miktarı aralığında Pd adsorpsiyon veriminde önemli bir değişim gözlenmemiştir.



Şekil 4.15 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pd metali adsorpsiyon verimi (pH: 1)

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde farklı aktif karbon miktarları ile elde edilen Pt adsorpsiyon verimleri Şekil 4.16’da verilmiştir. Aktif karbon miktarının 0,5 g değerinde 0,6 g değerine artması ile Pt adsorpsiyonu %18,8 değerinden %74,5 değerine artmıştır. 0,5 g ile 1,0 g aktif karbon miktarı aralığında Pt adsorpsiyon verimi artışı oldukça az gözlenerek devam etmiş ve 1,0 g aktif karbon miktarında %80,0 Pt adsorpsiyonuna ulaşılmıştır.



Şekil 4.16 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile farklı aktif karbon miktarlarında Pt metali adsorpsiyon verimi (pH: 1)

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile 0,5 g, 0,6 g ve 1,0 g aktif karbon miktarlarında elde edilen değerli metal adsorpsiyon verimleri Çizelge 4.4’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.4 Hindistan Cevizi Esaslı Aktif Karbon ile Değerli Metal Adsorpsiyonunda Aktif Karbon Miktarı Etkisi Verimi

Miktar (g)	Ag Giderimi (%)	Au Giderimi (%)	Pd Giderimi (%)	Pt Giderimi (%)
0,5	26,5	7,3	41,1	18,8
0,6	35,2	86,8	67,1	74,5
1	42,0	90,6	68,8	80,0

4.3 Değerli Metal Adsorpsiyonunda İzoterm Modelleri

Kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde farklı aktif karbon miktarları ile elde edilen değerli metal adsorpsiyon değerleri ile Langmuir ve Freundlich İzoterm modelleri yapılmıştır. Her iki izoterm modeli ile elde edilen parametreler Çizelge 4.5’de verilmiştir. Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerinde R^2 değerleri değerlendirildiğinde Langmuir İzoterm modelinde R^2 değerlerinin 1’e daha yakın olduğu görülmektedir. Bu yüzden de kömür esaslı aktif karbon ile değerli metal adsorpsiyonun Langmuir İzoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir İzoterm modeli ile Ag, Au, Pd ve Pt değerli metalleri için q_{max} (maksimum adsorpsiyon kapasitesi) sırasıyla 1,36 mg/g, 0,50 mg/g, 0,67 mg/g ve 0,36 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 4.5 Kömür esaslı aktif karbon ile adsorpsiyon izotermi

Değerli metal	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2	$1/n$	n	K_F	R^2
Ag	1,36	0,603	0,8267	0,076	13,18	1,02	0,045
Au	0,50	64,72	0,9151	-0,754	-1,33	0,15	0,8954
Pd	0,67	72,41	0,9666	0,024	42,37	0,67	0,4580
Pt	0,36	-1,21	0,9926	-0,449	-2,23	1,07	0,6548

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerinde elde edilen parametreler Çizelge 4.6'da verilmiştir. Langmuir ve Freundlich İzoterm modellerinde R^2 değerleri değerlendirildiğinde Langmuir İzoterm modelinde R^2 değerlerinin 1'e daha yakın olduğu görülmektedir. Bu yüzden de Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile değerli metal adsorpsiyonun Langmuir İzoterm modeline daha uygun olduğu belirlenmiştir. Langmuir İzoterm modeli ile Ag, Au, Pd ve Pt değerli metalleri için $q_{\max}$ sırasıyla 0,29 mg/g, 0,03 mg/g, 0,18 mg/g ve 0,09 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Kömür esaslı aktif karbon ile hindistan cevizi esaslı aktif karbon kullanılarak yapılan değerli metal adsorpsiyon çalışmalarında elde edilen $q_{\max}$ değerleri karşılaştırıldığında kömür esaslı aktif karbon ile daha yüksek değerli metal adsorpsiyonu sağlandığı görülmüştür.

Çizelge 4.6 Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile adsorpsiyon izotermi

Değerli metal	Langmuir İzotermi			Freundlich İzotermi			
	$q_{\max}$ (mg/g)	K_L	R^2	$1/n$	n	K_F	R^2
Ag	0,29	-0,119	0,8803	-1,34	-0,75	27,41	0,5691
Au	0,03	2,489	0,9982	-1,20	-0,83	0,17	0,9581
Pd	0,18	-0,781	0,9868	-0,83	-1,21	0,91	0,7335
Pt	0,09	-0,558	0,9947	-1,36	-0,74	2,23	0,8965

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada Değerli Metal Rafineri atıksularından Ag, Au, Pd ve Pt değerli metallerinin kömür esaslı ve hindistan cevizi esaslı aktif karbon malzemeleri kullanılarak adsorpsiyonu incelenmiştir.

Farklı pH değerlerinde yapılan çalışmalarda kömür esaslı aktif karbon ile pH 3 değerinde, hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile pH 1 değerinde daha yüksek değerli metal adsorpsiyonu sağlanmıştır.

pH 9 ve 11 için yapılan çökeltme çalışmalarında verim sadece Ag metali için yüksek olduğundan giderim olarak değerlendirilememiştir.

Farklı aktif karbon miktarlarında yapılan çalışmalarda kömür esaslı aktif karbon kullanıldığında Pd ve Pt metal adsorpsiyonu 0,6 g değerinden sonra değişmezken, Ag ve Au metal adsorpsiyonu 1,0 g aktif karbon miktarına kadar artmıştır. Kömür esaslı aktif karbon ile 1,0 g aktif karbon miktarında Ag, Au, Pd ve Pt adsorpsiyonu sırasıyla %60,5, %100,0, %86,8 ve %89,4 olarak elde edilmiştir.

Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile değerli metal adsorpsiyonu çalışmalarında ise aktif karbon miktarının 0,5 g değerinden 0,6 g değerine artması ile değerli metallerin adsorpsiyonu önemli derecede artarken, 0,5 g ile 1,0 g aktif karbon miktarı aralığında değerli metal adsorpsiyon verimi değişimi oldukça az olmuştur. 1 g Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile Ag, Au, Pd ve Pt adsorpsiyonu sırasıyla %42,0, %90,6, %68,8 ve %80,0 olarak elde edilmiştir.

Kömür ve hindistan cevizi esaslı aktif karbonlar ile yapılan değerli metal adsorpsiyonunda Langmuir ve Freundlich İzoterm modelleri incelenmiş ve her iki aktif karbondaki da Ag, Au, Pd ve Pt metallerinin adsorpsiyonunun Langmuir İzoterm modeline daha uygun olduğu görülmüştür. Kömür esaslı aktif karbon ile Ag, Au, Pd ve Pt değerli metalleri için q_{max} sırasıyla 1,36 mg/g, 0,50 mg/g, 0,67 mg/g ve 0,36 mg/g olarak hesaplanmıştır. Hindistan cevizi esaslı aktif karbon ile Ag, Au, Pd ve Pt değerli metalleri için q_{max} sırasıyla 0,29 mg/g, 0,03 mg/g, 0,18 mg/g ve 0,09 mg/g olarak hesaplanmıştır.

Kömür ve hindistan cevizi esaslı aktif karbonlar ile değerli metal adsorpsiyonu karşılaştırıldığında kömür esaslı aktif karbon ile Ag, Au, Pd ve Pt gibi değerli metallerde daha yüksek adsorpsiyon verimi elde edilmektedir.

KAYNAKLAR

Ağırca, H. (2014). *Cila ramatlarından soy metal geri kazanımında infrared piroliz uygulaması* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

Akkaya, H., Saloğlu, D. (2016). Kitosan bazlı hidrojeller ile değerli metallerin geri kazanılması ve sistem kinetiğinin incelenmesi. *Sinop Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 90-101.

Akmırza, U. (2015). *Hurda katalitik konvertörlerden hidrometalurjik yöntemler ile platin, paladyum ve rodyumun geri kazanımı ve optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Alcantara, F., Estrada, F., and Herreca, A. (1999). An alternative process for refining dore liquid metals. *Materials Research Innervations*, 4, 237-240.

Amil, M.M. (2006). *Türkiye kromit yataklarının platin grubu metaller açısından değerlendirilmesinin araştırılması* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Aygün, A. (2002). *Yerli doğal hammaddelerden aktif karbon üretimi ve adsorpsiyon özelliklerinin incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Beton, İ. (2011). *Zeytin çekirdeğinden üretilen aktif karbonda CO₂ adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Bringas, J.E. (2003). *CASTI Metals Red Book: Nonferrous Metals*. 4th ed., CASTI Publishing Inc., Alberta, Canada.

Brits, J.H. (2007). Palladium stripping rates in PGM refining. *Hydrometallurgy*, 89, 253-259,

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Seperation and Purification Technology*, 38(1), 11-41.

Chen, K., Zhao, K. (2014). Dielectric analysis of the [Bmim][PF6]/TX-100/ethyleneglycol nonaqueous microemulsions: microstructures and percolation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 46, 50-56.

Chemielewski, A., Urbansk., T., Migold, W. (1997). Seperation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, 45, 333-344.

Corti, C. (2001). Assaying of gold Jewellery-Choice of technique. *Gold Technology*, 32, 20-30.

Çetinkaya, Ö. (2001). *Nitrathlı çözeltilerden gümüş geri kazanımında sementasyon koşullarının belirlenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Çiçek, İ. (1998). *Tarımsal kaynaklı atıklardan aktif karbon üretimi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Dean, J.G., Bosqui, F.L., Lanoutte, K.H. (1972). Removing heavy metals from wastewater. *Environmental Science and Technology*, 6, 518-522.

Demirci, R. (2012). *Manyetik kompozit malzeme hazırlanması ve ağır metal adsorpsiyonunda kullanımı* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Duman, İ. (1999). Demirdışı Metaller Üretimi II Ders Notları.

Döker, S., Malcı, S., Doğan, M., Salih, B. (2005). New poly(N-(hydroxymethyl)methacrylamide–1-allyl-2-thiourea) hydrogels prepared by radiation-induced polymerisation: Selective adsorption, recovery and pre-concentration of Pt(II) and Pd(II). *Analytica Chimica Acta*, 553, 73-82.

Döşemen, Y. (2009). *Kestane kabuğundan aktif karbon üretimi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Esenboğa, A. (2014). *Atık çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemi ile bakır, nikel ve çinko kazanımı* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Erdem, B. (2006) *İkincil kaynaklardan altın geri kazanım ve rafinasyon prosesinin optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Ertürk, S. (2004). *Dore metal alaşımlarındaki altın oranının anodik çözünme koşullarına ve altın tozunun kimyasal safiyetine etkisi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gerçek, B. (2015). *Toluenin çeşitli ticari aktif karbon filtrelerle adsorpsiyonunun incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Gürmen, S., Timur, S., Duman, İ. (1997). *Soy metal alaşımlarının elektrolitik ayrımı*. 9. Uluslararası Metalurji ve Malzeme Kongresi, İstanbul, 1009-1013.

Hisar, R. (1964). Metal kimyası dersleri Bölüm II, Platin Grubu Metaller, 266-274, İstanbul.

Hu, C., Xu, W., Mo, X., Li, H., Zhou, S., Zhang, P., Tang, K. (2018). Efficient adsorption toward precious metal from aqueous solution by zeolitic imidazolate framework- 8. *Adsorption*, 24, 733-744.

Hu, C., Xu, W., Li, H., Zhou, S., Mo, X., Zhang, P., Tang, K. (2019). Highly efficient adsorption of Au (III) from water by a novel metal–organic framework constructed with sulfur-containing ligands and Zn (II), *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58, 17972-17979.

İlgar, G. (2001). *Kömür esaslı aktif karbon üretimi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kalender, A. (2016). *Hurda altının çeyrekleme yöntemiyle saflaştırılmasının incelenmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Kavaklı, C., Malcı, S., Tuncel, S.A., Salih, B.(2006). Selective adsorption and recovery of precious metal ions from geological samples by 1,5,9,13-tetrathiacyclohexadecane-3,11-diol anchored poly(p-CMS-DVB) microbeads. *Reactive & Functional Polymers*, 66, 275-285.

Kinneberg, D., Mooiman, M., Mueller, W. (1996). *Gold refining-past, present and future*. Proceeding of the 20 th International Precious Metals Conference, California, U.S.A. 433-445.

Kılıç, Y. (2014). *Platin ve paladyum çözümlendirme ve Pt-Pd alaşımlarından saf metal üretimi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104, 222-234.

Lyon, S.B. (2010). Corrosion of noble metals. Elsevier B.V., 3-27, UK.

Ma, H.-W., Liao, X.-P., Liu, X., Shi, B. (2006). Recovery of platinum(IV) and palladium(II) by bayberry tannin immobilized collagen fiber membrane from water solution. *Journal of Membrane Science*, 278, 373-380.

Manziek, L. (1990). Precious metals recovery and refining, Ilse V. Nilsen, U.S.A.

Mühür, T.A. (2015). *Moebius elektrolizi anot çamurlarından platin grubu metallerin uzaklaştırılması ve geri kazanımı* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Nakhjiri, A.T., Sanaeepur, H., Amooghin, A.E., Shirazi M.M.A. (2022). Recovery of precious metals from industrial wastewater towards resource recovery and environmental sustainability: A critical review. *Desalination*, 527, 115510, 1-38

Ngah, W.S. Wan, M.A., Hanafiah, K.M. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents a review. *Bioresource Technology*, 99(10), 3935-48.

Orbak, İ. (2009). *Aktif karbon ile çevre kirletici bazı unsurların giderilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Önal, G. (1995). Altın üretimi ve çevre. *Metal Dünyası*, Nisan 1995, 24-25.

Özüdoğru, Y (2006). *Paladyumun silika bazlı benzoiltiyoüre ile katı faz ekstraksiyonu yöntemi kullanılarak önderiştirilmesi ve ayrılması* (Yüksek Lisans Tezi) Dokuz Eylül Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir.

Pang, S.-K., Yung, K.-C. (2014). Pre requisites for achieving gold adsorption by multi walled carbon nanotubes in gold recovery. *Chemical Engineering Science*, 107, 58-65.

Rabah, M.A., El Barawy, K.A., Aly, F.H. (1989). Silver reocevery of spent colour-photography solution. *International Journal of Mineral Processing*, 26, 17-27.

Rao, C.R.K., Trivedi D.C. (2004). Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviwes*, 249, 711-734.

Raw, P. (2000). Gold losses and control in gold jewellery manufacture. *Gold Technology*, 29, 17-24.

Seehra, M.S., Bristow, A.D. (2018). Introductory chapter: overview of the properties and applications of noble and precious metals, Noble and Precious Metals-Properties, Nanoscale Effects and Applications, IntechOpen, London, UK.

Steel, M.C.F. (1991). Supply and demond of precious metals for automotive and other uses. *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Johnson Matthey PLS, United Kingdom.

Sumer, P. (2009). *Düşük konsantrasyonlu çözeltilerden solvent ekstraksiyon yöntemiyle rodyum, altın ve gümüş geri kazanımı* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimler Enstitüsü, İstanbul.

Şen, A. (2015). *Endüstriyel atıksularda bakır, nikel, çinko sülfür selektif çöktürme şartlarının Optimizasyonu* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Timur, S., (2008). *Nadir metaller metalurjisi*, Doktora Ders Notları.

Umeda, H., Sasaki, A., Takahashi, K., Hoga, K., Takasaki, Y., and Shiboyama, A. (2011). Recovery and concentration of precious metals fron strong acidic wastewater. *Materials Transaction*, 52(7), 1462-1470.

U.S.E.P.A., (2000). Rapor. *Wastewater Technology Fact. Sheet Chemical Preciptation*.

Walker, G.A., (1997). Recovery and Refininf of Secondary Silver.

Wikipedia (t.y.), tr.wikipedia.org/wiki/Değerli_metal [Erişim Tarihi Haziran 2023]

Xiong, Y., Adhikari, C.R., Kawakita, H., Ohto, K., Harada, H., Inoue, K. (2010). Recovery of precious metals by selective adsorption on dimethylamine-modified persimmon peel. *Waste Biomass Valori*, 1, 339-345.

Xue, D., Li, T., Liu, Y., Yang, Y., Zhang, Y., Cui, J., Guo, D. (2019). Selective adsorption and recovery of precious metal ions from water and metallurgical slag by polymer brush graphene–polyurethane composite. *Reactive & Functional Polymers*, 136, 138-152.

Yang, K., Li, X., Cui, J., Zhang, M., Wang, Y., Lou, Z., Shan, W., Xiong, Y. (2020). Facile synthesis of novel porous graphene-like carbon hydrogel for highly efficient recovery of precious metal and removal of organic dye. *Applied Surface Science*, 528, 146928.

Yılmaz, M.G. (2005). *Solvent ekstraksiyon yöntemi ile atık çözeltilerden soy metallerin geri kazanımı* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Yurtsever, M. (2008). *Değerli ve ağır metallerin adsorpsiyonu için valeks ve kebrako tanin reçinelerinin geliştirilmesi* (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Zhao, J., Wang, C., Wang, S., Zhang, L., Zhang, B. (2019). Selective recovery of Au (III) from wastewater by a recyclable magnetic Ni_{0.6}Fe_{2.4}O₄ nanoparticles with mercaptothiadiazole: interaction models and adsorption mechanisms. *Journal of Cleaner Productions*, 236, 117605.

Zhou, L., Liu, J., Liu, Z. (2009). Adsorption of platinum(IV) and palladium(II) from aqueous solution by thiourea-modified chitosan microspheres. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 439-446.

TEZDEN ÜRETİLMİŞ ESERLER

- A. Uluslararası Hakemli Makaleler**
- B. Uluslararası Makaleler**
- C. Ulusal Hakemli Makaleler**
- D. Ulusal Makaleler**
- E. Uluslararası Konferans Bildirileri**
- F. Ulusal Konferans Bildirileri**
- G. Projeler**
- H. Ödüller**