

GÜMÜŞ ENDÜSTRİSİ CEVHER VE ATIKLARINDA BAZI ELEMENTLERİN ICP-OES
İLE TAYİNİ

Sultan AKTAŞ

Kütahya Dumlupınar Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliği Uyarınca
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS TEZİ
Olarak Hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

Temmuz-2019

KABUL VE ONAY SAYFASI

Sultan AKTAŞ'ın YÜKSEK LİSANS tezi olarak hazırladığı GÜMÜŞ ENDÜSTRİSİ CEVHER VE ATIKLARINDA BAZI ELEMENTLERİN ICP-OES İLE TAYİNİ başlıklı bu çalışma, jürimizce Kütahya Dumlupınar Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek kabul edilmiştir.

01/07/2019

Prof. Dr. Önder UYSAL
Enstitü Müdürü, Fen Bilimleri Enstitüsü

Prof. Dr. Cengiz YENİKAYA
Anabilim Dalı Başkanı, Kimya Bölümü


Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN
Danışman, Kimya Bölümü

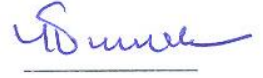
Sınav Komitesi Üyeleri

Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN
Kimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi

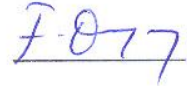
Dr. Öğr. Üyesi Hüseyin GÜMÜŞ
İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, Bilecik Şeyh Edebali Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ferda ÖZMAL
Biyokimya Bölümü, Kütahya Dumlupınar Üniversitesi







ETİK İLKE VE KURALLARA UYGUNLUK BEYANI

Bu tezin hazırlanmasında Akademik kurallara riayet ettiğimizi, özgün bir çalışma olduğunu ve yapılan tez çalışmasının bilimsel etik ilke ve kurallara uygun olduğunu, çalışma kapsamında teze ait olmayan veriler için kaynak gösterildiğini ve kaynaklar dizininde belirtildiğini, Yüksek Öğretim Kurulu tarafından kullanılmak üzere önerilen ve Kütahya Dumlupınar Üniversitesi tarafından kullanılan İntihal Programı ile tarandığını ve benzerlik oranının % 27 çıktığını beyan ederiz. Aykırı bir durum ortaya çıktığı takdirde tüm hukuki sonuçlara razı olduğumuzu taahhüt ederiz.

Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN



Sultan AKTAŞ



GÜMÜŞ ENDÜSTRİSİ CEVHER VE ATIKLARINDA BAZI ELEMENTLERİN ICP-OES İLE TAYİNİ

Sultan AKTAŞ

Kimya, Yüksek Lisans Tezi, 2019

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

ÖZET

Gümüş cevherleri içerdikleri mineraller bakımından oldukça zengin yapıya sahiptirler. Ülkemizde yapılan çalışmalar element çeşitliliği bakımından sınırlı kalmıştır.

Bu çalışmada gümüş endüstrisi cevher ve cevher atıklarında bazı elementlerin tespiti amaçlanmıştır. Kütahya – Gümüşköy Eti Gümüş A.Ş. Tesisleri'nden temin edilen maden cevherleri ve atık barajının örnekleri asitte çözülerek indüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES) yöntemi kullanılarak analiz edilmiştir. Cevher analizinde gümüş, alüminyum, arsenik, baryum, bor, kalsiyum, kadmiyum, kobalt, krom, bakır, demir, mangan, molibden, nikel, kurşun, antimon, stronsiyum, titanyum, talyum, vanadyum, çinko elementlerinin miktarları tespit edilmiştir. Sonuçlar hassas saptamayla üç tekrarlı olarak elde edilmiş ve ppm (mg/kg) düzeyindedir.

Bu çalışma cevher ve atık numunelerinde değerli ve önemli metallere rastlanıldığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: İndüktif eşleşmiş plazma-optik emisyon spektroskopisi (ICP-OES), Cevher Analizi, Gümüş Cevheri.

DETERMINATION OF SOME ELEMENTS FROM ORE AND WASTES OF SILVER INDUSTRY BY ICP-OES

Sultan AKTAŞ

Chemistry, M.Sc. Thesis, 2019

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN

SUMMARY

Silver ores have considerably rich structures with respect to the minerals they contain. The studies that were conducted in our country were limited in terms of element variety.

In this study, detection of some elements in silver industry ores and ore wastes was aimed. The mineral ores and samples of the tailing impoundment obtained from Kütahya - Gümüşköy Eti Gümüş A.Ş. Facilities were analyzed by solubilizing in acid and using inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES) method. The amounts of silver, aluminum, arsenic, barium, boron, calcium, cadmium, cobalt, chromium, copper, iron, manganese, molybdenum, nickel, lead, antimony, strontium, titanium, thallium, vanadium, zinc elements were determined in the ore analysis. Results were obtained with by sensitive determination in three repeats and they are in ppm (mg/kg) level.

This study has shown that valuable and significant metals were encountered in ore and waste samples.

Keywords: Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry (ICP-OES), Ore Analysis, Silver Ore

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarında yardımlarından ve değerli bilgilerinden istifade ettiğim tez danışmanım Sayın Prof. Dr. Yunus ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını ve zamanını esirgemeyen Dr. Öğr. Gör. Rukiye SAYGILI CANLIDİNÇ'e teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde yardımlarını esirgemeyen Doç. Dr. Orhan Murat KALFA'ya teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimimde deneysel çalışmalarım boyunca yardımı ve desteğiyle her zaman yanımda olan, zamanını hiçbir zaman esirgemeyen,engin bilgilerinden yararlandığım, sorduğum her soruya sabır ve titizlikle cevap veren, tezimin şekillenmesinde katkıda bulunan sayın Nuri GÖKGÖZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen Şahabettin Şerbetcigil'e, yüksek lisans eğitimimi tamamlamamda katkıda bulunan İnci Hanıma teşekkür ederim.

Bu günlere gelmemi sağlayan, beni hayatımın her aşamasında destekleyen, her koşulda arkamda duran, maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, daima yol gösterici olan sevgili aileme sonsuz minnet ve sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	v
SUMMARY	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Gümüş Hakkında Genel Bilgiler	1
1.1.1. Gümüşün doğada bulunuşu.....	2
1.1.2. Gümüş bileşikleri	3
1.1.3. Gümüş alaşımları.....	5
1.2. Gümüş Üretim Yöntemi ve Teknolojisi	9
1.2.1. Gümüş üretim teknolojisi	9
1.3. Dünya’da Gümüş Üretimi	13
1.4. Türkiye’de Gümüş Üretimi ve Eti Gümüş A.Ş. Tesisleri.....	14
1.4.1. Eti Gümüş A.Ş. kırma – eleme ve liç tesisleri.....	15
1.4.2. Eti Gümüş anonim şirketi izabe ve elektroliz tesisi.....	16
1.5. Gümüş Üretiminin Çevre Üzerine Etkileri.....	18
1.5.1. Siyanür bileşikleri ve siyanür bileşiklerinin özellikleri.....	19
1.5.2. Siyanürasyon işlemi ve çevre	19
1.5.3. Siyanürasyon prosesi atıklarının çevreden yalıtılması ve siyanürün etkisiz hale getirilmesi	20
1.6. Gümüş Endüstrisi Cevher ve Cevher Atıklarında Bulunma Olasılığı Olan Elementler ..	20
1.6.1. Alüminyum.....	20
1.6.2. Arsenik	22
1.6.3. Bor.....	23
1.6.4. Baryum	25
1.6.5. Kalsiyum	26
1.6.6. Kadmiyum.....	27
1.6.7. Kobalt.....	28
1.6.8. Krom	29
1.6.9. Bakır	30
1.6.10. Demir.....	31
1.6.11. Mangan.....	32
1.6.12. Molibden	33
1.6.13. Nikel.....	35
1.6.14. Kurşun.....	36

İÇİNDEKİLER (devam)

	<u>Sayfa</u>
1.6.15. Antimon.....	37
1.6.16. Stronsiyum	39
1.6.17. Titanyum	40
1.6.18. Vanadyum	43
1.6.19. Talyum	44
1.6.20. Çinko	46
2. DENEYSEL OLARAK ANALİZİ YAPILAN ÖRNEKLER.....	49
2.1. Dolomit	49
3. ELEMENTLERİN ANALİZİNDE KULLANILAN CİHAZLAR VE ÇALIŞMA PRENSİPLERİ.....	52
3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (Icp-Oes).....	52
3.1.1. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)	54
3.1.2. Optik kısım.....	57
3.1.3. ICP ile işlem	58
3.1.4. Numune girişi.....	60
3.1.5. Girişimler	61
3.2. Mikrodalga Enerjisi İle Örnek Çözünürleştirme Yöntemi	63
3.2.1. Mikrodalga enerjinin tanımı ve oluşumu	63
3.2.2. Mikrodalga enerjinin elde edilmesi	64
3.2.3. Mikrodalga çözünürleştirme sistemi ve klasik çözünürleştirme yöntemleriyle karşılaştırılması	65
4. DENEYSEL KISIM.....	67
4.1. Numuneler ve Numunelerin Hazırlanması.....	67
4.2. Numunelerin Çözündürülmesi	67
4.3. Icp-Oes ile Element Tayini.....	69
4.3.1. Nitel tayin.....	69
4.3.2. Nicel tayin	69
4.4. Deneyde Kullanılan Cihazlar	69
4.4.1. Mikrodalga fırın	69
4.4.2. ICP-OES cihazı	71
4.5. Eti Gümüş A.Ş. Cevher Ve Atık Numunelerinin ICP-OES ile Analizi	74
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	76

İÇİNDEKİLER (devam)**Sayfa**

KAYNAKLAR DİZİNİ78

ÖZGEÇMİŞ



ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.1. İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi.....	53
3.2. ICP-OES cihazı.	53
3.3. Plazma oluşumu ve gösterimi	56
3.4. ICP-OES cihazında plazmanın görünümü	56
3.5. ICP-OES cihazında plazmanın görünümü	57
3.6. ICP cihazındaki polikramatör	58
3.7. Uyarılma ve atomlaşmanın şematik gösterimi.	59
3.8. ICP’ de örnek giriş animasyonu ve sonraki reaksiyonlar.....	59
3.9. Uyarılmış bir atom veya iyonun ışın yayması.....	60
3.10. Numune girişi şeması.....	60
3.11. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.	63
4.1. Deneyde kullanılan numuneler ve element tayini için hazırlanan çözeltileri.	68
4.2. Deneyde kullanılan numuneler ve element tayini için hazırlanan çözeltileri.....	68
4.3. Deneyde kullanılan numuneler ve element tayini için hazırlanan çözeltileri.....	69
4.4. Numuneleri yakmak için deneyde kullanılan mikrodalga cihazı.	70
4.5. Mikrodalga cihazındaki teflon numune kapları.	70
4.6. Element analizinde kullanılan ICP-OES cihazı (VARIAN 710-ESModel).	73
4.7. Element analizinde kullanılan ICP-OES cihazı (VARIAN 710-ESModel).	73
4.8. Element Analizinde kullanılan numunelerin ICP-OES ile analiz sonuçlarının okunması. ...	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Türkiye gümüş rezervleri (DPT 2000; DPT-DMÇG 2001).....	15
4.1. Element konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan ICP-OES (Varian 710-ES) cihazı ile çalışma koşulları.....	71
4.2. Deneyde kullanılan Varian Vista ICP-OES cihazında ölçülmüş dedeksiyon limitleri ve dalga boyları.....	72
4.3. Eti Gümüş A.Ş. cevher ve atıklarına ait numunelerin ppm cinsinden ICP-OES analiz sonuçları ve sonuçlardaki sapmalar.....	75

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltma</u>	<u>Açıklama</u>
ICP OES	İndüktif Eşleşmiş emisyon Optik Emisyon spektrometresi
HNO ₃	Nitrik Asit
HCl	Hidroklorik asit
HClO ₄	Perklorik Asit
RSD	Relativite Standart Deviation
pH	Power of Hydrojen
Nm	Nanometre
Cm	Santimetre
Mm	Milimetre
Kg	Kilogram
Ppm	Milyonda Kısım
µg	Mikrogram
L	Litre
mL	Mililitre
RF	Radyo Frekans
S	Saniye
Dk	Dakika
kPa	Kilopaskal
° C	Celsius derecesi
K	Kelvin derecesi
e ⁻	Elektron

1. GİRİŞ

Elementel olarak IB grubunda bulunan gümüşün sembolü Ag ve atom numarası 47'dir. Metallerin bütününün içinden gümüş en beyaz olanıdır. Elektrik ve ısı iletkenliği yüksektir. Gümüş, doğada serbest halde bulunduğu gibi (1+) bazen de (2+) ve (3+) değerlikli bileşikler halinde de bulunabilir. Kararlı bileşiklerinde genelde (1+) yükseltgenme basamağına sahiptir. Diğer yandan gümüş iyonu Cu, Pb, Zn ve Sb elementleriyle de yer değişimi yapabildiğinden dolayı bu elementlerin yapısında da belirli miktarlarda gümüşe rastlanılmaktadır. Argentit (Ag_2S) ve gümüş klorür ($AgCl$) bileşikler en önemli gümüş bileşikleridir.

Gümüş içeren cevherler, açık işletme veya yer altı üretim yöntemleriyle elde edilir. Tüvanan gümüş cevheri öğütülür ve öğütülmüş cevher iki ayrı prosesle işlenmektedir. Birincisi flotasyon, ikincisi ise siyanidasyon prosesiyle elde edilir. Her iki yöntemle elde edilen gümüş dore fırınlarında dore denilen ürüne dönüştükten sonra elektroliz edilerek % 99,9 saflıkta rafine elde edilir (Özdemir, 1981; Ada, 2004).

Gümüş cevherleri içerdikleri mineral bakımından olabildiğince zengin bir yapıya sahiptir. Ancak kesin ve net bir tayin yapılmamıştır. Bu tez çalışması hem yüksek hem de düşük derişimli elementlerin açığa çıkarılması açısından önemlidir. Bulunan sonuçlardan sonra örneklerin başka yöntemlerle de tayininin yapılması gerektiği sonucuna varılmıştır. Ülkemizde değerli metallerin pek çoğunun üretimi yapılmamakla birlikte Dünya rezervinin önemli bir kısmının ülkemizde olduğu bilinmektedir.

1.1. Gümüş Hakkında Genel Bilgiler

Periyodik cetvelin IB grubunda yer alan gümüş elementinin sembolü Ag ve atom numarası 47'dir. Parlak beyaz metal görünüşlüdür. Erime noktası $961,78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve kaynama noktası $2162\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. Gümüş'ün yükseltgenme basamağı 1+'dir. Nadiren 2+ ve 3+ değerliklerini de alabilir. Gümüş, ışığı çok iyi yansıtan, dövülebilen, esnek bir metaldir. Havada oksitlenmez. Korozif etkilere dayanıklıdır, ancak kükürt ve pekçok kükürt bileşiğiyle kolayca etkileşir. Gümüşten yapılmış eşyaların üzerindeki kararmanın sebebi, havadaki hidrojen sülfürdür. Asitlere ve birkaç organik maddeye karşı dayanıklıdır. Fakat nitrik asit ile soğukta, derişik sıcak sülfirik asitle kolayca etkileşir (Ün, 1968).



Çok eskiden gümüş, dünyanın birçok yerlerinde az miktarda bulunan doğal gümüş kaynaklarından sağlanıyordu. Doğal gümüş; saf veya daha çok altın, bakır, civa ve diğer metallerle alaşımlar halinde bulunurdu. Gümüş, daha çok yer kabuğuna dağılmış bileşikler halinde bulunur ve en çok rastlanan gümüş filizleri; argentit (Ag_2S) ve gümüş klorür ($AgCl$)'dür. Arsenik veya antimonla karışmış sülfür filizleri de bulunmaktadır (Köymen, 2013).

Gümüş içeren cevherler, açık işletme veya yer altı üretim metotlarıyla elde edilir. Tüvanan gümüş cevheri öğütülür ve öğütülmüş cevher iki ayrı prosesle işlenmektedir. Birincisi, flotasyona tabi tutularak gümüş veya polimetallik konsantrasyon olarak elde edilirken ikincisinde ise siyanidasyon prosesiyle gümüş çözündürülmesi yapılır. Her iki yöntemle elde edilen gümüş dore fırınlarında dore denilen ürüne dönüştükten sonra elektroliz edilerek % 99,9 saflıkta rafine elde edilir (Özdemir, 1981; Ada, 2004).

Gümüş, birincil kaynaklardan elde edildiği gibi, hurda gümüşün yeniden kazanılmasıyla ikincil kaynaklardan da elde edilebilmektedir. Birincil gümüş kaynakları primer gümüş yatakları ve sekonder gümüş yatakları olmak üzere iki kısımdan oluşur. Günümüzde Dünya gümüş üretiminin çoğu sekonder gümüş yataklardan, Au, Pb, Zn, Cu ve diğer madenlerden yan ürün olarak sağlanmaktadır.

1.1.1. Gümüşün doğada bulunuşu

Çoğu minerallerde gümüş, % 1'den daha az oranda dağılmış olarak bulunur. Deniz suyunda, bazı bitki türlerinde ve bazı ot yiyen hayvanların kanlarında da az miktarda gümüşe rastlanmaktadır. Birçok mineralde gümüş, doğal halde veya bileşik halinde bulunmaktadır. Günümüzde elde edilen gümüşün 1/3'i birincil kaynaktan ve 2/3'si ikincil kaynaklardan elde edilmektedir. Gümüş madenleri, gümüş ya da daha genel olarak sülfür, arsenür, antimonür, tellürür, bizmutür ve halojenürler gümüş bileşiklerini ihtiva edebilirler. Doğal gümüş ya tek başına ya da gümüş veya bakır mineralleriyle birleşik halde, salkım ve dallar halinde kütleler bulundurulur. Hemen hemen bütün gümüş filizleri gümüşü, bileşikleri halinde bulundurulur. Genellikle kurşun-çinko yataklarda az miktarda gümüş bulunmasına rağmen bu yataklardaki gümüş, ekonomik bakımdan en önemli kısmı oluşturur (Ün, 1968).

Önemli gümüş mineralleri;

- Serargirit (veya Kerargirit) $AgCl$
- Embolit (Embolite) $Ag (Cl, Br)$
- Bromirit (Bromyrite) veya Bromargirit veya Bomargirit (Bromargyrite) $Ag (Br, Cl, I)$

- İyodirit (Iodyrite) veya İyodargirit (Iodargyrite) AgI
- Argentit (Argentite) Ag₂S
- Pirargirit (Pyrargyrite) Ag₃SbS
- Hessit (Hessite) Ag₂Te ve Polibazit (Polybasite) (Ag, Cu)₆(Sb, As)₂Sn₁₁'dir.

Bu minerallerden en önemlisi Argentit'dir.

1.1.2. Gümüş bileşikleri

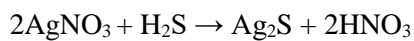
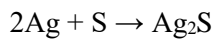
Gümüş, doğada serbest halde bulunduğu gibi (1+) bazen de (2+) ve (3+) değerlikli bileşikleri şeklinde de bulunabilir. Kararlı bileşiklerinde genelde (1+) yükseltgenme basamağına sahiptir. Diğer yandan gümüş iyonu Cu, Pb, Zn ve Sb elementleriyle de yer değişimi yapabildiğinden dolayı bu elementlerin yapısında da belirli miktarlarda gümüşe rastlanılmaktadır. Argentit (Ag₂S) ve gümüş klorür (AgCl) bileşikleri en önemli gümüş bileşikleridir.

AgBF₄, AgBr, AgBrO₃, AgCN, AgCNO, AgCl, AgClO₃, AgClO₄, AgF, AgF₂, AgI, AgIO₃, AgNO₃, AgN₃, Ag₃N, AgO, AgPF₆, AgMnO₄, Ag₂CO₃, Ag₂C₂, Ag₂C₂O₄, Ag₂CrO₄, Ag₂F, Ag₂MoO₄, Ag₂O, Ag₂S, Ag₂SO₄, Ag₂Se, Ag₂SeO₃, Ag₂Te, Ag₃PO₄ gümüş bileşiklerinden bazılarıdır (Ün, 1968).

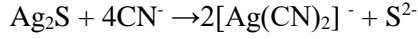
Gümüşün bilinen bileşiklerinden en önemlileri aşağıda anlatılmıştır.

Gümüş oksit (Ag₂O), gümüş nitrat çözeltisi, sodyum veya potasyum hidroksit ile etkileştirilirse çöker. Oluşan kahverengi çökelti suda çok az ve AgOH oluşturmak üzere çözünür. Oluşan çözelti baziktir. Gümüş oksit bileşiği dayanıksızdır ve 300°C' nin üzerindeki sıcaklıklara ısıtılırsa, gümüş oksit bileşiği büsbütün gümüş oluşturur.

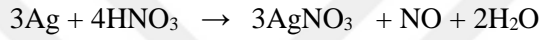
Gümüş sülfür (Ag₂S), doğada argentit minerali şeklinde bulunmaktadır. Gümüş ve kükürtün beraberce eritilmesinden ya da gümüş tuzu çözeltisinin alkali sülfür veya H₂S ile etkileştirilmesinden oluşur. Siyah renklidir. Ag₂S, sıcak HNO₃' te çözünmektedir.



Ag bileşikleri içerisinde suda en az çözünen bileşiktir. Siyanürlü ortamda kolayca çözünmektedir.



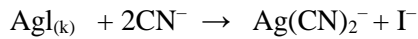
Gümüş nitrat (AgNO_3), gümüş tuzlarının en önemlisidir. Renksiz ağır kristaller bulundurulur. Gümüş nitrat, organik maddelerle temas ettirildiğinde, indirgenerek metalik gümüşü açığa çıkardığından dolayı el ile tutulduğunda deride siyah bir leke yapar veya kumaşa döküldüğünde siyah leke oluşturur (deriyi ve organik maddeleri karartmada tercih edilir). Gümüş nitrat tuzunun seyreltik çözeltisi tıpta Lunar Kostik adı verilen antiseptik olarak kullanılır. Gümüş nitrat bileşiği, suda ve alkolde kolay ve çok çözündüğünden dolayı, birçok gümüş bileşiklerinin elde edilmesinde önemli rolü vardır. En çok fotoğrafçılıkta, saç boyası yapımında, mürekkepler ve gümüş kaplamacılığında kullanılmaktadır. Ticari olarak nitrik asit (HNO_3) ile gümüş metalinin tepkimesinden oluşur.



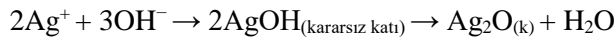
Gümüş siyanür (AgCN), gümüş tuzuna NaCN veya KCN eklenmesiyle oluşan zehirli beyaz bir tuzdur. Ag , bazik ortamda ve havada alkali siyanürler ile kompleks tuzlar meydana getirir. Bu tuzların da kaplamacılıkta önemli bir yeri bulunmaktadır.

Gümüş halojenürler, gümüş nitrat (AgNO_3) çözeltisine halojen tuzları ilavesiyle gümüş klorür (AgCl), gümüş bromür (AgBr), gümüş iyodür (AgI) oluşur. Bu tuzların tamamı ışığa karşı hassas olup, fotoğrafçılık endüstrisinde önemli rolleri vardır (Ün, 1968; Ada, 2004).

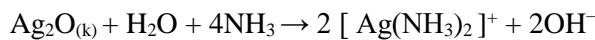
Tüm gümüş halojenürler, alkali siyanür çözeltisinde çözünerek gümüş siyanür kompleks iyonunu oluştururlar.



Gümüş iyonu bulduran bir çözelti, örneğin; gümüş nitrat çözeltisi, sodyum ya da potasyum hidroksit çözeltisiyle etkileştirildiğinde, kahverengi gümüş oksit ($\text{Ag}_2\text{O}_{(k)}$) katısı oluşur.



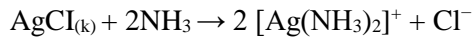
Gümüş hidroksit (AgOH), dayanıksız bir bileşik olduğundan, burada bir an için oluşur ve hızlıca bozularak gümüş oksit bileşiğine dönüşür. Oluşan bu oksit, sulu amonyak ile diamingümüş $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ kompleks iyonunu oluşturur.



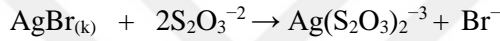
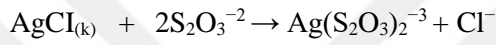
AgF (Gümüş florür) suda kolay çözünen tek gümüş halojenürüdür. Gümüş halojenürlerinin sudaki çözünürlüklerinin artış sırası AgI, AgBr, AgCl, AgF şeklindedir.

Gümüş florür (AgF) ve gümüş klorür (AgCl) beyaz, gümüş bromür (AgBr) açık sarı ve gümüş iyodür (AgI) ise koyu sarı renktedir.

AgBr, sadece derişik amonyakta çözünür. AgCl, seyreltik sulu amonyak çözeltisinde çözünürken AgI ise amonyakta çözünmez.



AgCl ve AgBr sodyum tiyosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) çözeltisinde hemen çözünür.



Ag^{+1} bileşiklerinden en az çözüneni, sülfür bileşikleridir. Gümüş tuzunun çözeltisi üzerinden hidrojen sülfür (H_2S) geçirildiğinde sülfürleri halinde çökerler. Gümüş sülfür (Ag_2S) kararlı bir bileşiktir ve doğada argentit minerali halinde bulunur.

AgF₂ ile AgO bileşikleri gümüşün 2+ oksidasyon kademesinde bulunduğu en önemli bileşikleridir.

Gümüşün 3+ oksidasyon kademesinde bulunduğu bazı gümüş kompleks bileşikleri de yapılmıştır. 2+ ve 3+ oksidasyon kademesine sahip gümüşün bütün bileşikleri kuvvetli oksitleyicidirler (Ün, 1968).

1.1.3. Gümüş alaşımları

Bir metale bir veya birden çok element (metal ya da ametal) ilave edilerek ya da daha fazla sayıdaki elementin birlikte eritilmesi ile farklı özellikler ve üstün mekanik değerler gösteren oluşan yeni türe alaşım denir. Bu işlem ile metalin bazı özelliklerini değiştirirken, ona yeni özellikler kazandırmayı da amaçlar. Saf metallerin kullanım alanları sınırlı olmaması belirli özelliklere sahip olmasından dolayıdır. Saf metallerin özellikleri, soğuk biçimlendirme ve ısı işlemlerle belirli şekillerde değiştirilebilir. Endüstrinin gerektirdiği sayısız özellikler (mukavemet, uzama, şekil alma, yüzey parlaklığı, elektrik, ısı iletkenliği ve görünüm) kazandırmak, korozyondan korumak, değerli metallerin renklerini değiştirmek, malzeme maliyetini düşürmek ve endüstriyel amaçları karşılamak için alaşıma ihtiyaç duyulmaktadır. Alaşımların fiziksel ve kimyasal özellikleri, kendisini oluşturan metallerinkinden tamamen farklı olabilir. Örneğin, saf gümüş veya saf altına bakırın eklenmesiyle sertliği artırılmış olur

(www.ismek.ist/alaşım).

Arı gümüş kolaylıkla paslanmaz. Isı ve elektrik akımını çok iyi iletir. Fakat, çok yumuşaktır, mekanik kuvvete karşı direnci azdır. Açık havada bırakılınca parlaklığını kaybederek matlaşır. Bu nedenden dolayı daha sert diğer metallerle alaşımları şeklinde kullanılmaktadır. Gümüşün diğer metallerle yapmış olduğu, endüstride saf gümüşten çok daha fazla daha birçok alaşımları bulunmaktadır.

En bilinen gümüş alaşımları: Ag-Al, Ag-As, Ag-Sb, Ag-Cd, Ag-Cu, Ag-Fe, Ag-Au, Ag-Pb, Ag-Hg, Ag-Pd, Ag-Pt, Ag-Sn, Ag-Zn ve Ag-Cu-Zn dir. Gümüşün alüminyum ile oluşturduğu alaşımları sıvı halde birbirlerinde çözünürler. % 28 Al içeren alaşım 558 °C' de eriyen bir ötektik oluşturur (Gümüş metalinin erime sıcaklığı 961,78 °C ve alüminyum metalinin erime noktası 960,3 °C' dir). Katılma esnasında Ag₃Al, Ag₂Al gibi intermetal bileşik (metal-metal bileşiği) serileri oluşur. Gümüş ve alüminyum metallerini yüksek miktarda içeren alaşımlar kolay işlenebilirler, aradakiler ise sert ve kırılgan oldukları için işlenemezler.

Alüminyum miktarının artması, korozyon direncini azaltır. % 90 Al ve % 10 Ag içeren alaşımlar, gümüşten daha sert ve daha beyaz olduklarından, ucuz mücevher yapımında kullanılır.

Gümüşe az miktarda arsenik (As) ve antimon (Sb) ilavesi sertlik kazandırır. % 2,5'e kadar As içeren alaşımlar işlenebilirler. Bu metaller, gümüşün donmaya karşı direncini artırır. Az miktarları elektriksel iletkenliği önemli ölçüde düşürür.

Gümüşe kadmiyum (Cd) ilavesi, erime noktasını hızlıca düşürür. Bu nedenle orta derecedeki alaşımlar, mücevher lehimleme işleminde kullanılır. % 95 Cd ve % 5 Ag içeren alaşım, mekanik bakımdan çok dayanıklıdır. Kadmiyum oda sıcaklığında, gümüşte % 43'e kadar çözünür. % 46'dan fazla ve % 25'den az gümüş içeren alaşımlar işlenebilir, aradakiler ise kırılgandır fakat soğuk HNO₃ ve diğer reaktiflere karşı, farklılık ve dayanıklılık gösterirler (Ün, 1968).

Bakır ve gümüşün birbiriyle katı haldeki çözünürlükleri sınırlıdır ancak sıvı halde birbirleriyle her oranda karışır. % 28,1 Cu ve % 71,9 Ag için, 779,4 °C' de eriyen bir karışım oluşturur. Bakır ilavesi gümüşün mekanik direncini belirli şekilde artırır. Orta derecedeki alaşımlar lehim olarak kullanılırlar ve bu sırada, çinko (Zn) ilave edilir.

Bakıra % 0,05 kadar gümüş ilavesi, bakırın yeniden kristalleşme sıcaklığını yükseltir. Bu ise bakırın biraz daha yüksek sıcaklıklarda kullanılma olanağını sağlar.

Saf gümüş değeri, uluslararası piyasalarda 1000 olarak kabul edilmektedir. Ticari gümüş minimum % 99,9 saflıktadır. Ayrıca "Sterling Silver" olarak adlandırılan ve genellikle süs eşyalarında kullanılmakta olan türü ise 925 kalite olarak bilinmektedir (% 92,5 gümüş % 7,5 bakır).

Para (Coinage) alaşımları binde 900' lük gümüş, Sterling Gümüşü binde 925' liktir. Sterling alaşımı % 7,5 ve diğer para alaşımları % 10 Cu içerir. Sterling alaşımı gibi zengin gümüşlü alaşımlar, 760 °C' ye kadar ısıtılıp sonra tekrar 300 °C' ye soğutulunca sertlik kazanırlar.

Demir, katı ve sıvı halde, gümüş içinde hemen hemen hiç çözünmez. Fakat % 0,005 kadar gümüş, demirin özelliklerine belirli şekilde etkiler ve bu da korozyona karşı direncini artırır.

Gümüş sıvı halde kurşunda tamamen çözünür. % 97,5 Pb ve % 2,5 Ag için 304 °C' de eriyen karışım oluşturur. Gümüşün çok az miktarı, kurşunun erime sıcaklığını yükselttiğinden dolayı, biraz daha yüksek sıcaklığa dayanıklı lehimlerin yapılması için kurşuna bazen % 5' e kadar gümüş ilave edilir. % 1' e kadar gümüş içeren Ag-Pb alaşımı, çinkonun elektrolitik rafinasyonunda, sülfat asitli çözeltide anot olarak kullanılır ve % 3 ile % 5 arasında gümüş bulunduran alaşımlar, ağır yükler için, çok iyi antifriksiyon özelliğine sahiptirler (Ün, 1968).

Gümüşün cıva ile oluşturduğu karışımları malgama olarak bilinmektedir. Cıva, oda sıcaklığında, ağırlığının iki katı kadar gümüş çözebilir. Alaşımlarının ısıtılması ile cıva ve geriye süngere benzeyen bir gümüş kütlesi kalır. Bu tepkime, malgalama metodu ile gümüş eldesinde önemli bir tepkimedir. Malgalamalar bir seri oluştururlar ve bu serinin gümüş tarafı katı, cıva tarafı ve orta kısımları ise yumuşaktır.

Gümüşün paladyum ile oluşturduğu alaşımları yalnız veya bakırla birlikte dişçilikte kullanılırlar.

Gümüşün platin ile oluşturduğu alaşımları katı çözelti oluşturur. % 54,7' ye kadar platin içeren alaşımlar soğukta kolaylıkla işlenebilirler. % 55 ile % 88 arasında platin içeren alaşımların işlenebilmeleri çok güçtür ancak 800 °C' ye kadar ısıtıldıktan sonra işlenebilirler. Daha çok bakır ilavesiyle dişçilikte kullanılır. Gümüşün kalay ile oluşturduğu alaşımda kalaya gümüş ilavesi, kalayın tane yapısını inceltir. Beyaz kalayın gri kalaya dönüşmesini geciktirir. Bu dönüşüm, kalayda -78 °C' de 6 günde gerçekleştiği halde, % 0,2 gümüş içeren kalay renk değişimini göstermez. % 2,5 ile % 5 arasında gümüş içeren kalay alaşımı refrigasyon tesisatındaki valflerin üretiminde kullanılır (Ün, 1968).

Çinko, sıvı haldeki gümüşte tamamen çözünür fakat alaşım, soğuma esnasında, birçok bileşikler ve katı çözeltiler bulundurur. % 24' den az ve % 57' den fazla çinko içeren alaşımlar kolay işlenebildikleri halde aradıkları kırılmandır. % 25'e kadar çinko içeren alaşımlar, elektrik kontaklarında lehim olarak kullanılır.

Gümüşün bakır ve çinko ile oluşturduğu alaşımları, lehim olarak giderek daha fazla önem kazanmaktadır. Bunun sebebi ise erime noktasının düşük ve akıcılığının fazla olmasından kaynaklanır. İşlenebilmesi, sağlam ve korozyona karşı dayanıklı olması da önemli olmasında etkindir. Gümüş miktarı % 5 ile % 80'e kadar değişirken erime noktaları da 590 °C' ye kadar değişir.

Diğer metallerin (kadmiyum, nikel, kalay ve mangan) az miktarları, özellikleri değiştirir. Gümüş elementi; sanattan bilime, bilimden endüstriye kadar birçok alanda kullanılmaktadır. Gümüşün kullanım alanları sanayi, yatırım, süs-mücevherat olmak üzere üç ana kategoriye ayrılmıştır. Gümüş taleplerinin % 95' ini bu üç sektör kapsamaktadır. 2010 yılında 13 817 ton sanayi uygulamalarında, 4 734 tondan fazla, kuyumculuk sektöründe metal para ve madalyalarda ise 2 871 ton miktarlarında kullanıldığı belirlenmiştir.

Gümüşün kullanım alanları;

- Gümüş elektriği iyi ilettiğinden ve kolayca tel haline getirildiğinden elektrik alanında kullanılır.
- Süs eşyası yapımında altından sonra en çok başvurulan metaldir.
- Bileşikleri yaygın olarak fotoğrafçılıkta (% 30'u) kullanılır.
- Tıpta diş yapımı kemik kırıklarında bağlama teli olarak, kemik boşluklarını doldurmada, yanık tedavisinde kullanılır.
- Gümüş fulminat güçlü bir patlayıcıdır.
- Cam yapıştırıcısı olarak da kullanılır. Belli oranda bakırla karışımından oluşan metal kaşık, çatal-bıçak, tabak yapımında kullanılır.
- Ayrıca iyi bir mikrop öldürücü olduğu için Romalılardan beri uzun süre saklanması gereken su ve besinleri korumada kap kaplaması olarak kullanıldı.
- Günümüzde uzay teknolojisinde ve su saflaştırma sistemlerinde, elektronik aletlerde ve ilaç endüstrisinde giderek kullanım alanı artmaktadır (DPT, 2001b).

1.2. Gümüş Üretim Yöntemi ve Teknolojisi

Gümüş endüstride, birincil kaynak olarak doğrudan gümüş cevherlerinden elde edilirken, ikincil kaynak olarak bakır ve çinkonun eldesinde yan ürün olarak oluşturulmaktadır.

Fotoğraf ve röntgen filmlerinden, gümüş içeren hurda gereçlerden yapılan Ag üretimleri geri kazanımı (recycling) ifade etmektedir. Birincil ve ikincil kaynaklardan faydalanılarak Dünyada 69 ülkede gümüş üretimi yapılmaktadır. Meksika, Peru, Amerika Birleşik Devletleri, Kanada en çok gümüş üreten ülkelerdir. Bu ülkelerin toplam üretimleri Dünya üretiminin yarısından fazlasını oluşturmaktadır (Devlet Planlama Teşkilatı [DPT], 2000).

1.2.1. Gümüş üretim teknolojisi

Endüstride, birincil kaynak olarak doğrudan gümüş cevherlerinden ve ikincil kaynak olarak bakır ile çinkonun eldesinde yan ürün olarak gümüş üretilmektedir. Fotoğraf filmlerinden, röntgen filmlerinden ve gümüş içeren hurda gereçlerden yapılmakta olan gümüş üretimleri geri kazanım olarak ifade edilmektedir.

Üretim açısından gümüş yatak tipleri; birincil ve ikincil kaynak şeklinde ikiye ayrılır. Birincil kaynaklardan esas ürün, ikincil kaynaklardan yan ürün olarak üretilmektedir.

Bu iki yatak tipinde çoğunlukla altın ile gümüşün genellikle birlikte bulunmalarından dolayı bu iki metal konsantrasyon tesislerinde birlikte üretilmektedir. Üretim teknoloji yöntemleri aynı olmakta fakat rafinasyon bölümünde ayrılırlar. Siyanür liçi metodu, gümüş konsantrasyonunu (yaklaşık olarak % 50-80 gümüş ihtiva eden çökelti) birincil kaynaklardan doğrudan elde edilmesinde mühim yöntemdir. Carbon-in Pulp (Pulp içinde Karbon) tekniği diğer bir metottur. Bu yöntem uygulama sayısının azlığı sebebiyle, siyanürlemeye oranla daha az tercih edilmektedir (DPT, 2000).

Cevherin fiziksel, kimyasal ve mineralojik özellikleri yöntem seçiminde etken olan özelliklerdir. CIP (Carbon-in Pulp) tekniği basit ve düşük yatırım maliyetli teknik olması nedeniyle liç çözeltilerinden Au ve Ag kazanımı için tavsiye edilmektedir. CIP tekniği, liç çözeltilerinde iyon haline geçmiş olan gümüşün, aktif karbonun bünyesine adsorplanması ile oluşur. Aktif karbon tane boyutu, pulp içindeki katı taneciklerden daha iri olduğundan dolayı elekler ile pulptan ayrılmaktadır. Adsorplanan gümüş; C_2H_5OH , kostik soda ve NaCN içeren çözeltide $90\text{ }^{\circ}C$ ' a ısıtılarak aktif karbona alınan gümüş desorbe edilir. Aktif karbona yüklenecek gümüş miktarı;

- Altın / gümüş oranına

- Cevher özelliklerine
- Liç çözelti tenörüne
- Değerli metal iyonlarının miktarına bağlıdır.

Endüstride doğrudan cevherden gümüş elde etmek amacıyla uygulanan en mühim metod NaCN liçi ve Ters Akımlı Yıkama (CCD) tekniğidir. Maden ocağından oluşturulan cevherin boyut küçültülmesi işlemlerinden geçirilip liç tanklarına gönderildikten sonra yaş olarak % 30 katı ihtiva eden pulpa, sodyum siyanür çözeltisi eklenerek siyanürleme işlemi başlatılır ve bu işlemin süresi ortalama 48 ila 78 saat arasındadır. Bu zaman zarfında Ag mineralleri, siyanür ile tepkimeye girer, oluşan iyonik haldeki gümüş sıvıya geçerek ve ters akımlı aktarma yöntemi ile tiknerlerde yıkanır. Yıkanmış katı, depolanmak üzere atık barajına gönderilir. Tikner üst taşıntısı, filtre edilerek saflaştırılır, daha sonra hava alma kulelerinde oksijeni alınarak çinko tozu ile karbürizasyon işlemi meydana gelir. Böylece pres filtrelerde % 50-80 civarında gümüş içeren gümüş konsantre keki oluşur (DPT, 2000).

Konsantre kek, izabe ve elektrolize gönderilerek eritme ve rafinasyon (saflaştırma) işlemleri yapılır. Konsantre kek bu işlemlerin yapılması için, dore fırınında, boraks, soda, çimento ve cüruf yapıcı maddeler ile şarj edildikten sonra sonra 1250 °C' de eritilen konsantre, cürufu çekilen dore metalin potalara dökülmektedir. Rafinasyon için elektroliz ünitesinde eksi kutup olarak başlanan dore metal, gümüş nitrat ($AgNO_3$) çözeltisi içinde 300 A/m² akım şarjında rafinasyon uygulanır. Oluşan kristal gümüş, döküm potalarında eritilir ve % 99,9 saflıkta gümüş üretilir. Anot çamurunda ise, Au, Pt, Cd elementlerinden bazıları bulunabilir. Bu elementler de ilgili proseslerle kazanılabilir.

Günümüzde, gümüş minerallerinden veya gümüş içeren diğer minerallerden gümüş elde edilebilmektedir. Konsantrasyon metotları ve genel olarak flotasyon (yüzdürme) ile diğer minerallerden gümüşün elde edilmesi sağlanır. Genellikle gravite metotları veya flotasyon ile gümüş mineralleri zenginleştirilir ve bu şekilde elde edilen konsantre gümüş direkt olarak eritme işlemine gönderilir. Gümüş filizlerinden ya da gümüş konsantre üründen gümüş eldesinde doğrudan eritme, amalgamasyon, siyanürasyon ve yıkayarak alma (leaching) metotları kullanılır (Ün, 1968).

Direkt eritme

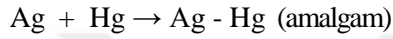
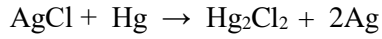
Basit ve verimi yüksek olan metottur. Gümüş içeren bakır ve kurşun minerallerinin tamamı bu metot ile işlenir. Gümüş, Parkes Metodu ile elde edilebildiği gibi, elektrolitik

rafinasyonda ele geçen anot çamurundan da elde edilebilmektedir ve gümüşün metalik kurşundan en son elde edilmesi Kupelasyon Metodu ile olur.

Amalgamasyon metodu

AgCl'nin metalik cıva tarafından gümüşe indirgenmesi ve metalik gümüşün de cıva ile malgama oluşturması temeline dayanan metottur.

Bu metod ile yalnızca doğal gümüş ve gümüş halojenür mineralleri işlenebilir.



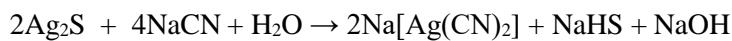
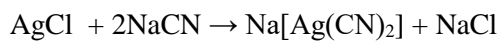
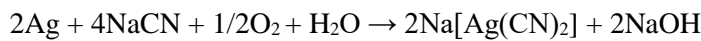
İnce film halinde dahi olsa, yağlar, demir oksit veya sülfürler malgama oluşumuna engel olurlar. Sülfür filizleri de ya klorlaştırıcı bir kavurmaya tabi tutulduktan sonra veya malgamalama esnasında sodyum klorür ve bakır sülfat ile birlikte klorüre dönüştürüldükten sonra amalgasyon yöntemiyle işlenebilirler.

Bu metod da doğal gümüş, gümüş klorür ve kompleks sülfürleri içeren mineraller ince olarak öğütüldükten sonra tuz ve su ile karıştırılarak bir pasta haline getirilip karışım bir avluya yayılır. Bir süre sonra üzerine cıva ve bakır sülfat ilave edilerek iyice karıştırılır. Bu sırada, muhtemelen bakır klorür içerir, gümüş sülfürle tepkime vererek gümüş klorür, daha sonra tuzlu su ile tepkime vererek gümüş ve cıva (1) klorürü oluşturur. Metalik gümüş, cıva ile malgama yapar.

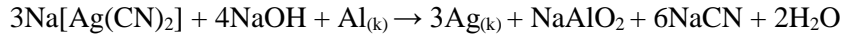
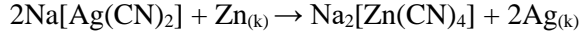
Oluşan katı malgama, durulama ile diğer maddelerden ayrıldıktan sonra, torbalar içinde sıkıştırılarak cıvanın fazlasından kurtarılır ve özel bir destilasyon (damıtma) ile cıva alınır, geriye yüksek saflıkta gümüş kalır (Ün, 1968).

Siyanürasyon metodu

Siyanürasyon metodu yönteminde sodyum siyanür (NaCN) kullanılır. Gümüş, alkali metalin siyanür çözeltisinde çözünür (gümüş altından daha yavaş çözünür). Gümüş, halojenürleri halinde ise kolay çözünür, sülfürü halinde ise daha yavaş çözünür ve çok fazla siyanür gereklidir. Siyanürasyonda oluşan reaksiyonlar:



Çözeltiye geçen gümüş, çinko ya da alkali (NaOH) ve alüminyum ilavesi ile çöktürülür.



Altın ve gümüş arasındaki farklar:

Aynı isimle altın eldesinde de kullanılan metoddan çok farklıdır. Bu nedenle bazen altın ve gümüş aynı filizde beraber işlenir.

NaCN, kütlesinin 1,1 katı Ag ve 2 katı kadar da Au çözer. Çözeltideki çinko miktarının 3,3 katına yakın gümüş ve 6 katına yakın altın çöktürülür. Buradan da anlaşıldığı gibi gümüş eldesinde daha fazla reaktif harcanır. Gümüş minerallerinin çözelti ile tepkimesinin hızı, altın mineralindeki hızın yaklaşık olarak yarısı kadar olmasından dolayı gümüş filizlerinin çok ince öğütülmesi ve tepkime periyodunun daha uzun süreli olması gerekmektedir. Tepkime süresinin uzun olması yan reaksiyonlara neden olmakta ve siyanür ihtiyacının artmasına neden olur ki bunlar altında yoktur. Gümüşte iyi bir havalandırmaya ve derişik çözeltilere gereksinim duyulur. Bazen siyanürasyon, malgama metodundan kalan atıklara uygulanarak iki metod kombine edilebilir (Ün, 1968).

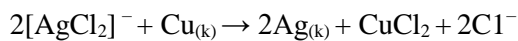
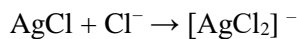
Yıkama (leaching) metodu

Bu metod, AgCl'nin derişik tuzlu suda veya sodyum tiyosülfat çözeltisinde çözünmesine dayanır. Uygulama, sülfür minerallerinin klorüre dönüştürüldükten sonra yıkanmaları için düzenlenir.

Klorürleştirilecek sülfür mineralleri önce öğütülür ve kütlesinin % 10'u kadar NaCl ile karıştırılıp küçük reverber fırında kurutulur. Burada önce gümüş sülfür oksitlenerek gümüş sülfat' a dönüşür. Oluşan gümüş sülfat, NaCl ile tepkime vererek klor ve klorürlü hidrojen oluşturur. Bu gazlar, gümüş ve gümüş bileşiklerini AgCl'ye dönüştürürler. Kavurma (sinterleme) işlemi ile arsenik ve antimon uzaklaştırılır (Ün, 1968).

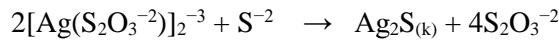
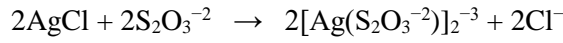
Augustin metodu

Augustin metoduna göre gümüş, klorürü halinde olmalıdır. AgCl, sodyum klorür (NaCl) çözeltisinde çözünür daha sonra bu karışıma metalik bakır ilavesi ile gümüş çöktürülür.



Patera metodu

Augustin metodunda olduğu gibi bu yöntemde de yine gümüşün klorürü halinde olması gerekir. AgCl, sodyum tiosülfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) ile çözülür ve sodyum sülfür (Na_2S) ilavesiyle gümüş, sülfürü yani Ag_2S halinde çöktürülür.



Belirtilen metotlarla elde edilen gümüş saf olmayıp, değişen miktarlarda altın, platin grubu metallerini içerebilir ve rafinasyon gerekir (Ün, 1968).

Gümüş Metal Rafinasyonu

Rafinasyon, gümüşün saflaştırılmasında ve içerdiği altın, platin gibi kıymetli metallerin elde edilmelerinde kullanılır.

Genel olarak % 5'den az, değersiz metal atıkları ihtiva eden altın ve gümüş karışımına dore denilir. Bununla birlikte, kaynağına ve işleme yöntemine göre değişiklik göstermektedir. Dore üreticileri, ürünleri için rafinasyon kararını verirken üniteleri bir hammaddeye göre düzenleyebilirler.

Rafinasyon; klorürleştirme, kısımlandırma veya elektrolitik rafinasyon ile yapılır. En çok elektrolitik rafinasyon kullanılmaktadır. Gümüşün saflığı binde ile ifade edilmektedir. Yani saf gümüş, minimum binde 999' luk gümüş demektir (Ün, 1968).

Küpel fırından çıkan külçe ürün, gümüş elektrolizi için eksi kutuplara bağlanır. Değişimli olacak şekilde yatay ya da dik duran gümüş bölmeleri arı gümüş ve anot çamuru (platin ve altın grubu metalleri) üretilir. Anotta toplanmakta olan bu çamura sıcaklığın yüksek olması şartı ile klorlama işlemi uygulanır. Daha sonra bu işlemi de altın elektrorafinasyonu izler (alternatif olarak klorit çözeltisinde çözündürme ile kontrollü çöktürme işleminin uygulanması da izleyebilir). Bu işlemden sonra platin grubu metalleri elde edilmekte ve ayrıştırılmaktadır (DPT, 2000).

1.3. Dünya'da Gümüş Üretimi

Birincil ve ikincil kaynaklardan faydalanarak Dünya'da 69 ülkede gümüş üretim yapılmakta ve Dünya'da gümüş rezervlerinin çoğunluğu Amerika kıtasında bulunduğu için gümüş üretimi ve gümüş ticaretinin geneli Amerika kıtasında olmaktadır. En fazla gümüş üreten ülkeler: Peru, ABD, Meksika ve Kanada olmakla birlikte bu ülkelerdeki gümüşün toplam üretim

miktarı Dünya gümüş üretiminde % 50' den fazlasını karşılamaktadır (Temur, 1997).

Bölgesel olarak baktığımızda Dünya gümüş üretiminin % 35' ini Meksika dahil Kuzey Amerika, % 24' ünü Latin Amerika ve % 20' sini Avrupa ve % 9'luk payıyla Avustralya gerçekleştirmektedir. İkincil kaynaklardan gümüş üretiminde son yıllarda önemli artış olmuştur (DPT, 2000).

1.4. Türkiye'de Gümüş Üretimi ve Eti Gümüş A.Ş. Tesisleri

Türkiye, Etibank aracılığıyla 1987 yılı sonlarında 100. Yıl Gümüş Madeni İşletmeleri Müessesesi Müdürlüğünün, Kütahya/Gümüşköy mevkiindeki tesislerinin fiilen faaliyete geçmesiyle birincil kaynaklardan gümüş üretimine başlamıştır. Bu tesis ise Türkiye'nin direkt cevherden ilk ve tek gümüş üreten tesisi olmuştur. Tesis, yılda ortalama 180 g/ton tenörlü, 1 milyon ton tüvenan cevher işleyip % 99,9 saflıkta 122,4 ton gümüş elde edilecek şekilde planlanmıştır. Ancak cevherin fiziksel yapısının projede öngörülenden farklı olması sebebiyle planlanan düzeye henüz ulaşamadığından Etibank tarafından yapılan bir takım düzenlemelerle tesis yıllık 70-80 ton kapasiteyle çalıştırılmaktadır. Eti Gümüş A.Ş. Genel Müdürlüğü 1998 yılından itibaren uyguladığı kapasite artırma çalışmalarının sonucunda yılda 90-100 ton granüle gümüş (% 99,9 saflıkta) üretebilmiştir.

Tesislere, hammadde sağlanan Gümüşköy/Aktepe maden sahası, Kütahya ilinin kuzeybatısında ve şehir merkezine 33 km uzaklıkta bulunmaktadır. Maden sahasındaki rezervin tenörü 180 g/ton, miktarı tahminen 25 milyon ton civarında olup bu miktar yaklaşık 4500 ton metalik gümüşe eşdeğer miktardadır (DPT, 2000).

Ülkemizdeki gümüş rezervlerine ait bilinen mühim sahaların rezerv ve tenör bilgileri Çizelge 1.1' de verilmiştir.

Çizelge 1.1. Türkiye gümüş rezervleri (DPT 2000; DPT-DMÇG 2001b).

Rezervin Bulunduğu Yer	Rezerv miktarı (* 000 ton)	Tenörü (g/ton)
Artvin – Borçka – Akarsen	662	28,0
Balıkesir - Edremit – Altınoluk	242	25,0
Elazığ – Baskil - Nazaru dağı	49	4,2
İzmir – Karşıyaka – Arapdağı	125	48,0
İzmir - Ödemiş – Küre	96	1,0 - 3,0
İzmir – Karşıyaka – Altıntepe	357	42,8
Kütahya – Merkez – Gümüşköy	19200	200,0
Niğde Ulukışla – Bolkardağı	152	140,0
Niğde – Ulukışla – Bolkardağı	284	335,0
Ordu - Ulubey – Akoluk	659	12,4
Sivas – Şırmanlı – Aktepe	500	103,0

İkincil kaynaklar kullanılarak (bakır ve çinko üretiminde yan ürün olarak gümüş üretilir) gümüş sektöründe üretim yapan kuruluşlar ise Sarkuysan, Çinkur, Rabak, MKE ve küçük miktarda gümüş üreten diğer işletmelerdir. Bu kurumlarda altın ve gümüş, bakır ve çinkonun eldesinde yan ürün olarak üretilmektedir. Çinkur tesislerinde yılda 4,5 ton kapasiteyle gümüş metali üretebilecek kurulu bir sistem mevcuttur. Bir başka üretim yöntemi olan hurda gereç ve fotoğraf filmlerinden yapılan üretimler çeşitli metalurjik ve kimyasal işlemlerle yapılmaktadır. Kuyumculuk ile mücevher kesiminde ise geri kazanım yoluyla hurdalardan üretimi yapılmaktadır. Türkiye’de gümüş ticaretinde önemli bir bölüm ve fiyatlarının oluşumu İstanbul Altın Borsasında günlük belirlenmekte ve ücretler ise Dünya gümüş fiyatlarında orantılı olacak şekilde arz-talep dengesiyle oluşmaktadır.

Türkiye’de doğrudan cevherden üretim yapan tek kuruluş Eti Gümüş A.Ş. Genel Müdürlüğüdür. Bu tesislerde sodyum siyanür (NaCN) liç yöntemi uygulanmaktadır (DPT, 2000).

1.4.1. Eti Gümüş A.Ş. kırma – eleme ve liç tesisleri

Ön işlem uygulanan cevherden istenilen mineral, kil ve silikat mineralleri gibi (tamamı gang olarak adlandırılır) işe yaramayan maddelerden ayrılır. Maden sahasında açık işletme yöntemiyle cevher üretilir ve tesise yakın bir sahada stoklanır. Stok sahasından kamyon-loder ortaklaşması ile cevher alınır. Sonrasında cevher kırma - eleme ünitesine geçer, burada -45 mm’ ye kırılır ve 2 tane şarjlı pil ile çalışan bilyalı değirmende öğütülür. Öğütülen cevher,

hidrosiklonlarla sınıflandırılıp -74 mikron olan % 80' lik kısım liç ünitesine pompalanarak gönderilen +74 mm malzeme (siklon altı) sekonder değirmene kapalı devre yaptırılır. Öğütme sisteminin tümü Part Size Monitör (PSM) ile ölçülür, katı kıvamında ve uygun tanecik boyutundaki ürün liç tanklarına geçer.

Liç tankları 9 adet ve herbiri 2000 m³ hacmine sahiptir. Çözündürme zamanı 48 saattir. Serbest siyanür derişimi 1,25 - 1,5 g/L ve pH değeri 11- 12 arasındadır. Yardımcı reaktif olan kurşun nitrat ilave edilir, hava verilerek oksidasyon işlemi gerçekleştirilir ve çözünen gümüş, iyon halide sıvıya geçmektedir (Chemistry of Elements, 1993; DPT, 2000).

Daha sonra pulp, katı - sıvı ayırımına, bunun devamında ise çözelti ünitesine gönderildikten sonra burada da metalik çinko ile gümüş çöktürülüp konsantre kek alınır. Oluşan konsantre kek, rafine edilmesi için arıtma ünitesine gönderilir. İzabe ve elektroliz ünitesinden aşağıda bahsedilmiştir (DPT, 2000).

1.4.2. Eti Gümüş anonim şirketi izabe ve elektroliz tesisi

Bu tesis;

- İzabe ve döküm kısmı
- Elektroliz ve filtrasyon kısmı olmak üzere iki ana proses bölüm içerir.

İşletme şekli

İzabe ve döküm kısmı günlük 3 vardiya çalışmanın olduğu haftalık 6 gün çalışılacak şekilde düzenlenmiş. Fakat Kuzey Amerika tesislerinin alışlagelen işletme sisteminde olduğu gibi izabe zamanının daha kısa tutulma olasılığı gözönünde bulundurulduğunda anot döküm ve gümüş külçe izabe ve döküm tesisleri, izabe ve döküm işleminin tamamını tek vardiya ile tamamlayacak şekilde ayarlanmıştır.

Gümüşün elektroliz kaplarının hepsinden alınması aynı anda mümkün olmayacağından dolayı elektroliz ve filtrasyon kısmı haftalık 7 gün ve günlük 3 vardiya çalıştırılmak zorundadır. Belli bir zaman zarfında yalnızca bir kaptan ürün alınsa, 6 kaptan bir günde yaklaşık 4 saatlik aralıklarla ürün alınması durumu olabilir (DPT, 2000).

İzabe ve döküm bölümünde;

- Ham gümüş çökeleği izabesi için (Dore firmı)
- Gümüş anotları ve granüle gümüş döküm tesisleri

- Malzemenin eritilmesi için depolama siloları
- Gümüş çökeltileri için kilitlenebilen depo odası
- Dore fırınına beslenecek maddelerin tartımı için tartı ve granüle gümüş depolanması için kasa
- Toz toplama sistemi
- Fuel-oil depolama
- Granüle gümüş biriktirme kabı ihtiva eder.

Yaklaşık olarak % 50 ile % 80 arasında gümüş içeren gümüş konsantre kekleri, silis, çimento, boraks gibi eritme reaktif maddeleriyle biraraya getirilerek dore fırınına gönderilir. Anot erimiş maddesinin döküm tesislerinde anot olarak dökülmesi sağlanır ve fırın iki hafif yağ brülörüyle yakılır. Dore fırını baca gazları bir gaz kanalıyla ön soğutucularla donatılmış torba filtrelerine ulaştırılır. Kroze fırın baca gazlarıyla bu kısımda birleştirildikten sonra temizlenerek bacaya geri üflenir. Gümüş elde etmek üzere, filtre sisteminde toplanan toz, tekrardan dore fırınına gönderilir. Anot dökümü için sıcak metal el kepçesi ile döküm masasına getirilip her bir anodun üst kısımlarına delikler açılarak elektroliz kapları bakır çengellerle asılır. Dore fırını günlük toplam 1 000 kg yükü 2 saatte eritecek şekilde düzenlenmiştir.

Elektroliz tesisindeki kuru gümüş kristallerinin 250 kg kapasitesi bulunan kroze eritme fırınına gönderilerek döküm masasında en az % 99,9 gümüş ihtiva eden granüle gümüş oluşur.

Cüruf lar öğütme ünitesine kapalı devre yaptırılarak geri beslenir ve siyanürasyon işleminden başlayarak tüm işlemlerden geçirilip cüruf içindeki kayıpların tümü kazanılır (DPT, 2000).

Elektroliz ve filtrasyon

Elektroliz ve filtrasyon için dore fırınından çıkan anot dökümleri tartılır. Tartım sonuçları kaydedilerek, bir muhafaza odasında depolanır ve daha sonra elektroliz yöntemiyle 850x650x600 mm' lik Mobius kabında yeniden rafinasyonu yapılır. Her kap 4 anot ve 510x380x1,6 mm kalınlığında beş paslanmaz çelik katot içerir. Herbir anot, anot eridikçe çamur toplayan polipropilen torbalarla kaplanmıştır. Kazıyıcılar git-gel yaparak devamlı olarak gümüş kristallerini katot plakasından toplama sepetlerine fırcalarlar. Anotlar yüklendikten yaklaşık 660 saat sonrasında boşalır ve bu sırada toplama sepetleri kabın dışına yükseltilerek, kristaller deiyonize su ile yıkandıkları paslanmaz özellikte çelik arabalar içinde toplanır. Kurşun ve bakır

kirlilik içeriği kir tutma sınırını aştığında, AgNO_3 elektrolit yeni elektrolitle değişimi yapılır. Bozulmuş elektrolitin bir kısmı, çinko tozu eklenmesiyle gümüşün sement edildiği karbürizasyon kabına pompalanıp gümüş sementasyonu toplanıp filtre arabalarında yıkanır, tartılıp kaydedildikten sonra dore fırınına tekrar gönderilir. Erimiş haldeki çinko ve bakır karışımı depolama tankında toplandıktan sonra buradan daha çok işlem yapılmak üzere nötralizasyon tankına pompalanır. Anot kırıntıları HNO_3 ile çözülerek çözündürme tankından yeni elektrolit hazırlanır. Çözündürme ve karbürizasyon tankları, günlük bozulmuş elektroliti prosese bağlı tutacak ve bir harmanlamada yeni elektrolit hazırlayabilecek şekilde boyutlandırılmış.

Mobius kabında gümüş, anottan çözüldükçe, çözünmeyen bileşik yapıları anottan ayrılır ve polipropilen torbalarda toplanır. Torbaların dolumu tamamlandıktan sonra kaptan çıkarılıp ve bir kapta çamurun HNO_3 ile etkileşmesi sağlanarak gümüş erimiş duruma getirilir.

Çözündürme çözültisi elektrolit dolaşım tankına tekrar gönderilir, burada çözündürülmüş çamur, bir filtre arabasına aktarılıp filtre üzerinde iyice yıkanarak nitrat uzaklaştırması sağlanır. Daha sonra yıkama çözültisi de devridaim tankına gönderilir, çamur kurutulur ve altın eldesi için yeniden işleme alınır. HNO_3 ilavesinde ön görülen tüm ekipmanlar, proses sırasında açığa çıkan zehirli nitrik asit gazlarını toplamak için dikkatlice örtülür. İyi şekilde granüle gümüş üretiminde iyi kalitedeki dore anodu olması ilk şarttır. Granüle gümüş üretimi geri alevli fırında üretilmektedir (Ün, 1968; DPT, 2000).

1.5. Gümüş Üretiminin Çevre Üzerine Etkileri

Gümüş üretimi sırasında tesislerin hemen hemen tümünde NaCN kullanılmaktadır. Cevherdeki gümüş $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ şeklinde çözünmektedir (Kongolo vd., 1997; DPT, 2000).

Kuvvetli bir zehir olmasından dolayı bu kimyasal maddeye bir çok çevrede tepki duyulmaktadır ancak haklı sayılan tepkilerin yanında, siyanürle altın – gümüş kazanım prosesi gelişmiş ülkelerde uygulanmakta olan standart bir metot halindedir. Burada önemli olan konu önlemlerin yeterince ve zamanında alınması, proste çalışanların çevre ve emniyet konularının eğitimlerinin ciddi bir şekilde sağlanmasıdır. Sanayide kullanımı çok olan siyanür bileşiklerinin ülkemizdeki kullanımına bakıldığında halen kullanılan siyanürün yaklaşık 1/3'ü gümüş oluşturmak için, kalan kısmı ise başka sektörlerde tüketilmekte olduğu belirlenmiştir. Bilhassa galvaniz banyolarında, metallere yapılan kaplamacılıkta kullanılan 950-1000 ton arası siyanürün hiçbir önlem alınmadan denizlere bırakıldığı da bir gerçektir. (Ün, 1968; Üstündağ, 2003).

1.5.1. Siyanür bileşikleri ve siyanür bileşiklerinin özellikleri

Madencilik bölümü, metal kaplama ve alaşım konularında yıllardır kullanılan siyanürün kullanımında gereken önlemler alındığında, zararlarından uzak kalınabilir. Siyanür, CN^- iyonlarını içeren bütün siyanür bileşikleriyle alakalıdır. Siyanürlü bileşikler çok zehirlidir ve 50-205 mg miktarında alınması ile ölüm meydana gelir. HCN gazı ve sıvı siyanür de zehir etkisi göstermektedir.

Siyanür tuzları ve HCN birlikte toksit tepkimesi oluşturur. Siyanür, iyon tutuculuğundan dolayı metalik moleküllere hareket kazandırıp oksijen kullanımını mümkün kılar. Bu olay siyanürün zehirlenme etkisini oluşturur. Deriye yakın damarlarda temiz olmayan kan dolaştığından dolayı vücut oksijeni kullanamaz ve zehirlenme gerçekleşir yani kimyasal boğulma ile ölüm gerçekleşir. Depolanırken özellikle asit, nitrat, peroksit, klorat gibi kimyasallardan uzak tutulmalı ve bu maddelerle etkileştirilmemelidir.

NaCN içildiğinde veya dahilen alındığında öldürücü etkisi bulunmaktadır. Ülkemizde yer altı ve kaynak sularında siyanür yoktur. NaCN, asitlerle ve zayıf alkali maddelerle etkileştirilirse ya da suda çözülürse zehirli bir gaz olan HCN gazını açığa çıkar. HCN, havadan hafif ve kolayca yayılır. Siyanürasyon işlemi sonucunda oluşan siyanür bileşikleri doğal bozundurma ve kimyasal yöntemlerle etkisiz hale getirme işlemleri ile çevreye zararsız hale getirilir (Acarkan ve Arslan, 1993; DPT, 2000).

1.5.2. Siyanürasyon işlemi ve çevre

Altın ve gümüş üretiminde yaklaşık 100 yıldır siyanürasyon işlemi uygulanmakta olup, endüstride direkt cevherden altın ve gümüş elde etmek için ters akımlı yıkama tekniği ve NaCN liçi, uygulanan en mühim yöntemdir. Bu yöntem ABD, Kanada, Güney Afrika, Avustralya gibi altın üretiminde başrollerde olan ülkelerle birlikte çoğu ülkelerde de kullanılmaktadır. Ülkemizde ise Etibank 100. Yıl Gümüş Tesisleri'nde aynı yöntemle gümüş üretimi yapılmaktadır.

Siyanürasyon prosesini kullanan tesislerde, maden ocağından sağlanan cevher, tanecik boyutunun küçültülmesi işlemlerinden geçirilip liç tanklarına gönderilir. Yaş olarak % 30 katı içeren pulpa sodyum siyanür çözeltisi eklenir. Siyanürasyon işlemi 48-72 saat arasındadır ve bu süre içerisinde gümüş mineralleri, siyanür ile tepkimeye girerek iyonik halden sıvı hale geçip kompleks oluşturur. Ters akımlı aktarma sistemi ile tiknerlerde yıkanır. Yıkanmış katı depolanmak üzere atık barajına gönderilir, tikner üst taşıntısı, filtre edilip saflaştırılır ve hava alma kulelerinde oksijeninden ayrılması sağlanır. Çinko tozu ile sementasyon işlemi

gerçekleştirilip pres filtrelerde % 50-80 civarında gümüş içeren gümüş konsantre keki oluşturulur. Gümüşlü kısım ayrıldıktan sonra geriye kalan siyanürlü kısmın derişiminde katı kısım sürekli yıkandığı için, büyük ölçüde azalma olmuştur. Siyanür içeren pulp, baraj ya da gölete gönderilir, buradan, altın veya gümüşün bir kısmı karbon adsorpsiyon yöntemi ile geri kazanılır. Kıymetli metallere arındırılan barajın siyanür derişimi 50-1500 ppm arasındadır. Pulptaki kimyasal tepkimelerle serbest CN^- iyonları, metal siyanür kompleksleri, siyanat (CNO^-) ve cevherlerin içermiş olduğu sülfürlerden dolayı tiyosiyanat (SCN^-) şeklinde bulunmaktadır. Siyanat bileşikleri hariç bütün bu siyanür bileşikleri toksik özelliklerinden dolayı hem çevreye hem de insan sağlığına zarar vermektedir. Bundan dolayı siyanürasyon proseslerinden çıkan siyanürlü atıkların, zararsız hale getirilmesi ve izole edilmesi çok önemlidir (Acarkan ve Arslan, 1993; DPT, 2000).

1.5.3. Siyanürasyon prosesi atıklarının çevreden yalıtılması ve siyanürün etkisiz hale getirilmesi

Siyanür konsantrasyonu yüksek olan pulpların etkisiz hale getirilmesi için çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu yöntemler: Siyanürün katalitik ve biyolojik oksidasyonu, atık barajlarda depolanarak doğal bozundurma işlemleri, hidrojen peroksit, Inco SO_2 -hava yöntemleridir (Üstündağ, 2003).

1.6. Gümüş Endüstrisi Cevher ve Cevher Atıklarında Bulunma Olasılığı Olan Elementler

Cevher minerolojisine bağlı olarak gümüş cevher ve proses atıklarına gelebilecek bazı metallere aşağıda bahsedilmiştir.

1.6.1. Alüminyum

Periyodik cetvelin 3. periyot III A grubunda yer alan alüminyum elementinin sembolü Al ve atom numarası 13'tür. Erime noktası 660,32 °C ve kaynama noktası 2519 °C'dir Mat gümüşümsü renkte olan alüminyum hafif ve yumuşaktır. Açık havaya maruz bırakılınca üzerinde ince oksit tabakası oluştuğundan dolayı mat gümüşümsü renktedir. Oluşan bu oksit tabakasının koruyucu olmasından dolayı da çok üstün korozyon özelliklerine sahiptir.

Alüminyum metali genellikle asit ve kimyasal maddeye karşı oldukça dayanıklıdır. Buna rağmen, alkaliler ve hidroklorik aside karşı aktiflik gösterir. Saf haldeki alüminyum, yapı olarak yumuşak ve dayanıksızdır. Kolaylıkla dövülebilir, makinede işlenebilir ve dökülebilir. Alüminyum, ısı ve elektriği iyi iletir, zehirleyici değil ve manyetik özellik göstermez. Kıvılcım

çıkarmaz. Bileşiklerinde genellikle 3+ değerliğini alırken nadiren 2+ ve 1+ değerliklerini alabilir. Alüminyum amfoter bir elementtir. Alüminyum tuzları ve alüminatlar oluşturur. Metal, asitlerde ve kuvvetli bazlarda çözünür.

Bazı bileşikleri: AlBr_3 , AlCl_3 , AlF_3 , AlH_3 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Al_4C_3 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2$ 'dır.

Yerkabuğunda bol miktarda bulunmasına rağmen doğada, diğer elementlere bağlandığı için, saf halde görülmez. Genellikle boksit cevheri halinde bulunur (Ün, 1968).

Boksitteki alüminyum oranının yüksek olmasından dolayı alüminyum için boksit madenleri çok fazla önem taşımaktadır. Boksit kayaçlar, boksitin bağlı olduğu bileşimden dolayı oldukça farklı renklerde ve yapıda kendini gösterebilmektedir. Boksit kayaçların renkleri arasında pembe, kırmızı, gri, sarı ve beyaz gibi renkler yer almaktadır.

Endüstrinin büyük bölümünde çok fazla farklı ürünün yapımında kullanılmakta olan alüminyum dünya ekonomisinde çok mühim bir yere sahiptir.

Alüminyumun tekrar tekrar kullanılabilmesinden dolayı endüstrideki önemi fazladır. Alüminyumun saf hali ve alaşımları eritilebilir ve mekanik özelliklerine herhangi bir zarar vermeden tekrar kullanılabilir. Endüstrinin var olduğu dönemde üretilen alüminyumun yaklaşık % 75'i bugün halen kullanılmaktadır.

Alüminyum elementi, diğer elementlerle birlikte alaşım olarak işlenir. Alüminyum alaşımları dövülebilir ve işlenebilir. Alüminyum alaşımlarının üzerine boya ve cila yapılabilir.

Alüminyum metali yumuşak olduğundan dolayı teknikte genellikle alaşımları şeklinde kullanılmaktadır. Duralümin, % 5-15 magnezyum içeren magnalyum ve % 4 bakır, % 1,5 magnezyum, % 2 nikel, % 1 demir içeren alüminyum tuncu en önemli alaşımlarıdır (Ün, 1968).

Çok hızlı oksitlenir, oluşan oksit tabakası da çok kararludur. Demirdeki pasın aksine oluşan oksit tabakasının yüzeyden sıyrılmamasından dolayı alüminyum rafine edilmesi en zor metallere biridir.

Alüminyumun endüstrisinin önemli bir bileşeni haline gelişinin sebebi hurdalardan geri kazanımından dolayıdır. Metalin tekrar eritilmesi temeline dayanan geri kazanım yöntemi, metalin cevherinden üretimine kıyasla çok daha düşük maliyetlidir.

Alüminyum rafinasyonu çok yüksek miktarlarda elektrik enerjisi gerektirirken, geri kazanım işlemi, üretiminde kullanılan enerjinin % 5' ini harcamaktadır. Geri kazanım olgusu, içecek kutularının alüminyumdan üretilmeye başlanması ile önemi artmaya başlamıştır. Bundan başka dönüştürülen diğer alüminyum kaynakları arasında otomobil parçaları, pencere ve kapılar, cihazlar ve konteynerler sayılabilir.

Alüminyum üreticisi ülkeler Güney Afrika, Avustralya, Çin, Orta Doğu, Rusya, İzlanda, Yeni Zelanda, Kanada'dır. Çin 2004 yılından bu yana, alüminyum üretiminde en başta yer almaktadır.

Alüminyum hızlıca soğuyup, ısıyı absorblayan bir metal olması nedeniyle soğutma sanayisinde önemi fazladır. Bakırdan daha ucuz olması ve daha çok bulunması, işlenmesinin kolay ve yumuşak olması nedeniyle birçok sektörde kullanımı olan metaldir.

Alüminyum genel anlamda kağıt, deri ve tekstil sanayisinde, boya sanayisinde ince levha, gıda sanayisinde ambalaj malzemesi olarak ve ilaç sanayisinde yumuşak tüp yapımında, soğutucu yapımında, spot ışıklarda, mutfak gereçleri üretiminde, uçak, bisiklet, otomobil motorları, motosikletler gibi hafiflik esas olan araçların üretiminde kullanılır (Ün, 1968).

1.6.2. Arsenik

Periyodik cetvelin 4. periyot metaloidi (yarı metali) olan arsenik elementi V A grubunda yer alır. Elementin sembolü As ve atom numarası 33'tür. Erime noktası 817 °C ve kaynama noktası 616 °C' dir.

Metalik arsenik gri, parlak, metal görümlü, kırılğan kristallerdir. Havayla temasında parlaklığı kaybolur. 100 °C'de buharlaşmaya başlar ve buharlaşma 450 °C'de hızlanır. Normal basınç altında 633 °C' de erimeden süblimleşen bir maddedir.

Arsenik, havada yanarak ya da seyreltik nitrik asitle tepkimeye girerek arsenik trioksiti (As_4O_6) oluşturur.

Arsenik ısıtıldığında mavimsi bir alevle yanar ve bu sırada yoğun beyaz As_2O_3 dumanları oluşur. Suda çözünmez. Soğukta klorür ve sülfat asitleri etki etmez, nitrat asidi ve sıcak sülfat asidiyle arsenit ve arsenat asitlerini oluşturarak etkileşir. Sodyum hidroksit çözeltisi etki etmez. Sodyum hidroksitle birlikte eritilirse sodyum arsenit oluşur. Halojenlerin içinde yanarak halojenür bileşiklerini oluşturur. Kükürt ve metallerle reaksiyon verir (Holleman ve Wiberg, 1954).

Arsenik, bileşiklerinde 5+, 3+ ve 3- değerliklerini alabilir. Arsenik, halojenlerle AsX_3 ve AsX_5 şeklinde iki tip bileşik oluşturur. Arsenat ve arsenit bileşikleri ise arsenat (AsO_4)³⁻ ve arsenit (AsO_2)⁻ köklerinin çeşitli metallerle oluşturduğu bileşiklerdir. Bazı bileşikleri: As_2O_3 (su ile arsenit asidini, $HAsO_2$ oluşturur), As_2O_5 (su ile arsenat asidini, H_3AsO_4 oluşturur), H_3AsO_4 , As_4S_3 , As_4S_4 , As_2S_3 , As_2S_5 (sülfürlü bileşikleri asidik karaktere sahiptir ve kuvvetli bazlarla etkileşir), $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O$, KH_2AsO_4 , $NaAsO_2$ 'dir.

Yerkabuğundaki oranı % 0,0005 olan arsenik, doğada çok az miktarda elementel olarak ve genellikle gerçek metallerin arsenürleri şeklinde bulunur.

Bazı elementel arsenik yataklarında arseniği, arsenit ve arsenat gibi filizleri halinde bulunduran mineralleri daha çoktur. En çok çinko blandi ve pirit ile birlikte bulunur. En çok bulunan mineral arsenopirit, FeS_2 , $FeAs_2$ olup en karışık arsenür-sülfürdür. Realgar (As_4S_4), orpiman (As_2S_3) ve arsenikli nikel sülfür ($NiAsS$) doğada bulunan bazı bileşikleridir (Bekman, 1944; Holleman ve Wiberg, 1954).

Filizinin kavrulmasıyla elde edilen As_2O_3 'ün odun kömürüyle indirgenmesi ya da arsenopiritin ısıtılmasıyla arsenik elde edilir. Bileşikleri çok zehirlidir.

Arsenik üretiminin ele geçen en büyük kısmı bakır ve kurşun metallerinin elde edilmesi sırasında olur.

Bronzun eldesinde, mermi ve güllerin sertliklerinin ve şeklinin sağlanmasında kullanılırken bazı bileşikleri de tarım alanında zehir ya da böcek öldürücü olarak kullanılmaktadır. Lazerlerin, LED'lerin ve yarı iletkenlerin de yapısına katılır (Holleman ve Wiberg, 1954).

1.6.3. Bor

Periyodik cetvelin 2. periyot metaloidi olan bor elementi III A grubunda yer alır. Elementinin sembolü B ve atom numarası 5'tir. Erime noktası 2076 °C ve kaynama noktası 3927 °C'dir. Bor elementi boş bir p orbitaline sahip olduğu için genelde lewis asidi olarak davranır, başka bir deyişle elektron zengini bileşiklere kolaylıkla bağlanarak elektron ihtiyacını karşılar. Bor, metal olmayan elementler arasında en düşük elektronegativiteye sahip olduğu için reaksiyonlarda genellikle elektronlarını kaybederek yükseltgenir (DPT, 2001d).

Bor yarı iletken bir maddedir. Sıcaklık 20 °C'den 600 °C'ye yükseltildiğinde elektrik iletkenliği yaklaşık 100 kat artar. Genellikle bir bileşiği olan boraks şeklinde bulunur. İki çeşit bor allotropu bulunur. Amorf bor, kahverengi toz, metalik (kristalin) bor ise siyah ve sert, oda

sıcaklığında zayıf iletkendir. Elementel bor kristalleri elmas kadar serttir. Siyah bor çok inceyken saydam yapılıdır. Amorf bor kolay ve bazen de süratle tepkimeye girer ancak kristalin bor kolayca tepkimeye girmez.

Bor yüksek sıcaklıkta su ile reaksiyona girerken borik asit ve diğer ürünleri oluşturur.

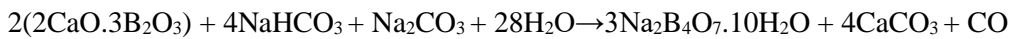
Mineral asitleri ile reaksiyonunda ana ürün olarak borik asit oluşurken reaksiyon derişime ve sıcaklığa bağlı olarak yavaş veya patlamalı bir şekilde olabilir (Büyükyıldız, 2007).

Yerkabuğunda düşük miktarda bulunurken elementel bor doğada bulunmaz. Doğada bulunan bileşiklerinin (borat minerallerinin) suda çözünmesi nedeniyle belirli yerlerde yüksek yoğunlukta bulunabilir (Dökmeci, 2001; DPT, 2001d).

Kernit ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), boraks ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), kolemanit ($\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) ve uleksit ($\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) gibi boratlar (Büyükyıldız, 2007).

Ülkemizde Dünyanın en zengin boraks yatakları bulunur. 1968'de Bandırma'da Etibank Boraks ve asitborik fabrikalarında, önce kolemanitten başlayarak Türkiye'de büyük çapta boraks üretimi yapılmıştır. Ögütülmüş kalsine kolemanit, Na_2CO_3 ve NaHCO_3 ile reaksiyona girer, tepkime sonucu oluşan CaCO_3 çamurunun süzülmesiyle geriye kalan ana çözelti kristallendirilir, ayrılan kristaller kurutulur ve torbalanır.

Borakslı göllerden itibaren sadece bir kristallendirme işlemiyle elde edilen üründe, sodalı su ile yapılan tekrar kristallendirmeler yardımıyla saf hale getirilir. Borik asit zayıf bir asittir, bundan dolayı su etkisiyle kısmen hidrolize uğrar. Boraksın sodyum karbonat eşliğinde kristallendirilmesi ile oluşan boraks kristallerinin bir kısmının hidrolizi engellenmiş olur.



Endüstride yüksek saflıktaki bor eldesi zorlukla olur. Çünkü bor, karbon ve başka elementlerle bileşikler oluşturur. Elementel bor, yarı iletken endüstrisinde bir dopant olarak kullanılır. Yüksek saflıkta elementel bor süperiletken magnezyum diborid (MgB_2) teknolojisinin en önemli bileşenidir.

Bor mineralleri, sanayide sınırsız sayıda denilecek kadar çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Bor minerallerinden elde edilen boraks ve borik asit; özellikle nükleer alanda, savunma sanayisinde, jet ve roket yakıtı, sabun, deterjan, lehim, fotoğrafçılık, plastik yapımı, tekstil sanayisine, boya sanayisinde, cam sanayisinde ve genellikle kâğıt sanayisinde kullanılmaktadır (Dökmeci, 2001; Büyükyıldız, 2007).

1.6.4. Baryum

Periyodik cetvelin 6. periyot II A grubunda yer alan baryum elementinin sembolü Ba ve atom numarası 56' dır. Erime noktası 720 °C ve kaynama noktası 1897 °C'dir.

Element halde beyaz gri metalik görünümünde olan baryum çoğunlukla beyaz renklidir. Gümüşe benzer parlaklığı olan metalik formunun saklanması çok güçtür. Isıyı ve elektrik akımını iyi iletir. Tel ve levha haline getirilebilir. Baryum, aktifliğinin yüksek olmasından dolayı element halinde bulunamaz. Aktif metal olduğundan dolayı su, oksijen, azot, kükürt, hidrojen, amonyak, halojenler ve asitlerle kolaylıkla reaksiyon verebilir. Havanın ve diğer oksitleyici gazların olduğu ortamda bulunduğu çok hızlı tepkimeye neden olabilir. Baryumun toz formu, kuru hava, argon ve helyum gibi tepkime vermeyen gazlarla depolanabilir. Havadaki azotla yüksek sıcaklıklarda etkileşerek nitürleri oluşturur. Baryum buharı; oksijen, azot ve karbondioksitle tepkimeye girer.

Bileşiklerinde 2+ değerliklidir. $BaSO_4$, $BaCO_3$, BaO , $Ba(NO_3)_2$, $BaCl_2$, $Ba(OH)_2$ bileşiklerinden bazılarıdır (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968).

Baryum bileşiklerinin tamamı zehirlidir. Aktifliğinin yüksek olmasından dolayı bileşikleri fazla miktarda ısı yayar. Kalay, çinko, kurşun, platin, magnezyum, silisyum ve alüminyum ile temel bileşeni cıva olan alaşım yani malgama meydana getirir.

Baryumun, sülfat minerali olan barit ($BaSO_4$) mineralinde en fazla oluşumu vardır. Baryumun ana kaynağı metalik olmayan minerallerin en ağırları olan barittir. Baryum karbonat içeren viterit ise başka bir baryum mineralidir. Baritin, barita selestit (stronsiyum minerali) ve barito kalsit (kalsiyum minerali) adı verilen minerallerde, fosfatlı ve silikatlı minerallerde teşekkülüne rastlanmaktadır. Doğada tortul ve çökeltme ile (sedimanter) teşekkül eder. Mineralleri, genel olarak sıcak su çıkan bölgelerde çok fazla bulunur (Ün, 1968).

Dünya genelinde rezervlerin büyük bölümü Amerika, Meksika ve Çin'dedir. Çin, Hindistan ve Fas en büyük baryum üreticisi ülkelerdir.

Türkiye'de çok fazla miktarda barit cevher oluşumu bulunmaktadır. Önemli rezervler Antalya – Alanya – Gazipaşa, Muş, Bitlis, Giresun, Kütahya ve Kocaeli'nde bulunur. Türkiye'nin Dünya barit rezervindeki oranı da yaklaşık %3' e yakındır.

Baryum, endüstride çoğu ürünün üretiminde anahtar roldedir. Çinko, kurşun ve gümüş üretiminde kullanılmaktadır. Fren balataları altlığı, kauçuk, mürekkep, boya, fare zehiri, radyo vakum tüpü ve lambaları, ilaç, optik cam, makine yağı, deterjanlar, fotoğraf kağıdı, mum, tutkal,

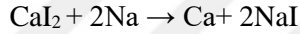
sondaj uygulamaları, kağıt kaplamaları, pil ve bataryalar, plastik ve tekstil ürünleri, yağlı boya üretiminde, özel camların üretiminde, petrol sanayisinde, havai fişeklerde ve seramik sırlarda baryum, izotopları, bileşikleri ve alaşımlarının kullanıldığı bazı alanlardır (DPT, 2001b).

1.6.5. Kalsiyum

Periyodik cetvelin 4. periyot II A grubunda yer alan kalsiyum elementinin sembolü Ca ve atom numarası 20'dir. Erime noktası 842 °C ve kaynama noktası 1484 °C'dir. Metalik kalsiyum gümüş gibi parlaktır. Elektriği iyi iletir. Kırılgan fakat yumuşak bir metaldir. Kesilebilir ve şekil verilebilir. Asitlerde çözünür. Oksidasyon değeri 2+'dır. Aktivitesi yüksek olduğundan dolayı serbest halde bulunmaz.

Yerkabuğunda genellikle karbonat, sülfat, silikat ve fosfat bileşikleri şeklinde bulunur. Kireçtaşı, mermer, kalsit (CaCO₃), dolomit (MgCO₃.CaCO₃), fluorit veya fluspat (CaF₂), apatit [Ca(F)₂. 3Ca₃(PO₄)₂], gips (alçı taşı) (CaSO₄.2H₂O) ve fosfrit [Ca₃(PO₄)₂] en çok rastlanan mineralleridir.

Eritilmiş kalsiyum iyodür, sodyum ile etkileştirilirse kalsiyum elde edilebilir.



denklemine göre elde edilen kalsiyum, sodyumun fazlasıyla sıcakta alaşım yapar. Soğukta kristallerden saf alkol ile sodyum uzaklaştırılarak kalsiyum elde edilebilir.

Kısa süreli kullanımlar için kalsiyum eldesi, kirecin alüminyum metaliyle indirgenmesi yoluyla olur. Bu işlem yüksek sıcaklık ve düşük basınçta gerçekleştirilir. Daha sonra kalsiyum, vakumda diğer maddelerden arıtılıp saflaştırılır. Endüstride kalsiyum eldesi: eritilmiş kalsiyum klorürün, bir karbonat ve cevherinin hidroklorit asitle etkileştirilmesi ile olmaktadır (Ün, 1968).

Kalsiyum kolayca elektron kaybettiğinden dolayı, çok iyi yükseltgendir. Bu amaç için kullanılan metalik sodyumdan daha pahalı olmasına rağmen, zirkonyum, hafnium, vanadyum, tungsten, toryum, uranyum, yitryum, skandiyum, sezyum ve nadir toprak metalleri gibi az bulunan metallerin elde edilmesinde kullanımı yaygındır. Bu metaller, oksitleri veya florürlerinin indirgenmesiyle elde edilir

Alüminyum alaşımlarda ve birçok çelik maddenin oksitlenmesinde kullanılan kalsiyum bazı alaşımlarda sertleştirici etki yapar. Gaz karışımlarında argon ve azotun ayrışmasını sağlar. Yanmayı zorlaştırır ve ısı işlemlerde etkiyi azaltır. Dökme demir işleminde grafit haldeki karbonun denetlenmesinde kullanılır. Alkol gibi kuru çözücülerin üretiminde, su ile reaksiyonunda hidrojen gazı açığa çıkarmasından dolayı denizaltı haberleşme sistemlerinde,

kullanılmaktadır (DPT, 2001).

1.6.6. Kadmiyum

Periyodik cetvelin 4. periyot II B grubu geçiş metali olan kadmiyum elementinin atom numarası 48 ve sembolü Cd'dir. Erime sıcaklığı 321,7 °C ve kaynama sıcaklığı 767 °C'dir (Bradl, 2005).

Kanserojen, toksik bir ağır metal elementtir. Gümüş beyazlığında, tatsız ve kokusuz olan kadmiyum elementi bıçakla çizilebilecek kadar yumuşak bir metaldir. Bazı bileşikleri fosforesans ve floresans özellikleri göstermektedir. Elektropozitifliği yüksek olan kadmiyum metalinin oksidasyon ve sürtünmeye karşı direnci de fazladır. Bileşiklerinde 2+ değerliğini alır. Nadiren 1+ değerliğine sahip bileşikleri de mevcuttur. Havada ısıtıldığında kırmızı renkli bir alevle yanarak kadmiyum peroksit meydana getirir. Nemli havada yavaşça oksitlenirken, oluşan oksit tabakası metali büsbütün kaplar. Buharı koyu sarı renkli ve tek atomludur. Bazlarda çözünmezken asitlerle şiddetle tepkimeye girerek tuzları oluşturur. Bazı sülfatlarla çift tuzlar meydana getirir. Klorür, nitrat ve sülfat tuzları suda çözünürken kadmiyum, sülfür, arsenat, fosfat, ferrosiyaniür ve oksalat tuzları suda çözünmez. Çözünmeyen bu tuzlar amonyak ile amin kompleksleri oluşturarak çözünürler. Kadmiyum, hidrojen ve azotla birleşmez ancak halojenlerle sıcakta bileşik meydana getirebilir. En kararlı ve en çok kullanılan bileşiği CdSO₄' tür (Bekman, 1944).

Doğada arı halde bulunmaz. Minerallerde ise çoğunlukla çinko ile birlikte bulunur. Kadmiyumun bir minerali bulunmamakta ancak en fazla grinokit (CdS) adı verilen çinko sülfid mineralinde bulunmaktadır. Sfalerit mineralinde de az miktarda bulunmaktadır. Kurşun ve bakır minerallerinde ise çinko ile bir arada bulunur. Cevherdeki metallerin üretimi esnasında yan ürün olarak oluşur. Yüksek saflıktaki kadmiyum eldesi için kadmiyum oksit kullanılmaktadır (Ün, 1968).

Dünyada en çok Çin'de üretilmektedir. Güney Kore ve Japonya diğer önemli üretici ülkelerdendir. Endüstride; elektrolizle kaplama ve galvanizleme proseslerinde, boya pigmenti ve plastiklerde, nikel-kadmiyum pillerinde, seramik ve cam yapımında, nükleer santrallerde nötron tutucu olarak, eski tüplü televizyonlarda sarı piksel olarak ve yeni Quantum LED TV' lerde kadmiyum sülfid olarak döküm alaşımları, akü, Weston ve Clark normal pillerde kullanılırken kadmiyum malgaması çabuk donduğundan dolayı diş dolgularında da kullanılmaktadır (Bekman, 1944; DPT, 2001e; Burger, 2008).

1.6.7. Kobalt

Periyodik cetvelin 4. periyot VIII B grubunda yer alan kobalt elementinin sembolü Co ve atom numarası 27'dir. Erime noktası 1495 °C ve kaynama noktası 2927 °C'dir. Dövülebilir, işlenebilir. 300 °C'de oksitlenir ancak oksitlenme yeteneği demirden azdır.

Doğada arı halde kobalt çok ender olarak bulunmaktadır. Çeşitli bileşiklerle bir arada çıkarılan kobalt bazı işlemlerin akabinde elde edilebilmektedir. Örnek olarak kükürtlü filizlerin ve arseniğin kavrulma işlemlerinin akabinde kobalt elde edilmektedir. Arsenik, demir, nikel, bakır, mangan ve çinko cevherlerinden de yan ürün olarak elde edilmektedir. Alnico, stellit, hiperko ve vikalloy gibi alaşımlarda kobalt bulunur.

Kobalt, sıvı haldeki alkalilerden ve alkali çözeltilerinden etkilenmemektedir. Hidrojen ve azot ile tepkimeye girmez. Kobaltit; kobalt, kükürt ve arsenikten oluşmuş bir sülfür mineralidir. Bu mineraldeki kobalt, mavimsi renkteki bölümlerdir. Kobaltit, cevherli yataklarda kobalt ile nikel mineralleriyle bir arada bulunmaktadır.

Kobalt, renk ve kimyasal yapısı nedeniyle tüketim alanları da farklı olur. Çeşitli alaşımlarla oluşan maddeler, bir hayli ürünün hammaddesi veya katkı maddesi olarak kullanılmaktadır.

Elmas takımlarında, çini, cam, çömlerde, bataryalarda, mıknatıs ve elektromıknatıslarda, elektrik rezidanslarında, korozyona ve yüksek ısıya dayanıklı malzemelerde, emayelerde, yağ ve kükürt gidericilerde, mürekkep kurutucularda, yapıştırıcılarda, elektronik malzemelerde, video ve fotoğraf kayıt sistemlerinde, jet türbinlerinde, süper alaşımlarda, yüksek kapasiteli pil ve bataryalarda, bilgisayar sarf malzemelerinde, uzun ömürlü ve şarj edilebilir pil ve bataryalarda, hayvan besinlerinde, biyolojik arıtma sistemlerinde, sterilizasyon işlemlerinde, radyoaktif izleme işlemlerinde, kemik cerrahisindeki alaşımlı malzemelerde, vida ve cıvata, egzoz kanallarında, cerrahide kullanılan bıçak, neşter, pens gibi malzemelerde, cep telefonları ve elektrikli araçlarda, süs eşyaları ve mavi renkli takılarda vs. kullanılmaktadır (Bradl, 2005).

Dünya üretiminin % 5' i nikel cevherlerinden elde edilir. Dünya'da en çok Demokratik Kongo Cumhuriyeti'ndeki kaynaklardan elde edilmektedir. Kobalt üretiminin en çok yapıldığı ülkeler Avustralya, Belçika, Brezilya, Çin, Kanada, Küba, Fransa, Finlandiya, Hindistan, Japonya, Madagaskar, Fas, Norveç, Rusya, Zambiya, Uganda ve Güney Afrika'dır. Türkiye'de ise 13 kobalt işletmesi bulunur. Bu işletmeler Adana, Balıkesir, Elazığ, Gümüşhane, Kastamonu, Manisa, Sivas, Uşak şehirlerinde bulunur (Siegel, 2001; USEPA, 2005)

1.6.8. Krom

Periyodik cetvelin 4. periyot VI B grubunda yer alan krom elementinin sembolü Cr ve atom numarası 24'tür. Erime noktası 1907 °C ve kaynama noktası 2672 °C'dir. Gümüş beyazı renkte, sert, aşınmaya ve ısıya dayanıklı, sert yapılı, mukavemetli, uzayabilir, işlenebilir, kolay kırılır, çok iyi cilalanabilir, nemli havaya dayanıklı, paslanmaz özellikte, ısı ve elektriği ileten bir metaldir.

Krom doğada 3+ oksidasyon basamağına sahip iken indirgenme reaksiyonuyla 6+ değerliğine sahip olur. Bileşiklerinde 3+' ten 6+ yükseltgenme basamağına kadar değerlik alır.

Doğada saf halde krom bulunmaz, başka elementlerle bileşikleri şeklinde bulunur. Krom, metalik cevherlerin arasında dayanıklı ve parlak olması nedeni ile çok fazla tercih edilmektedir. Kromit, kromun ekonomik şekilde üretildiği tek mineraldir. Kromit'in formülü $FeCr_2O_4$ 'tür. Arı kromite nadiren rastlanmaktadır. Bu maddeyi saran kristal çeper genellikle alüminyum, magnezyum ve demir gibi kromitin bileşimindeki esas atomların yerini alacak atomlar içeren iyonlarla bir aradadır. Bunlardan başka çoğunlukla bozan kuvars (SiO_2) ve manganoksit (MnO) gibi safsızlıkları da içermektedir. Kromit minerali ve krom yatakları ultrabazik kayalarda bulunmaktadır (Holleman ve Wiberg, 1954; Katz ve Salem, 1994; Cervantes vd. 2001).

İşlenen ürün göre krom filizi üçe ayrılabilir:

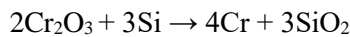
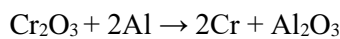
1-Metalürjide değerlendirilen filiz

2-Erimeyen maddelerle paslanmayı önleyen maddelerin vb'nin üretiminde değerlendirilen filiz

3-Kimya endüstrisinde değerlendirilmesi amaçlanan filiz

Bu filizlerin her biri farklı amaçlarla kullanılmaktadır.

Metalürjide kullanılacak filizin saf krom-demir alaşımı eldesinde elverişli olması için en az % 48 oranında kromoksit (Cr_2O_3), demir olduğu durumda ise 1/3 oranında krom içermesi gerekmektedir. Kromun indirgenmesiyle krom alaşımları hazırlanabilir.



Yüksek miktarda demir içeren krom (ferrokrom) cevheri, metal sanayisinde önemi fazla olan bir hammaddedir. Krom, demiri sertleştirmede (ferrokrom) ya da nikel ile bir arada demire ilave edilerek daha sert bir alaşım oluşturulur. Bu alaşımlar; yüksek ve devamlı direnç gerektiren malzemelerde kullanılır.

Krom, zırhlı araç yapımında, paslanmaz çeliklerde, metal cilalama, metal kaplama, çimento, cam, seramik, organik sentetiklerde, boya maddelerinde, parlatici gereçler ve kimyasallarda, katalistlerde, konserve yapma ajanlarında, su işlemede, sondaj çamurunda, reaktörlerde, silah sanayisinde, gemi, otobü, tren vagonlarında, sokak aydınlatma sistemlerinde, uçak ve uzay sanayisinde, otomotiv gibi sektörlerde alaşım halinde ya da arı olarak türlü işlemlerden geçirildikten sonra kullanılır (Zhang vd., 2004; Bradl, 2005).

Krom filizi yataklarının Güney Afrika (%58), Zimbabve (%30) ve Rusya (%1)' da bulunur. Dünyanın en büyük krom tüketen ülkesi Amerika Birleşik Devletleri'dir. Türkiye, Krom ihracatında ilk sırada Güney Afrika yer alırken ikinci sırada Türkiye yer almaktadır. Ülkemizin yurtdışına en fazla ihraç ettiği madenler arasında yer alan olan krom Guleman (Elazığ), Fethiye, Köyceğiz, Denizli, Bursa, Kütahya, Eskişehir, Mersin, Karsantı, Pınarbaşı, Erzincan, Kopdağ, İskenderun, Kahramanmaraş bölgelerindeki maden yataklarından çıkarılmaktadır (DPT, 2001).

1.6.9. Bakır

Periyodik cetvelde 4. periyot I B grubunda bulunan bakır elementinin sembolü Cu ve atom numarası 29'dur. Erime noktası 1084,62 °C ve kaynama noktası 2562 °C'dir (Linder vd., 1996).

Kırmızımsı, parlak renkteki bakır elementi, dövülebilir ve esnek olmasından dolayı soğukta da işlenebilir. Elektrik ve ısıyı çok iyi iletir. Az miktarda safsızlıklar içermesi iletkenliğin çok büyük oranda azalmasına neden olurlar. % 99,999 saflıkla elde edilebilir. Havayla temasında matlaşır, nemli havada yüzeyi bazik ve koruyucu yeşil renkli bakır karbonatla kaplanır. Bakır, alkaliler içinde sadece amonyaktan etkilenir. Oksijen varlığında amonyak, elementel bakırı tetraamin kompleksi oluşturarak çözer. Anorganik ve organik asitler bir yükseltgen varlığında bakırla etkileşir. Seyreltik nitrat asidi ve sıcak derişik sülfat asidi bakırla hızlı bir şekilde etkileşir. Kükürt ve kükürtlü bileşikler bakırla etkileşerek korozyona sebep olur.

Yerkabuğunda da bulunan bakır elementi doğada bileşikleri halinde bulunur. Bunun yanında elementel bakıra da rastlanır. Bakır mineralleri sülfürlü ve oksitli olarak iki gruba

ayrılabilir. Sülfürlü minerallerinin en mühimleri kalkosit, kalkopirit, bornit (Cu_3FeS_3), raedit, enarjit, kovelit'tir. Malahit [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], kuprit (Cu_2O) ve brokantit en mühim oksitli mineralleridir. Bileşiklerinde 1+ ve 2+ yükseltgenme basamağına sahip olabilir (Holleman ve Wiberg, 1954; Winge ve Mehra, 1990; Barceloux, 1999).

- Dünya'nın nerede ise tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin olması
- Elektriği gümüşten sonra en iyi ileten metal olması
- Pirinç, bronz gibi endüstriyel önemi fazla alaşımlar oluşturmasından dolayı bakırın önemi fazladır.

Elektrik ve elektronik sanayisi, otomotiv sanayisi, boya sanayisi, ulaşım sanayisi, inşaat, endüstriyel ekipmanlarda, askeri malzemede ve kuyumculukta kullanılmaktadır. Alüminyum, fiber optikler, plastik borular ayrıca özel durumlarda bazı metal alaşımları bakır yerine kullanılabilen maddelerdir.

Dünyadaki bakır yataklarının en mühimleri ABD, Şili, Zambiya, Zaire, Peru ve Zimbabve'de bulunmaktadır (Bekman, 1944; DPT, 2001a).

1.6.10. Demir

Periyodik cetvelin 4. periyot VIII B grubunda bulunan demir elementinin sembolü Fe ve atom numarası 26'dır. Erime noktası 1538 °C ve kaynama noktası 2861 °C'dir. Gümüş beyazı renginde, yumuşak, çekilebilir ve dövülebilir. Isı ve elektriği iletir, manyetik alandan etkilenir.

Demirin yükseltgenme basamakları 2+ ve 3+'tür. 1+, 4+ ve 6+ değerliklerini de seyrek olarak alır. Kuru havada kararlı, nemli havada kolaylıkla oksitlenerek paslanır. Havadan etkilenmeyen krom, nikel, çinko gibi metallerle ve emayele kaplanarak ya da boyanarak demirin paslanması önlenir. Elementel demir seyreltik mineral asit ve organik asitlerde çözünürken derişik sülfat ve nitrat asitlerden soğukta çok fazla etkilenmez fakat sıcakta etkilenir. Ticari demir; karbon, fosfor, silisyum, kükürt ve mangan gibi elementleri ihtiva eder.

Yerkabuğunda bol bulunur. Doğada nadiren serbest halde bulunan demir elementi genellikle oksitlenmiş filizleri halinde bulunur. Hematit (Fe_2O_2), götit ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), limonit ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), magnetit (Fe_3O_4 , doğal mıknatıslık göstermekte), siderit (FeCO_3), pirit (FeS_2) başta gelen demir mineralleridir. Bunlara ek olarak yüksek miktarda demir bulunmasına rağmen bir arada olduğu elementlerin filizi sayılan ilmenit (FeO , TiO_2 ; titan filizi), kalkopirit (CuFeS_2 ;

bakır filizi) ve kromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$; krom filizi) mineralleri de bulunur. Bu minerallerde kromit, ferrokrom alaşımınının oluşturulmasında kullanılmaktadır. Pirit ve markasit demir elde edilmesinde kullanılmaz.

Demir madenlerinden çıkarılan demir cevherlerini izabeye uygun hale getirmek için yüksek tenörlü ve düşük tenörlü cevherler için yapılan işlemler olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Yüksek tenörlü cevherler sadece boyut küçültme işlemi prosesine tabi tutulurlar. Düşük tenörlü cevherler ise gravite ayırma, manyetik ayırma, flotasyon, elektrostatik ayırma, yıkama, kalsinasyon, liç, seçimli salkımlaştırma gibi yöntemlerle hazırlanırlar.

Demir elde edilmesinde kullanılan en eski yöntem, demir filizi direkt karbonla indirgenerek süngerimsi görüntüye sahip katı demir oluşur. Oluşan bu kütle, çekiçlenerek istenilen biçim elde edilir. Günümüzde demir, oksitli filizlerinin kok kömürü ile yüksek fırınlarda indirgenmesiyle elde edilmektedir. Oluşan ürün, dökme demir ya da “font” olarak adlandırılan çeşitli elementler yanında % 6,5 civarında karbon içeren bir demir-karbon alaşımı olarak tanımlanmaktadır (Ün, 1968).

Fransa, Rusya, Ukrayna, Britanya, Almanya, Lüksemburg, Kanada, Hindistan, İspanya ve Afrika’ da geniş yataklar bulunmaktadır.

Türkiye’de demir cevheri yatakları Sivas, Malatya, Edremit, Güney Ege ve Güney Marmara’ da bulunur.

Başlıca üreticiler: Rusya, Çin Halk Cumhuriyeti, Avustralya, Brezilya, Hindistan, ABD, Kanada, Güney Afrika, İsveç. En büyük demir üreticisi ülke A.B.D.’dir.

Uçak sanayisi, gemi sanayisi, otomotiv sanayisi, ilaç sanayisi, silah sanayisi, savunma sanayisi, iletişim alanlarında, çelik üretiminde, inşaat sektörü, kimya endüstrisinde demir kullanılmaktadır (Ün, 1968; DPT, 2001f).

1.6.11. Mangan

Periyodik cetvelde 4. periyot VII B grubunda bulunan mangan elementinin sembolü Mn ve atom numarası 25’tir. Erime noktası 1246 °C ve kaynama noktası 2061 °C’dir. Mangan bileşiklerinde 2+, 3+ ve 4+ oksidasyon basamağına sahiptir.

Grimsi metal bir renge sahiptir. Sert, gevrek ve kırılğan yapılıdır. Isı ve elektriği iletir. Yer kabuğunda çok fazla bulunan elementler arasındadır. Genelde elementlerin çoğuna bağlı halde bulunur. Doğal olarak karbonat, oksit, sülfür, spat ve silikatlar halinde bulunmaktadır. Psilomelan, pirolüsit (MnO_2), rodoksit, manganit [$\text{MnO}(\text{OH})$], braunit ve hausmanit doğada en

çok bulunduğu minerallerdir. Kimyasal özellikleri demire benzer. Nemli ortamlarda paslanmaktadır. Yüksek sıcaklıkta hava ile temasında yanar. Mevcut ısısına bağlı olarak suyu ayrıştırabilir ve ısısı fazlaştıkça ayrıştırmadaki hızı da artmaktadır. Seyreltik mineral asitlerde hızlı çözünerek ve hidrojen gazı açığa çıkarır. Ametallerle reaksiyona girer (Burdige, 1993; Bradl, 2005).

Mangan (IV) oksidin (MnO_2) yüksek sıcaklıkta indirgenmesiyle ya da elektrolizle metalik mangan oluşur.

Önemli maden yatakları, mangan bakımından zengin, başkalaşım kayalarının aşınması sonucu oluşmuştur. Bununla birlikte havanın etkisiyle ortaya çıkan kimyasal değişiklik sonucu, diğer mineraller çözünürken mangan çözünmeyen oksitler halinde kalır. Bu tür hava aşındırması özellikle tropik bölgelerde görünmekte ve bunun sonucunda içinde mangan ek olarak demir ve alüminyum bulunan artık filizler denilen yataklar yine bu bölgelerde oluşur. Gana, Hindistan ve ABD’de artık yatak örneklerine rastlanır. En büyük rezervler Büyük Okyanus’tadır. Karada bulunan en büyük rezervler; Güney Afrika, Rusya, Avustralya ve Gabon’dadır. Türkiye’de İstanbul’un Çatalca, Erzincan’ın Tercan ve Uşak’ın Banaz ilçelerinde mangan yatakları bulunur.

Demir-Çelik sektöründe mangan kullanımı: üretilen manganezin yaklaşık % 95’i mangan içeren demir alaşımları, demir içermeyen mangan alaşımları ve metalik mangan eldesinde kullanılmaktadır. Mangan pek çok çeliğin üretiminde gerekli olup dökme demir eldesinde de önemi yüksektir. Manganolu demir alaşımları içinde en mühimi ve demir-çelik üretiminde kullanılan manganın yaklaşık %90’ı ferromangandır (Ün, 1968).

Genel olarak mangana demir karıştırılmasıyla ferromangan elde edilir. Manganın demirle karıştırılmasıyla çeliğe sertlik kazandırılır, bakırla karıştırılmasıyla da sert ve korozyona dayanıklı alaşımlar oluşturur. Kimya sanayisinde kullanılan mangan değişik sahalarda ve miktarlarda olmak üzere; metal alaşımlarında, suni gübre, cam, pil, seramik, oto boyası, refrakter, çimento, ilaç, fotoğrafçılık, petrokimya ve elektronik endüstrisinde, gemi pervanelerinde, raylar, içecek kutularında kullanılmaktadır. Türkiye’de mangan kullanım alanları manganezin Dünyadaki kullanım alanlarıyla paralellik gösterir. Türkiye’de en fazla demir-çelik ve kimya sanayisinde kullanılır (DPT, 2001; Bradl, 2005; Teker, 2010).

1.6.12. Molibden

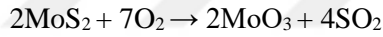
Periyodik cetvelde 4. periyot VI B grubunda yer alan molibden elementinin sembolü Mo ve atom numarası 42’dir. Erime noktası 2623 °C ve kaynama noktası 4639 °C’dir. Geçiş

metallerinden molibden saf halde gümüšümsü beyaz renkli ve çok serttir. Tel haline getirilebilir. Yüksek erime ve kaynama noktası, yüksek ısı dayanımı, yüksek ısı iletkenliği ve düşük termal genleşme gibi önemli özelliklere sahiptir.

Erime sıcaklığına gelinceye kadar hidrojenle tepkimeye girmemektedir. Hidrojenle ısıtıldığında katı bir çözelti meydana getirmek üzere hidrojenin az miktarını soğurabilir. Nitrik asit ve sülfürik asitle etkileşir, klor içinde yanmaktadır. Oda koşullarında molibden kararlı yapıdadır ve bu sıcaklıkta havadan etkilenmez.

Ancak akkor halindeyken oksitlenir. Yüksek sıcaklıkta su buharını ayrıştırır. Bakır ve volframın işlenmesi esnasında yan ürün olacak şekilde oluşabilir. Molibden tozu, amonyum molibdatın hidrojenle indirgenmesinin sonucunda oluşur. Molibden tozu ya da molibden oksidin eritilmesi ile molibden elde edilir. Aktif değildir, ancak çeşitli kovalent bileşikler oluşturur. Yerkabuğunda bol fakat dağınık olarak bulunur.

Çoğunlukla molibdenit minerali içeren cevherlerden üretilmektedir. Mineralin zenginleştirildikten sonra bol hava bulunan bir ortamda kavrulmasıyla molibden trioksit (MoO_3) elde edilir:



Daha sonra uygulanan işlemler molibdenin son kullanım alanına göre değişmektedir. %50-75 molibden içeren ferromolibden, termik ya da elektrik fırınında eritme yoluyla elde edilir.

Molibden rezervinin en çok bulunduğu ülke ABD'dir. Kanada, Rusya, Çin, Şili, Norveç, Meksika, Filipinler ve Japonya'da da molibden rezervleri bulunmaktadır. Türkiye'de ise bakır madenlerinde molibden mineralleri bulunmasına rağmen ekonomik öneminin yetersiz olmasından dolayı molibden üretimi yapılmamaktadır.

Dünyada Amerika, Rusya, Şili, Yugoslavya, Kanada, Çin, Japonya, Meksika, Norveç, Filipinler ve Kore en çok molibden üreten ülkelerdir.

Molibden özel çeliklerde, pik demirlerde, nikel, kobalt ve titanyum bazlı alaşımlarda kullanılan çok yönlü ve fiyatı etkileyen bir alaşım maddesidir. Molibden alaşım elementi olarak metali pekiştirme, sağlamlık ve sertlik kazandırma, aşınmaya dayanıklı çeliklerde, döküm demirlerinde ve demirimsi metallerde kullanılmaktadır. Molibden içeren alaşımlar, paslanmaz çelik, tüp ve boru şeklindeki aletlerin üretiminde, süper ısıtıcılar, çelik resistanslarında, petrol ürünlerinin eldesinde ve kimyasal işlemlerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Kimyasal olarak

çeşitli ve geniş kullanım alanlarının bulunduğu olan molibden kumaş boyacılığında, alkol ve formaldehit üretiminde, cam üretme fırınlarında, uçak parçalarında, elektronik malzemelerde, uzay araçlarında, elektrik tellerinde, pigmentlerde, akkorlu lambalarda, mıknatıs alaşımları, döküm karpitleri su ve gaz geçirmeyi engelleyici materyallerin imalatında kullanılırken, son yıllarda da sürtünmeyi azaltan özelliğinden dolayı yağ ve greslere eklenmektedir (Ün, 1968; DPT, 2001c; Bradl, 2005).

1.6.13. Nikel

Periyodik cetvelde 4. periyot VIII B grubunda yer alan nikel elementinin sembolü Ni ve atom numarası 28'dir. Erime noktası 1455 °C ve kaynama noktası 2913 °C'dir. Manyetik bir elementtir. Isı ve elektriği iletir. Nikel gümüş-beyaz bir metaldir. Oldukça serttir. Yer kabuğunda bulunur.

Nikel elementi su ve hava ile etkileşirse oksitlenir. Nikelin oksitlenmiş hali genelde 2+ değerliklidir ancak 1+, 3+, 4+ değerlikleri de gözlemlenmiş ve bununla birlikte 6+ değerlikli nikelin varlığı da mümkün olabilir (Ün, 1968; USEPA, 1985; Bradl, 2005).

Nikel, soğukken ve sıcakken işlenir, tel ve levha haline getirilir, kaynak yapılabilir, tornada kullanılır. Toz haldeki nikel mühim bir indirgeme katalizörü olarak kullanılır. Sıcaklığın artırılması veya sıfırın altına düşürülmesinde direncini bozamaz.

Su ve havayla etkileşimi sonucu oksitlenmeye, bazlar ve asitlerin çoğunluğuna karşı çok dayanıklıdır ve sulandırılmış nitrik asitle kolayca çökeler. Ferromanyetik özellikleri de olan nikel uygun miktarda zenginleştirilirse demirle alaşım oluşturabilir.

Yer kabuğunda bulunur. Nikel doğada saf halde bulunmaz, genellikle kobalt ile bir arada bulunur. Pentlandit [(NiFe)₉S₈] ve garnierit [NiMg)₃Si₂O₅(OH)₄] başlıca mineralleridir. Pentlandit mineralinde demir ve kükürtle, milerit mineralinde kükürtle, nikelinin mineralinde arsenik ile bir arada bulunur. Ana mineralleri limonit ve garnierit olan lateritik yatakları ve temel minerali pentlandit olan magmatik sülfid yatakları olmak üzere iki çeşit maden yataklarından elde edilmektedir. Nikel rezervleri % 60'ı lateritik yataklarından, % 40'ı ise pentlandit, sülfid ve kükürt bileşiklerinden elde edilmektedir.

Küçük miktarlarda saf nikel, nikelin karbonmonoksit ile saflaştırılması yöntemiyle kolayca elde edilebilir.

$$\text{Ni} + 4\text{CO} (50^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Ni}(\text{CO})_4 (230^\circ\text{C}) \rightarrow \text{Ni} + 4\text{CO} (\text{Ün, 1968; USEPA, 1985; Bradl, 2005}).$$

Kanada ve Rusya nikel rezervinin en çok bulunduğu ülkelerdir. Nikel yatakları Amerika Birleşik Devletleri, Endonezya, Filipinler, Fransa, Avustralya, Madagaskar, Papua Yeni Gine, Brezilya, Güney Afrika ve Küba' da bulunuyor. Türkiye'de ise lateritik, sülfid bileşiklerinin bulunduğu nikel teşekkülleri bulunur. Türkiye'de Manisa, Eskişehir, Uşak, Bitlis, Bursa, Sivas, Bolu'da nikel yatakları bulunmaktadır. Türkiye'de işlenebilen nikel yatakları bulunmamasından dolayı nikelin madenciliği yapılamamaktadır. Bu sebepten dolayı nikel gereksinimi ithalat ile karşılanmaktadır (DPT, 2001c).

Çeliğin dayanıklılığını arttıran bir özelliğe sahip olduğu için paslanmaz çelik üretiminde, uçak sanayinde, demir yolu ulaşımında, gemi sanayisinde, geri dönüşüm sistemlerinin kurulu olduğu tesislerde, ev araçlarının yapımında, motor parçalarının yapımında, ısı ve paslanmaya karşı dayanıklı malzeme üretiminde, jet motorlarında ve gaz tribünlerinde, süper alaşımlar oluşturulmasında, kimya endüstrisinde, otomotiv sanayisinde, gemi sanayisinde, kaplama alanlarında ve koruyuculuk gerektiren alanlarda, araba parçası, makine parçası üretiminde, teknik parça üretiminde, bilgisayar teknolojilerinde, bozuk para üretiminde kullanılmaktadır. Nikel sıvı ve katı yağlarda katalitik hidrojenlendirme, batarya ve yakıt hücrelerinde, seramiklerde, emaye ile demir arasında bağlayıcı görevinde, camın yeşil rengi almasında, korozyona dayanıklı alaşımların eldesinde, deniz suyundan tatlı su üretimi yapılan arıtmalarda ve dönüştürme tesislerinde, araçlardaki zırhların alaşımlarında nikel kullanılmaktadır (Ün, 1968; USEPA, 1985; Bradl, 2005).

1.6.14. Kurşun

Periyodik cetvelde 6. periyot IV A grubunda bulunan kurşun elementinin sembolü Pb ve atom numarası 82'dir. Erime noktası 327,46 °C ve kaynama noktası 1749 °C'dir. Mavi- gümüş rengi karışımı bir elementtir. Kurşunun son katmanında 4 elektron olmasına rağmen, son katmandaki 2 elektron kolayca iyonize olabilir. Bu nedenle bileşiklerinde 4+ yerine genellikle 2+ değerliğini alır (Ün, 1968; Bradl, 2005).

Oldukça yumuşak ve esnek bir metal olan kurşun kağıtta iz bırakır. Dövülerek kolayca şekillendirilir, levha haline getirilebilir fakat kolay koptuğu için tel yapımına uygun değildir. Kurşun, açık havada bırakılınca bazik bir karbonat tabakasıyla kaplanır. Buharı ve bileşikleri zehirlidir. Yüzey kısmında, suda çözünmeyen klorür ve sülfat tabakaları olduğu için, sülfirik asit elde etmek için kurşun odalar kullanılabilir. Sıcak derişik sülfirik asit ve nitrik asit ile asetik asit, havada kurşunla hızla tepkimeye girer.

Gümüşü bir görüntüsü olan yeni işlenmiş maden, havanın oksijeninden hemen etkilenmez. Gri bir oksit tabakasıyla kaplanarak aşınmaya karşı dirençli hale gelir. Elektriği iyi iletmez, korozyona karşı da çok dayanıklıdır.

Doğada arı halde nadiren bulunan kurşun yaygın olarak, başka minerallerle bir arada bulunur. Kurşunun en çok rastlanılan cevherleri, sülfür minerali galen (PbS) ve onun oksitlenmiş ürünleri olan serüsit (PbCO₃) ve anglezittir (PbSO₄). Genel olarak sfalerit (ZnS), gümüş ve pirit (FeS₂) ile bir arada bulunmaktadır. Galen bu minerallerin arasında en mühimdir. Galen adı verilen bu birincil filiz, aşınma ve kimyasal çözülmelere karşı dayanıklılığı yüksektir. Galen, çoğunlukla çinko blande (doğal çinko-sülfür), bakırlı pirit ve başka minerallerle birlikte bulunur. En büyük kurşun filizi yatakları yanardağ etkinlikleri esnasında oluşmuştur. Bunlar özellikle hidrotermal yataklar olup kalkerli kütlelerin damarlarında oluşurlar. Bunlardan başka, küçük ölçüde gümüş, demir, altın, antimon ve arsenik de içerirler. Son üç elementin üretiminin en büyük bölümü, kurşun madeni ocaklarındansağlanmaktadır. Kurşun madeni ocağının en mühim yan ürünü ise çinkodur (Ün, 1968; Bradl, 2005).

Ekonomik verimi en fazla olan kurşun yatakları ABD’de, Avustralya’da, Rusya Federasyonu’nda ve Kanada’dadır. Türkiye’deki rezervler, Kütahyadadır. Rusya, Avustralya ve ABD başlıca kurşun üreten ülkelerdir. Türkiye’de Adana, Artvin, Balıkesir, Çanakkale, Giresun, Gümüşhane, İzmir, Kayseri, Kütahya, Malatya, Manisa, Niğde, Ordu, Sivas, Uşak şehirlerinde kurşun yatakları bulunmaktadır (DPT, 2001e).

Akü imalatı, kablo izolasyonu, mühimmat, alaşımlar, kimyasal maddeler ve pigmentler, radyasyon yalıtımları, benzin katkısı, renkli televizyon tüplerinin yapımında, sanayide sülfürik asit sentezinde, alaşımlarda, boya ve çeşitli kimyasal maddelerin üretiminde kullanılır. Hava, su ve toprak yoluyla, solunumla ve besinlere karışarak biyolojik sistemlere giren kurşun son derece zehirleyici özelliklere sahip bir metaldir. Kurşun madenleri ve metal endüstrileri, akü ve pil fabrikaları, petrol rafinerileri, boya endüstrisi ve patlayıcı sanayisi atık sularında da istenmeyen konsantrasyonlarda kurşun kirliliğine sebep olur (Ün, 1968; DPT, 2001c; Bradl, 2005).

1.6.15. Antimon

Periyodik cetvelde 5. periyot V A grubunda yer alan antimon elementinin sembolü Sb ve atom numarası 51’dir. Erime noktası 630 °C ve kaynama noktası 1587 °C’dir. Metale benzeyen, parlak, kırılabilen ve kolaylıkla toz hale getirilebilen gümüş beyazı renginde bir katı olan antimon, yarı metaldir. Isı ve elektrik iletkenliği iyi değildir. Kuru havadan etkilenmez ancak nemli havadan etkilenir ve parlaklığını kaybeder. Oda sıcaklığında havadan etkilenmez;

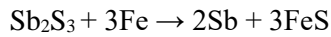
ancak ısıtıldığında yanar ve beyaz renkli Sb_2O_3 dumanları oluşturur. Korozyona karşı direnci yüksektir. Bileşiklerinde bulunduğu yükseltgenme basamakları, 3-, 3+ ve 5+'tir. Soğuk ve seyreltik asitlerden etkilenmezken sıcak ve derişik sülfat asidiyle etkileşir. Kral suyuyla hızlıca, seyreltik ve derişik nitrik asitle etkileşir. Seyreltik nitrat asidinde Sb_2O_3 ve derişik nitrat asidinde Sb_2O_5 meydana getirir (Bekman, 1944).

Antimon soğuduğunda ve donduğunda genişleyen sayılı maddeler arasındadır. İnce toz hali, sıcak ve derişik klorür asidiyle reaksiyon verir. Antimonun suda çözünen bileşikleri, arsenik gibi zehirlidir. Kalay ve kurşuna antimon ilave edilirse sertlik kazandırır.

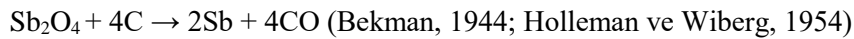
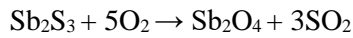
Doğada serbest olarak nadiren bulunmaktadır. Antimon mineralleri, arsenik ve bizmut mineralleriyle ekseriyetle birlikte bulunur. Antimonit veya diğer adıyla stibnit (Sb_2S_3) en önemli ve ekonomik antimon mineralleridir. Metal imalinde ve hammadde olarak kullanılmakta olan en ekonomik minerali antimonittir. Kolayca erimekte ve bünyesindeki safsızlıklardan kolaylıkla ayrılmaktadır. Antimonun mineralleri, genelde arseniğin ve bizmutun mineralleri ile bir arada bulunmaktadır. Doğada 150 civarında mineralin antimon içeriği bulunur. Senarmontit (Sb_2O_3), servantit (Sb_2O_4), valentinit ($2Sb_2S_3 \cdot Sb_2O_3$), kermezit ($4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$), livingstonit, tetrahedrit ($4Cu_2S \cdot Sb_2S_3$), jamesonit ($4Pb_2 \cdot Sb_2S_5$), burnonit ($PbCuSbS_3$) en önemli antimon mineralleridir.

Minerallerinden antimon eldesi için gazlaştırma ve indirgeme, direkt filizden izole edilme, elektrolit, saflaştırma ve yıldızlama adı verilen değişik metotlar kullanılabilir. Yıldızlama metodunda sıvı haldeki antimon soğumaya bırakılınca yüzeyinde yıldıza benzer şekil oluşur. Bundan dolayı bu yöntem "yıldızlama" olarak adlandırılır.

Antimonit mineralinden izolasyonu aşağıdaki reaksiyonla gerçekleşir:



Diğer bir izolasyon şekli ise sülfür ısıtılarak uçucu olmayan tetraoksit elde eldir. Daha sonra kömür ile kızıl dereceye kadar ısıtılarak indirgenmesi sonucunda saf antimon elde edilir.



Çin, Rusya, Bolivya, Güney Afrika, Meksika, Japonya ve Avustralya antimon rezervinin en çok bulunduğu ülkelerdir. En fazla antimon üretimi Çin'de yapılmaktadır. Dünya'da antimon üreten ülkeler: Çin, Rusya, Tacikistan, Bolivya ve Avustralya'dır.

Türkiye’de ise Balıkesir, Kütahya, Bursa, Sivas, İzmir ve Tokat’ta bulunan cevherlerden antimon üretilirken Türkiye’de konsantre töz ve metalik antimon şeklinde üretim yapılmaktadır. Antimonun bileşiği ve alaşımları yarı iletkenlerde, termoelektrik aletlerde, akümülatörlerde, lehim, matbaa, askeri malzemelerde, kibrit, kauçuk, kumaş boyalarında, çelik ürünlerinde, pigmentlerde, izli mermilerde, mermilerde, tekstil ürünlerinde, belirti fişeklerinde, elektrik kablo kaplamalarında, diyotlarda, kızılötesi dedektörlerde, fren balataları, pillerde, olta ucu, oyuncaklarda, seramik, cam, emaye, boya üretiminde kullanılmaktadır (DPT, 2001d).

1.6.16. Stronsiyum

Periyodik cetvelin 5. Periyot II A grubunda bulunan stronsiyum elementinin sembolü Sr ve atom numarası 38’dir. Erime noktası 760 °C ve kaynama noktası 1384 °C’dir. Gümüşümsü beyaz metalik renginde toprak alkali metalidir. Yükseltgenme basamağı 2+’dır. Aktif metaldir, çok çabuk yükseltgenir.

Elektrik akımını ve ısıyı çok iyi iletirler. Katı haldedir. Bıçakla kesilebilecek kadar yumuşaktır. İlk kesildiklerinde yüzeyleri gümüş parlaklığına sahiptir. Hızlı oksitlendirildikleri zaman metalik renklerini kaybederler.

Havada yanması ile SrO ve Sr₃N₂ oluşur. Havanın temasıyla çok şiddetli biçimde oksitlenir ve sarımtırak renk alır. Oksitlenme sonucu esmerleşen beyaz bir madde haline gelir. Stronsiyumun bu halini koruyabilmesi için gaz yağı içinde saklanması gerekir. Stronsiyum metali su ile yavaş bir reaksiyon verir ve reaksiyon sonucunda stronsiyum hidroksit [Sr(OH)₂] ve hidrojen gazı (H₂) oluşur. Soğuk ortamda suyu ayırıştırır, ametallerin birçoğu ile birleşir. Seyreltik HCl asiti ile tepkimeye girerek Sr²⁺ çözültüsü ve hidrojen gazı oluşur.

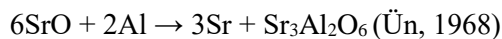
Bileşikleri sülfür (SrS), nitrat [Sr(NO₃)₂], oksit (SrO), niobyum kromseskioksit, hidroksit [Sr(OH)₂], hekzaferrit (SrO.6Fe₂O₃), silikat ve kromattır.

Klorürünün elektroliziyle elde edilir.

katot: Sr²⁺ + 2e⁻ → Sr

anot: Cl⁻ → 1/2Cl₂(g) + e⁻

SrO bileşiğinin alüminyum ile indirgenmesiyle oluşturulur.



Yerkabuğunda bol bulunan bir element olan stronsiyum doğada serbest halde bulunmazken, 62 adet farklı mineral türünde bir arada bulunmaktadır. Doğadaki minerallerde

başka elementlerle kombine olarak bulunur. Sülfat minerali selestit (SrSO_4) ve karbonat minerali stronsiyanittir (SrCO_3) doğadaki en yaygın bileşikleridir.

Dünyada stronsiyum rezervlerinin en büyükleri İspanya, Meksika, Çin, İran ve Türkiye’de bulunmaktadır. Türkiye, stronsiyum rezervi bakımından zengin ülkelerden biridir. Stronsiyum içeren selestit minerali Sivas, Konya ve Malatya’da bulunmaktadır. Dünyada stronsiyumu en fazla tüketen ülkeler ABD ve Japonya'dır.

Stronsiyum karbonat olarak TV tüplerinde kullanımı en yaygın tüketim şeklidir. Başka kullanım alanı ile ferritlerdir. Ferritler seramik olarak otomotiv sanayinde, demir cevheri seperatörlerinde, fotokopi makinalarında ve özel alaşımlarda kullanılmaktadır. Ayrıca aleve verdiği kırmızı renk dolayısıyla havai fişekler ve sinyal maddeleri üretiminde; cam, boya, ilaç sanayisinde; çinko elektrolizinde; kuru fırın ve uçak motoru gibi makinelerde, mil yataklarını yağlayıcı olarak, stabil miktatıslarda, elektrik ürünlerinde, uzay araçlarında, kozmetik ürünlerde, monitör camlarında, jeneratör, hoparlör, alıcılar, x ışınlarının nötralize edilmesinde kullanılır (Bekman, 1944; DPT, 2001).

1.6.17. Titanyum

Periyodik cetvelin 4. periyot IV B grubunda bulunan titanyum elementinin sembolü Ti ve atom numarası 22'dir. Erime noktası 1668 °C ve kaynama noktası 3287 °C'dir. Hafif, sert, güçlü, parlak, grimsi bir geçiş metalidir. Antimanyetik ve zayıf bir ısı iletkenidir.

Kırılgandır, işlenmesi çok zor ve pahalıdır. Korozyona karşı gösterdiği direnç en önemli özelliğidir. Platine yakın derecede dayanıklı olan element klor gazı, asitler ve bilinen tuz çözeltileriyle tepkime vermez. Yoğun asit içinde çözünebilir. Saf titanyum su içerisinde çözünmez ancak su buharı ile tepkime vererek titan (IV) oksit bileşiğini ve hidrojen gazı oluşturur. Titanyumun su ve hava tepkimesi yavaştır.

Bileşiklerinde 4+ değerliğini alır. Bundan başka 3+ ve 2+ değerlikli kararlı bileşikleri de bulunmaktadır.

Titanyum havada yüksek sıcaklıklarda pasif ve koruyucu (korozyon direncini artıran) bir tabaka oluşturur ancak oda sıcaklığında kararmaya karşı güçlüdür. Titanyum havada 610 °C ve daha yüksek sıcaklıklarda titanyum dioksit oluşturarak yanar. Titanyum saf azot içinde yanan birkaç elementten biridir. Ayrıca klor gazı, klorid solüsyonları ve organik asitlerin çoğu ile birlikte, seyreltik sülfürik ve hidroklorik aside karşı dirençlidir. Paramanyetik elementtir (miktatısla zayıf etkileşim gösterir). Elektrik ve ısı iletkenliği düşüktür. Kızarmış bir metal

olduğunda oksijenle ve sıcaklığı 550 °C'ye ulaştığında klor ile bileşik oluşturur. Titanyum ayrıca diğer halojenlerle de sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon verir.

Soğuk ve sıcak halde preslenebilir. Kaynak yapılabilir, torna ve frezede işlenebilmektedir. Azotla yanabilen nadir metallere dendir. Aktif metaldir, arı olarak elde edilmesi güçtür.

Yerkabuğunda en çok bulunan elementler arasındadır. Doğada daima diğer elementler ile bir arada bulunur. Cevher oluşumu ve yataklanma aktivitesi azdır ve özel jeolojik şartlara bağlıdır. Titanyum cevher, primer yataklar olarak ifade edilen kayalardan ve ikincil (sekonder) yataklar olan plaserlerden (kırıntı) elde edilmektedir. Primer yataklar, likid magmasal evrelerde; ikincil yataklar ise plaserler şeklinde akarsu deltalarında ve sahil kumlarında oluşmaktadır.

Kimyasal ve fiziksel özellikleri bakımından dirençli, özgül ağırlığı yüksek titanyum mineralleri, ikincil yataklardan elde edilmektedir. Plaser yatak oluşumlarında mineraller ufalanıp aşınarak parçalanır ve özkütlelerine göre birbirinden ayrılarak benzer özkütleli olanlar farklı bir bölgede toplanır. Titanyum mineralleri de bu şekilde parçalanarak belirli bölgelerde birikmekte ve plaser tipi cevher oluşumları meydana gelmektedir. Cevher üretiminin çoğu titanyum oksit şeklinde kullanılmaktadır.

Rutil (TiO_2), ilmenit ($FeTiO_3$) ve anataz en önemli titanyum mineralleridir. Alüvyon yataklarında rutil ve ilmenit mineralleri bulunmaktadır. Bu üç mineral ticari öneme sahiptir. Brukit, titanit (sfen), perovskit, titanomanyetit titanyumun diğer mineralleridir.

Bu minerallerden, yüksek konsantrasyonda titanyumu bulmak güç olsa da yalnızca rutil ve ilmenitin ekonomik önemi fazladır.

Metal, yüksek sıcaklıklarda oksijen ile etkileştiğinden dolayı kendi dioksidinin indirgenmesiyle üretilmez. Bu yüzden titanyum metali ticari olarak, karmaşık ve pahalı bir yığın işleme metodu olan Kroll süreci ile üretilmektedir. Kroll sürecinde önce oksit klorlama yöntemi ile klorüre dönüştürülür. Böylelikle klor gazı, karbonun mevcudiyetinde $TiCl_4$ oluşması için akkor rutil veya ilmenite geçiş yapar.

Avustralya, Kanada, Çin, Yeni Zelanda, Norveç, Hindistan ve Ukrayna'da titanyum içeren önemli ilmenit birikimleri bulunmaktadır. Kuzey Amerika ve Güney Amerika'da büyük miktarlarda rutil çıkarılır (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968).

Avustralya, Çin, Kanada, Hindistan, Güney Afrika, Norveç, Ukrayna, Brezilya, Amerika Birleşik Devletleri(ABD), Vietnam, Mozambik titanyum yatağının en çok bulunduğu

ülkelerdir. Ekonomik önemi fazla titanyum yataklarının büyük bölümü Kuzey Amerika ve bazı İskandinav ülkelerinde mevcuttur. Avustralya'da zengin içerikli plaser tipi titanyum rezervleri bulunmaktadır.

Ülkemizde primer ya da sekonder tipi rezervler henüz tespit edilemediğinden dolayı titanyum gereksiniminin tamamı ithalat yoluyla karşılanmaktadır.

Plastik endüstrisi üçüncü önemli pazardır. Titanyum alüminyum, demir, vanadyum, molibden gibi elementler ile alaşım oluşturabilir. Bu güçlü, hafif alaşımlar havacılık (jet motorları, füzeler ve uzay araçları) askeri (silah), endüstriyel işlemler (kimyasallar ve petrokimyasallar, arıtma santralleri, kağıt hamuru ve kağıt, otomotiv, yiyecek, tıp, protezler, implantlar, dental endodontik malzemeler, dental implantlar), spor eşyaları, mücevher, cep telefonu ve diğer uygulamalarda kullanılır. En yaygın bileşiği olan titanyum dioksit beyaz pigment yapımında kullanılmaktadır (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968; DPT, 2001b).

Titanyumdioksit boya, vernik ve cila endüstrilerinde renk verici madde olarak kullanılır. Titanyum pigmenti (titanyum beyazı) parlak beyaz rengi koruyucu üstün özellikleri nedeniyle, bu endüstri dallarında büyük bir kullanım alanına sahiptir.

Diğer bileşiklerinden titanyum tetraklorür ($TiCl_4$) sis perdelerinde, havaya yazı yazımında, katalizör olarak, titanyum triklorür, polipropilen üretiminde katalizör olarak kullanılmaktadır.

Deniz suyuna karşı eşsiz bir dayanıklılığa sahip olması nedeniyle, deniz suyundan tatlı su üretilen tesislerde ve tuzlu suya temas eden gemi donanım parçalarının imalatında kullanılır. Kalıcılık ve kapaticılık özelliği nedeniyle, farklı tipteki boyaların yapısına da ilave edilir. Kıvılcığı ışığı yansıtma özelliği gösteren titanyum boyasından, ısıya dayanıklı görüş kaybının yaşandığı güneş gözlemlerinde de faydalanılır. Titanyum tetraklorür bileşiği, camların renklendirilmesinde kullanılır.

İnsan dokusu ve kemikleri ile uyum sağlayabildiği için sağlık ürünleri ve tıp alanında kullanımı yaygındır. Bundan başka titanyum araç motor parçalarında, motor türbin kanatlarında, fabrikalarda kimyasal madde üreten bölümlerde, kozmetik ürünlerinde, yapay ipek, beyaz mürekkeplerde, seramiklerde, deri ve kumaş boyalarında, kimyasal etkileşimlere dayanıklı eşyalarda, pencere çerçevelerinde, kâğıt dolgu ve kaplamalarında, kaynak elektrotlarında, elektrik arklarında, fotoğraf makinelerinde, vernik ve cilada kullanılmaktadır. Metal ve alaşım olarak birçok endüstride dayanıklı ürünlerin aranan elementidir. Titanyum ve alaşımları ilginç özelliklere de büründüğü için, stratejik önemi olan metaller arasındadır.

Titanyum ve nikelin oluşturduğu nitinol, mühim bir alaşımdır. Şekli bozulsa dahi ısıtıldığında eski halini alabilir. Nitinol, tıp sektöründe de kullanılan mühim maddeler arasındadır. Diş telleri, stentler, robotların parçaları gibi pekçok üründe nitinolden faydalanılmaktadır. Nitinol alaşımlı tellere elektrik verildiğinde boyu kısalmaktadır (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968; DPT, 2001).

1.6.18. Vanadyum

Periyodik cetvelin 4. periyot V B grubunda bulunan vanadyum elementinin sembolü V ve atom numarası 23'tür. Erime noktası 1910 °C ve kaynama noktası 3407 °C'dir. Sert, gümüşü gri renkli, sünek bir geçiş metalidir. Katı, sarımtırak gümüş gri renkli, parlak, yumuşak, dövülebilir ve sünek bir geçiş metalidir. Saf vanadyum, parlak beyaz bir metaldir. Isı ve elektrik iletkenliği iyi düzeydedir.

Vanadyumun yükseltgenme basamağı 0 ile 5+ arasında değişir. Doğal veya sentetik bileşiklerinde en yaygın yükseltgenme basamakları 2+, 3+, 4+ ve 5+'dır. Standart şartlarda korozyona dayanıklıdır. Vanadyum oldukça aktif olmayan bir elementtir ve oda sıcaklığında su veya oksijen ile reaksiyona girmez.

Sıcaklığı artınca oksitlenerek sarı ile kırmızı arası toz halinde vanadyum anhidrit oluşur. Saf vanadyum, soğuk olarak işlenebilecek yumuşaklıktadır ancak elde edilmesi zordur. Çünkü yüksek sıcaklıklarda oksijen, azot ve karbona karşı oldukça reaktiftir. İşlendiğinde gerilme direnci artar. Karbon, azot veya oksijen içeren vanadyum oldukça serttir. Yüzeyinde oksitten koruyucu bir film tabakası vardır. Seyreltik asitlerden ve bazların çoğundan etkilenmez. Düşük fisyon nötron kesitine, alkalilere, sülfürik aside, hidroklorik aside ve tuzlu suya karşı oldukça yüksek korozyon direncine sahiptir. 660 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda hızlı bir şekilde oksitlenir. Vanadyum metali, basınçlı bir kap içerisinde vanadyum oksidi kalsiyum ile indirgenerek elde edilir. Yüksek saflıkta vanadyum elde etmek için vanadyum klorür, magnezyum ile indirgenir. Çelik üretiminde cürufun işlenmesi, ağır yağ baca tozunun geri dönüşümü ve uranyum madenciliğinde yan ürün olarak elde edilebilir.

Vanadyumun başlıca mineralleri potasyum uaranil vanadat $2K(UO_2)VO_4 \cdot 3H_2O$ ve vanadyum sülfürdür. Niobyum ve tantal içerikli mineraller de yüksek miktarda vanadyum bulundurur. Vanadyum mineralinin NaCl veya Na_2CO_3 ile 850 °C'de tepkimesi sonucunda oluşan $NaVO_3$ bileşiği su içerisinde çözülmesi ve çözeltinin kırmızı çökelek verene kadar asitlendirilmesi ile V_2O_5 oksidi oluşturur. Elde edilen bu oksit kalsiyum ile indirgenerek element saf olarak elde edilir. VCl_5 bileşiğinin hidrojen gazı veya magnezyum ile indirgenmesi elementin

sentezinde kullanılan diğerk bir yöntemdir (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968).

Vanadyum içeren bazı mineraller vanadinit, karnotit ve manyetit içerir. Vanadyum üretiminin çoğunluğu manyetit kaynaklıdır. Elde edilen vanadyum cevherinin yaklaşık % 98'i Güney Afrika, Rusya ve Çin'de çıkarılmıştır.

Yerkabuğunda en bol bulunan elementler arasındadır. Doğada serbest form elemanı olarak bulunmaz, birçok mineralde dağılmış olarak bileşik halinde bulunur. Vanadyum içeren 65 farklı mineral vardır. Dünyanın en büyük vanadyum kaynağı, vanadyumlu titanomanyetit yataklarıdır. En önemli mineralleri; vanadinit, potasyum uaranil vanadat ve vanadyum sülfürdür. Bazı vanadyum mineralleri ise şunlardır; patronit, deselemit, karnolit, kosceelit (muskovit). Tantal ve niobyum içeren minerallerde de yüksek oranda vanadyum bulunur. Demir mineralleri yanında da bulunabilir. Fosfat kayaçlarında ve bazı organik kompleks ham petrolerde vanadyum içeriğı vardır.

Vanadyum, metal olarak kullanıldığı alanlara nitelik kazandıran özellikte bir elementtir. Sanayide çok sık kullanılan alet takımlarının hammaddesi vanadyumdur. Paslanmaz ve dayanıklı metaller için “bulunmaz Hint kumaşdır” diyebiliriz (Ün, 1968).

Element doğada 65 farklı mineralde bileşik halinde bulunur. Çin'de ve Rusya'da çelik üretiminde ortaya çıkan cürufun işlenmesi ile diğerk ülkelerde ise ağır yağ baca tozunun geri dönüşümü ya da uranyum madenciliğinde yan ürün olarak elde edilir. Özellikle yüksek hız çeliğı benzeri yüksek alaşımlı çeliklerin üretiminde kullanılmaktadır. Vanadyum penatoksit (V_2O_5) bileşığı sülfürik asit üretimi için katalizör olarak kullanılır.

Vanadyum, bileşikleri ve alaşımları motor parçaları, lokomotifler, yaylar, dişliler, yapı aletleri, alet takımları, seramik boyaları, camların renklendirilmesi, otomobil parçaları, uzay araçları, nükleer reaktörler, petrol sondaj boruları, yüksek basınçlı gaz boruları, denizaltılar, gözlük camları, zırhlar, akslar, piston çubukları, krank mili, süper iletken mıknatıslar, aküler, piller, folyolar, levhalar, teller, tüpler, süper iletken mıknatıslarda kullanılır (Ün, 1968; DPT, 2001c).

1.6.19. Talyum

Periyodik cetvelin 6. periyot III A grubunda yer alan talyum elementinin sembolü Tl ve atom numarası 81' dir. Erime noktası 305,5 °C ve kaynama noktası 1457 °C' dir. Mavimsi beyaz parlak görünümde yumuşak bir metaldir. Asitlerden hızlıca etkilenir ve nemli havada oksitlenerek parlaklığını kaybeder. Metal olarak pek kullanım alanı yoktur. Bununla birlikte bazı

bileşikleri özel nitelikli camların üretiminde ve fare zehiri üretiminde (talyum sülfat, talyum asetat ve talyum karbonat) kullanılır. Talyum ve bileşikleri düşük dozlarda bile insan için zehirleyici özelliktedir. Zehirlenme ölüm ya da kalıcı sinir sistemi bozukluklarına sebep olur.

Talyum metali çok yumuşak olduğundan dolayı bıçakla kolayca kesilebilir. Havada kolayca oksitlendiğinden yağ içinde korunur. Talyumun iki tür bileşiği vardır. Bunlar talyum (I) bileşikleri: 1+ değerlikli olanlar, talyum (III) bileşikleri 3+ değerlikli olanlardır. Talyum (I) bileşiklerinin özellikleri gümüş bileşiklerine benzer özellikler gösterir. Talyum (I) florür suda çözünürken diğer talyum (I) halojenürler suda çözünmez. Klor gazının 60°C' de talöz klorür çözeltisinden geçirilmesiyle $TlCl_3$ elde edilir. Susuz talyum (III) klorür 60-70 °C'de erir ve daha fazla ısıtılırsa talyum (I) klorüre dönüşür. $TlCl_3$ bazik çözeltilerde çözünmeyen iyi bir yükseltgendir. TlI_3 polimerik yapıdadır. Isıtıldığında önce Tl_3I_4 daha sonra TlI 'e dönüşür (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968; Llewellyn, 1991, 1993).

Yerkabuğunda bulunan talyum doğada çok az bulunan bir metaldir. Kadmiyum ve kurşun minerallerinde safsızlık olarak bulunup, bu metallerin elde edilmesinde yan ürün olarak oluşur.

$TlOH$ kuvvetli bir bazdır ve alkali metal hidroksitlerine benzer özellikler gösterir. CO_2 soğurarak talyum (I) karbonatı oluşturur. Bu bileşik K_2CO_3 ' e benzer özellikler gösterir ve K_2CO_3 gibi hidroliz olur. Tl_2SO_4 , Tl_3PO_4 , Tl_2HPO_4 ve TlH_2PO_4 bileşikleri de potasyumun ilgili bileşiklerine benzer özellikler gösterir (Chemistry of Elements, 1993).

Çinko ve diğer metallerin cevherlerinden yan ürün olarak elde edilir. Çinko cevherleri ve diğer cevherlerin içerdiği talyum rezervleri sıralaması en fazla Kuzey Avrupa ve Avrupa olmak üzere Asya, Güney Amerika Avustralya ve Afrika'da bulunur.

Talyum metali, çinko gibi temel metallerin üretimi sırasında yan ürün olarak elde edilir. Çinko üretimi sırasında kadmiyum ile birlikte oluşur. Destilasyon yöntemiyle kadmiyum ve talyum birbirinden ayrılır. Daha sonraki aşamada ise elektroliz yöntemiyle metalik talyum elde edilir fakat talyum piyasaya genellikle talyum sülfat şeklinde sunulur (DPT, 2001b).

Talyum; kükürt, selenyum ya da arsenik ile oluşturduğu bileşikler, 125-150 °C arası sıcaklıklarda sıvı hale geçen camların yapımında kullanılır. Bu camlar, oda sıcaklığında normal cama benzer özellikler gösterir. Bazı deri enfeksiyonlarının tedavisinde de kullanılmaktadır. Tedavi açısından olumlu özelliği ve zehirli etkisi arasında çok dar bir aralığa sahip olduğu için yine de, kullanımı oldukça kısıtlıdır. Talyum oksit (Tl_2O), kırılma indisi yüksek camların üretiminde ve güneş gözlüklerinin yapımında kullanılmaktadır. Kokusu ve tadı olmayan talyum

sülfat (Tl_2SO_4), rodentisit (kemirgen öldürücü) ve karınca öldürücü olarak kullanılmaktadır. Kızılötesi ışığın etkisine bırakıldığında elektrik iletkenliğinin değişmesiyle güneş gözlüklerinde, talyum bromid-iyodit kristalleri de kızılötesi optik malzemelerin yapımında kullanılmaktadır.

Talyum bileşiklerinin kimyasal uygulamalarda ve ürünlerde kullanımı yaygındır. Metal formunun kullanımı sınırlıdır. Talyum üretiminin yaklaşık % 70' i elektronik endüstrisinde kullanılmaktadır. Geri kalan kısım ise organik sentez ve ilaçlar için farmasötik endüstrisinde ve özel cam imalatında kullanılmaktadır. Talyum selenid, kızılötesi algılama ölçümü için bolometrede kullanılmaktadır. Yapay (imitasyon) mücevherlerin yapımında da talyum renklendirme maddesidir. Talyumun yüksek sıcaklık seramik süper iletkenlerinde kullanılması için araştırmalar devam etmekte.

Radyoaktif izotopu $Tl-201$, nükleer tıpta tarama ajanı olarak kullanılır. Kardiyak, yani kalp hastalıkları stres testlerinde kullanılan en önemli izotoptur. $Tl-201$, aşırı radyasyon içermeyen röntgen görüntüleme uygulaması için ideal bir maddedir.

Talyum, bileşikleri ve alaşımlarının kullanıldığı bazı ürün ve alanlar şunlardır; özel camlar, optik sistemler, enfraruj optik malzemeler, radyasyon tespit cihazları, sintilasyon jeneratörleri, hassas piller, fotoseller, jeolojik araştırmalar, boyalar, fotoelektrik hücreler vb.

Ekonomik değeri az olan talyum zehirlidir ve bileşiklerinde çoğunlukla $1+$ değerlidir. Talyum, kurşun gibi yumuşak, erime noktası ve çekme dayanımı düşük bir metaldir. Talyumun yeni kesildiğinde metalse bir parlaklığı vardır, ama havada yavaş yavaş mavimsi gri renk kazanarak matlaşır. Havada uzun süre kaldığında yükseltgenmesi sürer ve üzerinde ağır, koruyucu olmayan bir oksit katmanı oluşur. Hidroklorik asit (HCl) ve seyreltik sülfürik asitte (H_2SO_4) yavaş yavaş, nitrik asitte (HNO_3) ise hızla çözünür.

Doğada yalnızca ekonomik değeri olmayan birkaç mineralde bulunur. Çinko ve kurşun sülfür cevherlerinde de eser miktarda talyuma rastlanır; bu cevherler kavrulduğunda talyum baca gazında yoğunlaşır ve bu gazdan elde edilir (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968; Llewellyn, 1991, 1993; DPT, 2001b).

1.6.20. Çinko

Periyodik cetvelin 4. periyot II B grubunda bulunan çinko elementinin sembolü Zn ve atom numarası 30'dur. Erime noktası $419^\circ C$ ve kaynama noktası $907^\circ C$ 'dir. . Mavimsi açık gri renkte, kırılğan ve sert bir metaldir. Bu değer özellikle pirometalurjik metal üretiminde çok belirleyici bir etkidir. $120^\circ C$ ' de şekillendirilebilir. Galvanizleme bu tür uygulamalardan

biridir.

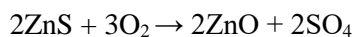
Çinko, korozyonu önlemek amacıyla anot olarak ve galvanizleme metotlarında önemi fazladır. Güçlü yükseltgendir. Amonyak, amin, halojen iyonları ve siyanürle kompleks yapılar oluşturabilir. Yanmaz. Elektrolizde anotta birikme özelliğinden dolayı yükseltgen olmayan asitlerle reaksiyon vererek hidrojen gazı oluşturur. Soğuk ve kuru havaya karşı dirençli iken nemli havada yüzeyi hidrokarbonat tabakasıyla kaplanmaktadır. Suda yüzey kısmı hidroksitle kaplandığı için çözünmez (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968).

Yüksek sıcaklıklarda oksijen, klor ve kükürt gibi elementlerle hızlıca etkileşir. Cıva ile sert bir amalgam yapar. Çinkonun klorür ve sülfat tuzları suda çok çözünürken, çinko oksit, silikat, fosfat ve organik kompleksleri suda ya çok az çözünürler ya da hiç çözünmezler. Bileşiklerinden çinko oksitin teknik ve ekonomik değeri bulunmaktadır. Çinko, oluşturduğu bileşiklerde genelde iyonik bağlıdır ve bileşiklerinde 2+ değerliklidir.

Çinko, 100-150 °C' ye ısıtılırsa esner ve yumuşar. 150-200 °C' ye ısıtılırsa dövülerek işlenebilmektedir. Arı çinkonun dayanıklılığı düşük olduğu için bazı bileşikler ve alaşımlarla yaygın olarak kullanılmaktadır.

Aktif metal olduğundan doğada serbest halde bulunmaz. Doğada çok dağınık olarak bulunur. Yerkabuğunun doğal bileşenlerinden olup yerkabuğunda en çok bulunan metallere dendir. Volkanik kayalar fazla miktarda çinko içermektedir. Doğada serbest halde bulunmamaktadır. Çinkonun en önemli minerali çinko blendi olarak adlandırılan sfalerittir. Çinkonun % 90' ı bu metalden elde edilmektedir. Çinko sülfat (goslarit), çinko spatı (kalaminsimitonit) ($ZnCO_3$), villemite (Zn_2SiO_4), franklinite [$(Zn,Mn)O.Fe_2O_3$], zinkit (ZnO) çinkonun mineralleridir. Çinko minerallerinden çinko eldesinde önce flatasyon yöntemiyle zenginleştirme işlemi uygulanmaktadır. Zenginleştirilmiş cevherin kavrulmasıyla çinko oksit ve çinko sülfat bileşikleri elde edilir. Bunun ardından redüksiyon işleminin uygulanmasıyla çinko elde edilmiş olur.

Genellikle çinko filizleri doğrudan işlenemeyecek kadar fakir olduklarından önce zenginleştirilmeleri gereklidir. Kırılıp toz edilen filiz, yüzdürme yöntemiyle zenginleştirilir. Zenginleştirilen sülfürlü filizler 950-1.000 °C' de kavrularak okside dönüştürülürler:



Bileşimindeki çinko oranı genellikle % 40-50 olan iki tür filizden üretilir. Kalamine ($ZnCO_3$) tipi oksitli filizler ve çinko blent (ZnS) tipi sülfürlü filizler. Genellikle filizin zenginliğine göre, kuru ve yaş yollarla olmak üzere iki üretim yöntemi vardır. Kuru yolla

üretimde, kalamının uygun sıcaklığa kadar ısıtılıp ayrıştırılması ya da blentin 900 °C civarında kavrulmasıyla elde edilen çinko oksit (ZnO) kömürle indirgenerek metal açığa çıkarılır ve damıtılarak saflık derecesi % 99,99 olabilen çinko elde edilir. Yaş yolla üretimdeyse, öğütülen filiz, seyreltik sülfürik asitle karıştırılır. Demir, kadmiyum ve bakır, ortamdaki ayrılıp çözelti elektrolize tabi tutulur. Katotta biriken çinko, alev fırınında eritilir. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$, ZnCl_2 , ZnO , ZnS , ZnSO_4 , ZnCO_3 çinko bileşiklerinden bazılarıdır (Holleman ve Wiberg, 1954; Ün, 1968).

Galvaniz işlemlerinde, pirinç madde elde edilmesinde, aydınlatma alanlarında, otomotiv sanayisinde, uçak sanayisinde, gemi sanayisinde, silah ve savunma sanayisinde, ilaç sanayisinde, metal koruyucu kaplama işlerinde, organik kimyada indirgen olarak, inşaat sektöründe, koruyucu madde olarak birçok madde üzerinde, koruma amacıyla yapılan kaplamalarda kullanılmaktadır (Holleman ve Wiberg, 1954; Bradl, 2005).

Dünyada pek çok ülkede çinko yatakları bulunur ve çinko üretimi yılda 10-15 milyon ton civarındadır. Dünya' daki çinko gereksiniminin % 30'u geri dönüşüm ile elde edilir. Çinkonun en zengin rezervleri Amerika Birleşik Devletleri, Kanada, Meksika, Peru, Polonya, Belçika, Avustralya ve Rusya'da bulunmaktadır. Türkiye'de zengin çinko yatakları bulunmaktadır. Çoğunlukla kurşun içerikli cevherlerden çıkarılmaktadır. Elazığ, Niğde, Kayseri, Yozgat, Amasya, Adana, Balıkesir, Antalya, Adapazarı'nda en fazla çinko cevherleri bulunmaktadır.

Dünya' da çinko üreten ülkeler ABD, Kanada, Avustralya, Peru, Meksika, Japonya, Polonya, İtalya, İspanya ve Almanya'dır (DPT, 2001b).

2. DENEYSEL OLARAK ANALİZİ YAPILAN ÖRNEKLER

Gümüş cevher ve atık barajından alınan numuneler dolomit, altere, killi altere, harman cevheri, padok, silisyatiftir. Altere, killi altere, silisyatif, harman cevheri ve atık barajının numunesi olan padok'un mineralojisi, analiz yapılmadan bilinmemektedir.

2.1. Dolomit

Magnezyum ve kalsiyumun çift karbonat bileşiği olan dolomit'in formülü $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ' dir. Teorik olarak kimyasal bileşimi,

CaCO_3 : % 54,35

CaO : % 30,4

MgCO_3 : % 45,65

MgO : % 21,7

CO_2 : % 47,9 şeklindedir.

Kireçtaşlarından CaO ' in yerini kısmen veya tamamen MgO ' in geçmesi ile dolomit oluşur. Bu nedenle bileşimleri bakımından kireçtaşları ile alakalı olup, yanarda ve düşeyde her zaman kireçtaşları ile geçişlidir. Bazı araştırmacılar tarafından yapıdaki kalsit ve dolomit oranlarına göre teorik bileşim baz alınarak

Teorik % CaCO_3 + % 10 ve fazlası CaCO_3 şeklinde sınıflandırılır.

Kalsitik Dolomit % 5-10 MgCO_3 içeriyorsa magnezyumlu kireç taşı, % 5'ten daha az MgCO_3 içeriyorsa kireç taşı olarak adlandırılır.

Dolomite ticari olarak çeşitli ısı değerlerinde muameleler yapılabilir. Ham dolomit, kalsinasyon muamelesi yapılmamış dolomite denir. 1100 °C' de ısıtılma tutulmuş dolomite "Kalsine dolomit" denilirken 1650 °C ile 2100 °C sıcaklıkları arasında ısıtılma muamele yapılmış dolomite ise "sinter dolomit" denir. Endüstride kullanılmakta olan karbonatlı kayaçların en mühimleri kireçtaşı ve dolomittir. Kireçtaşı, genellikle CaCO_3 içeren sedimanter bir kayaç, dolomit ise CaCO_3 ve MgCO_3 ihtiva eden kayaç çeşitleridir. Aragonit (CaCO_3) kalsitle aynı kimyasal özellik göstermesine karşın kristal yapıları farklılık göstermektedir. Kalsitin zaman içerisinde alterasyonu ile oluşmuş aragonit, yarı kararlı mineraldir. Siderit (FeCO_3), ankerit ($\text{Ca}_2\text{MgFe}(\text{CO}_3)$) ve magnezit (MgCO_3) diğer karbonatlı minerallerdir. Magnezit genellikle kireçtaşı ve dolomitte bir arada bulunmaktadır. Fakat miktar olarak az olsa da bütünü içinde

bulunur. Benzer özellikler göstermesinden dolayı, karbonatlı mineralleri başka bir karbonatlı mineralden ayırt etmek kolay ve mümkün olmayabilir. Mineralin özgül ağırlığı, rengi, kristal formu ve fiziksel özellikleri, kayacın monomineralik olması şartı ile ifadelendirmelerde katkı sağlar. Seyreltik hidroklorik asit çözeltisi içinde farklı minerallerin çözünmelerinin hızları, bu tür minerallerin arazide tanınmasında faydalı bir metottür.

Renk, minerallerin önemli ayırt edici özelliğidir. Renk minerallerin arılığı hakkında az çok bilgi sağlamakta ancak, bunun güvenilirliğinin çok fazla olamayacağı unutulmaması gerekir. Karbonatlı kayalarda bulunan değişik miktardaki ve tipteki safsızlıklar, şayet söz konusu kayaçların faydalılık derecesini etkilemekte ise ekonomik açıdan önemlidir. Bu safsızlıkların kayadeger miktarının kayaç içerisinde gelişigüzel dağılmış halde olması ise kullanım alanlarının bazıları için problem oluşturabilmektedir. Kil, karbonatlı kayaçlar içerisinde bulunan ve en çok bilinen safsızlıktır.

Kil mineralleri esasen Kaolinit, İllit, Klorit, Smektit ya da bunların karışımıyla oluşur ve kayaç içerisinde katmanlı halde bulunabilir. Kilin ana moleküler yapısı silika tetrahedrali ve alüminyum veya magnezyum oktahedrali şeklindedir. Diğer elementler ise yapı içerisinde dağınık halde bulunur. Bu nedenle de kil mineralinin yapısını kimyasal analiz yoluyla anlamak muhtemel değildir.

Klastik yapıli kireçtaşları özellikle kayadeger oranda kuvars, silt ve kum içerebilir. Bu tanelerin çevresi karbonat ile kaplanmasıyla oolitik bir yapı gösterebilirler. Çok ince taneli gelişigüzel serpilmiş olan organik maddeler ise dolomit ve kireçtaşlarının en çok bilinen yapısal elemanları arasındadır. Ekonomik önemi olan çoğu karbonatlı kayaçlar, bir kısım ya da büsbütün biyolojik olarak deniz suyundan veya sığ deniz ortamında oluşmuştur. İçerisinde fosil ihtiva eden bir kireçtaşı net olarak oluşumunun biyolojik bir kaynaktan olduğunu ispat eder. Fakat herhangi bir belirleyici öge bulunmuyorsa ve ince taneli bir yapıda ise bunun küçük organizmalardan oluştuğu anlaşılır. Deniz suyundaki yüksek tuzluluktaki sular tarafından kalsiyum karbonatlı (CaCO_3) sedimanların veya kayaçların alterasyonu ile oluşur.

Dolomit ve kireçtaşının endüstriyel kullanımında benzerlik olsa dahi belli kullanım alanları için belli ve özel kimyasal özelliklerinin olması gereklidir. Bu özel gereksinimler mineralojik yapılarından ziyade kimyasal yapılarına dayanır. CaCO_3 (veya CaO), MgCO_3 (veya MgO) veya her iki oranın da belirli bir degerde olması safsızlıkların önemsenmediği degerde olması kimyasal özellikleridir. Pratik kimyasal sınıflamaya örnek verilirse en yüksek kaliteli kireçtaşı % 97,5' ten daha fazla CaCO_3 içeren kireçtaşları, % 95' den fazla CaCO_3 içerenler yüksek kaliteli kireçtaşları, $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ oranının % 95' den fazla olması yüksek saflıktaki

karbonatlı kayaç için gereklidir. Dolomit sınıflandırılmasında kireçtaşlarında yapıldığı gibi bir sınıflandırma yapmak olası değildir. Yataklanma sırasında eğer dokusu korunmuş ise dokusal bir sınıflama yapmak muhtemel olmaktadır. Fakat çoğu zaman, esas doku kaybolmakta ve bunun yerine doku izleri yer almaktadır. Birincil kaynaklı dolomitler için kristal büyüklüklerine göre sınıflandırma yapılmaktadır. Fiziksel ve kimyasal yapılarına göre endüstride pekçok bölümde kullanılmaktadır. Cam ve soda sanayisinde, refrakter malzemelerin imalatı, kalsinasyondan sonra deniz suyundan MgO oluşumu ve çelik imalatında istenmeyen safsızlıkların cürufa geçişini sağlamak amacıyla flux olarak kullanımı, kullanım alanlarından en önemlileridir. Bu nedenle, cam ve soda, refrakter ve demir-çelik endüstrileri dolomitin en çok tüketildiği endüstrilerdir (Kurt, 2010).



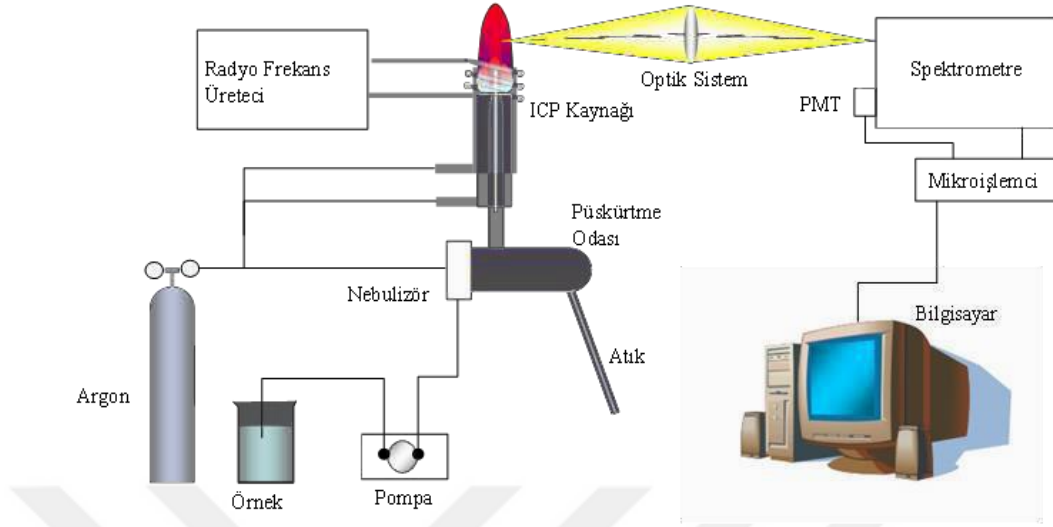
3. ELEMENTLERİN ANALİZİNDE KULLANILAN CİHAZLAR VE ÇALIŞMA PRENSİPLERİ

3.1. İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi (Icp-Oes)

ICP-OES; çok sayıda elementin (özellikle metallerin) aynı esnada nicel (kantitatif) tayininde ve düşük derişim seviyelerinin tayininde kullanılan hassas ve başarılı bir analitik metottur (Arda, 2000; Çevik).

İndüktif eşleşmiş plazma spektroskopisinin temel prensibi yüksek derişimde katyon ve buna yaklaşık olarak eşdeğer derişimde elektron içeren plazmada (elektriksel olarak iletken olan bir gaz ortamı), atomlar ve iyonların uyarılması ile yaydıkları ışının uygun bir dedektörle ölçülerek çözeltideki elementlerin miktarının belirlenmesi esasına dayanır (Kacar ve İnal 2008; Çevik).

ICP kaynağı, inert olan argon gazından (genellikle argon gazı kullanılır) yüksek enerjili ve yüksek frekanslı iyonlaşmış bir plazmayı oluşturur. Çalışılan numunenin aerosolü plazmanın merkezine püskürtüldüğünde 10 000 K sıcaklıktaki plazma, numunedeki maddelerin ayrışması, atomlaşması ve uyarılması işlemlerinin gerçekleşmesini sağlar. Uyarılan atomlar ise temel hallerine dönüşleri sırasında karakteristik frekansta ışık yayar. Yayılan ışık bir emisyon spektrometresiyle ölçülürken spektrometre orjinal frekansları farklı dalga boylarına ayırma ve kantitatif sonuç alabilmeyi sağlamaktadır. Numune içerisindeki elementlerin derişimi ile yayılan ışığın şiddeti, doğru orantılı olarak değişir (Arda, 2000; Çevik).



Şekil 3.1. İndüktif eşleşmiş plazma emisyon spektroskopisi (ICP-OES) cihazının temel bileşenlerinin şematik gösterimi (Yener, 2011).



Şekil 3.2. ICP-OES cihazı.

ICP-OES Cihazının Temel Özellikleri:

- Analiz yüksek sıcaklıkta (6 000-10 000 K) meydana gelir.
- Elektron yoğunluğu (birkaç iyonlaşma girişi) yüksektir.

- Kimyasal olarak inert bir ortamda serbest atomlar meydana gelir.
- Alt seviyelerde moleküler türler yok denilecek kadar azdır.
- Optik olarak incedir.
- Elektrod yok.
- Patlayıcı gaz bulunmaz (Demir, 2015).

ICP-OES yönteminin bazı avantajları;

- Doğrusal çalışma aralığının geniş olması
- Düşük derişimlerde çalışılma olanağı
- Kimyasal girişimin yok denilecek kadar az olması
- Elementler arasında en az etki bulunması (Çağran, 2007).
- Analiz sonuçlarının kesinliği, doğruluğu ve duyarlılığının yüksek olması (Kacar ve İnal, 2008).
- Elde edilebilen yüksek sıcaklık nedeniyle çok kararlı bileşiklerin plazma sıcaklığında atomlarına ayrışması
- Plazmadaki yüksek elektron yoğunluğu nedeniyle analit atomlarının iyonlaşması büyük ölçüde engellenir.

3.1.1. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP)

Plazma, içerisinde iyonlaşmış atomların oluşturduğu katyon ve anyon içeren elektriksel olarak iletken olan bir gazdır (Argon plazma Ar^+ ve e^- içermekte). Kolay iyonlaştırılabilmesi ve inert olması nedeniyle ICP tekniğindeki plazma argon gazı ile oluşturulur. Yüksek enerjili gaz olan plazma, bileşiklerin ya da moleküllerin uyarılmış atom veya iyonlara dönüşmesini sağlar. Elektromanyetik olarak argon gazının indüksiyon sınırlarında bir radyo frekans (RF) jeneratörü ile etkileştirilmesiyle plazma meydana gelir. Bu olay, yüksek sıcaklıktaki plazmanın gelen gazı iyonlaştırması ve işlemin sürekliliğiyle olur (Skoog, 2002; Gündüz, 2003; Yener, 2011).

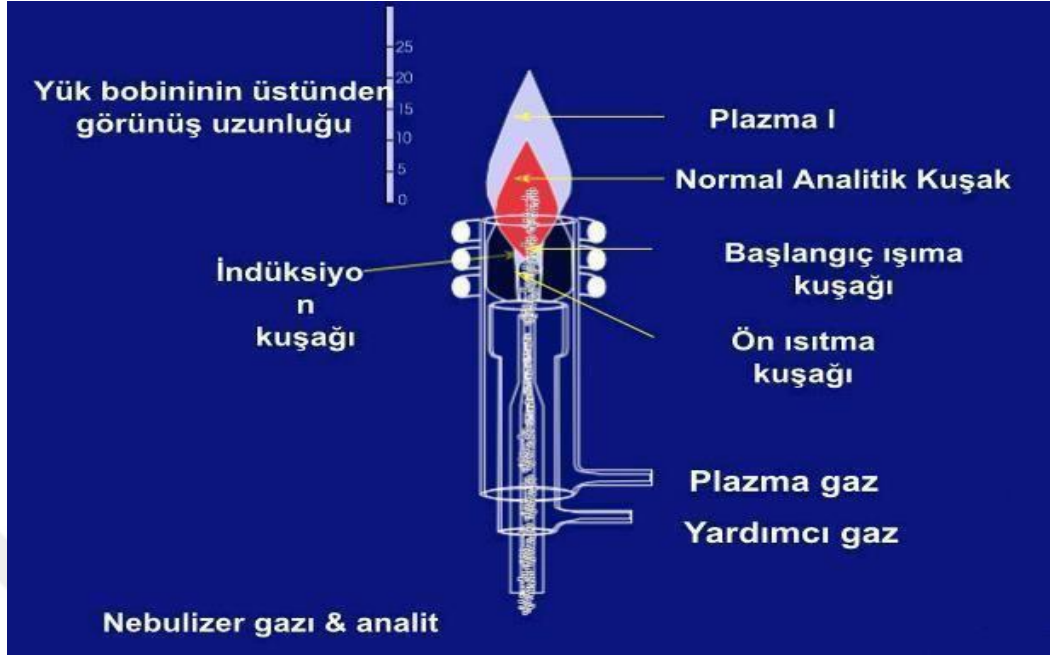
Plazma oluşumu

Birçok değişik yöntemle plazma oluşturmak mümkün olmakla birlikte; bu yöntemde plazma, elektromanyetik olarak argon gazının, indüksiyon sınırlarında bir radyo frekans (RF)

jeneratörü ile etkileştirilmesiyle oluşur. İndüktif eşleşmiş plazma (ICP) kaynağı iç içe geçmiş üç kuartz borudan (torch) yapılmıştır, en geniş boru 2,5 cm çaptadır. Bu borular arasından dakikada 15 ml argon gazı geçer. Bu borunun üst kısmında radyo indüksiyon bobini bulunur. Radyo indüksiyon jeneratörünün gücü 27 veya 40MHz' dir. İkinci bir kuartz silindirin içinden ise plazmayı oluşturacak argon gazı geçer. Dış silindirin uç kısmına farklı sayıda indüksiyon sarımı sarılır ve bu sarımlar bir radyo frekans (RF) jeneratörüne bağlanır. Tesla bobininden akan argonun iyonlaşması kıvılcım ile başlatılır. Ar gazı akımında ilk elektronların oluşumu bir elektron kaynağı (Tesla bobini) ile başlar. İndüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan sarımları ile oluşan iyon ve elektronlar etkileşir, yeniden Ar^+ ve elektronlar oluşur. Oluşan Ar^+ ile daha fazla sayıda elektron oluşması sağlanır. Bu işlem sonucunda iyonlar ve elektronlar aynı yöne doğru akarlar. Ortamdaki Ar^+ iyonu ve elektron sayısının artması sonucu oluşan plazmanın akmaya karşı gösterdiği direnç ile ortamın sıcaklığı 6 000-10 000 K arasında değişen bir sıcaklığa ulaşır. 10000 K sıcaklığına ulaşılan hücrede, iç çeperlerin soğutulmasını sağlamak için, argon gaz akışı türbilanslı olarak geçirilir. Ar gaz akışı plazmanın merkezi ve sabit çalışmasını sağlar. Yüksek sıcaklığın olması ve örneğin uzun süreli etkileşmesi, örnek çözücüsünü tamamen buharlaştırır ve analitin tamamen serbest atomlara dönüşmesini sağlayarak serbest atomlar uyarılır. Kimyasal olarak inert bir çevrede bu işlem gerçekleşir. Plazmanın çıplak gözle görünümü Şekil 4' deki gibidir (Skoog, 2002; Gündüz, 2003; Çağran, 2007; Yumuşakbaş, 2013).

Uyarılmayı sağlayacak olan uygun bir kaynağın özellikleri:

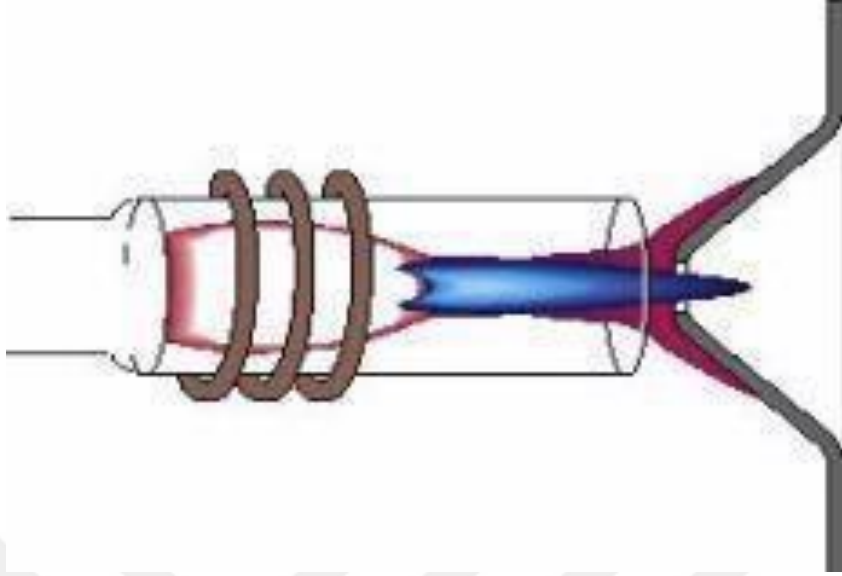
- Tayini yapılacak olan elementlerin tamamının hatlarını uyarabilmeli
- Numuneler arası geçişlerde tekrarlanabilir uyarılma koşullarını sağlayabilmeli
- İstenilen analiz sınırına erişebilmek için yeterli hat duyarlılığını sağlamalı
- Spektral zemin değeri düşük olmalı
- Örneği yeniden buharlaştırabilmeli, atomlaşmayı yeterince sağlamalıdır (Çağran, 2007).



Şekil 3.3. Plazma oluşumu ve gösterimi (Terra Analiz eğitim notları).



Şekil 3.4. ICP-OES cihazında plazmanın görünümü (Terra analiz eğitim notları).

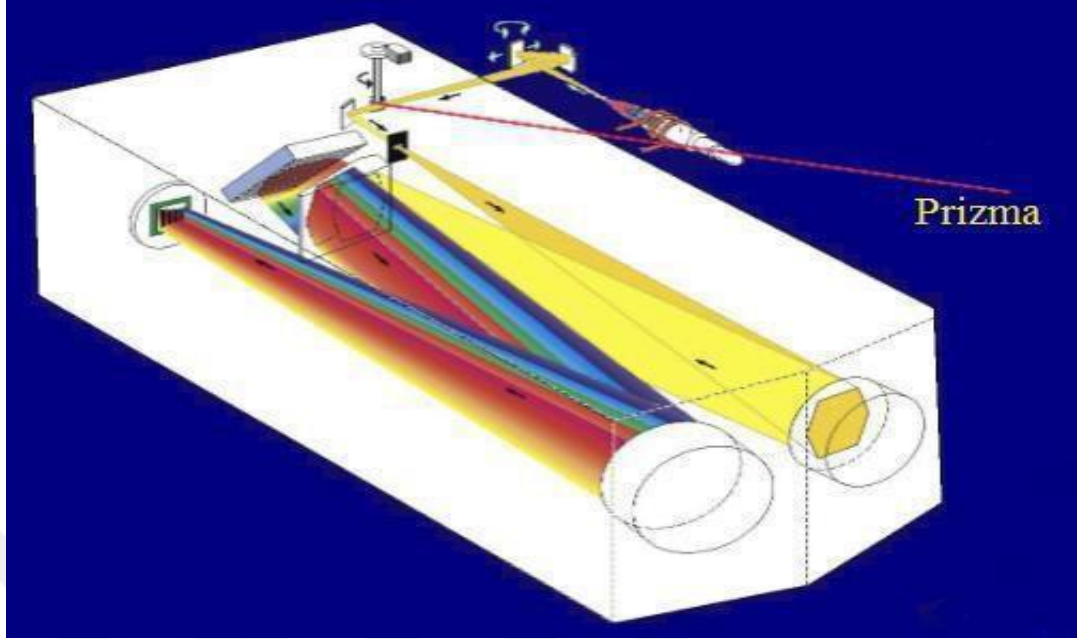


Şekil 3.5. ICP-OES cihazında plazmanın görünümü (Terra analiz eğitim notları).

3.1.2. Optik kısım

Spektrometre; numunedeki türlerin dalga boylarını ve plazmanın zemin değer emisyonu ile analitin emisyon hatlarından kaynaklanan ışığı ayırır. Bir spektrometrenin hassasiyetinin iyi olması için optik ağ, ince bir yarık ve bir görüntüleme sistemi içermelidir. Birbirine çok yakın olan hatların üst üste çakışmalarını engelleyebilmek için ayırma gücünün iyi düzeyde olması gerekir (Çağran, 2007).

ICP' de kullanılabilen iki ana spektrometre bulunur. Bunlar monokromatör ve polikromatörlerdir. Monokromatör yalnızca bir adet ikincil yarığa sahip olduğundan dolayı belli bir zaman aralığında yalnızca tek dalga boyu ölçümü yapılabilmektedir. Monokromatörün kullanılmasında birden çok element tayininin mütevaliyen yapılabilmesi mümkündür. Polikromatörde ise seçilmiş her bir analiz hattı için sabitlenen ikincil bir yarık bulunur. Her bir yarığın kendisine ait foto çoğaltıcı tüpü varsa, bir örnekteki elementlerin hepsi aynı zamanda belirlenebilir. Polikromatörün görünümü şekil 6' daki gibidir (Daşdemir, 2008; Keleşoğlu, 2011; Daş, 2013).



Şekil 3.6. ICP cihazındaki polikromatör (Terra analiz eğitim notları).

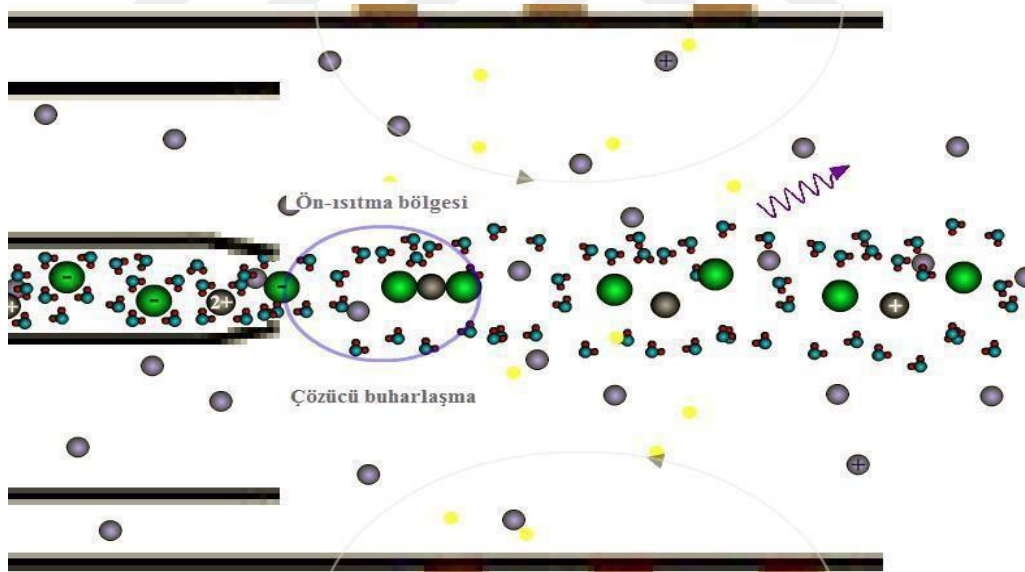
3.1.3. ICP ile işlem

Sisleştirme sonucu meydana gelen örnek sulu bir aerosol şeklinde plazma içine geldiğinde plazmada yukarıya doğru devinim eder. Burada pekçok olay olur. Bu olaylardan Şekil 3.7' de özeti verilmiş olup ve aşağıda detaylı olarak anlatılmıştır.

- Aerosol damlacıklarındaki çözücü buharlaşıp katı bir tuz oluşur.
- Bu parçacıklar buharlaşarak gaz fazında çeşitli moleküllerin oluşumu sağlar.
- Yeterli enerji ile moleküler türler iyonlaşarak atom ya da iyonları oluşturur.
- Atomların ve iyonların kararlı molekül türlerinin oluşması için başka serbest atomlarla birlikte bulunabilir (Çağran, 2007).



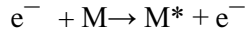
Şekil 3.7. Uyarılma ve atomlaşmanın şematik gösterimi.



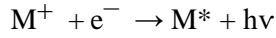
Şekil 3.8. ICP' de örnek giriş animasyonu ve sonraki reaksiyonlar (Akdemir, 2014).

Enerjinin korunumu yasasına göre bir atomun ışımaya yapabilmesi için plazma gibi yüksek enerjiye sahip bir dış kaynaktan yayılmakta olan yüksek enerjiyi absorplaması gerekir. Böylece atomlara temin edilecek olan çok daha fazla enerjiyle elektronlar uyarılmış hale geçer. Numunenin temel uyarılma işlemi:

- Elektron(e^-) ile çarpma sonucu uyarılma

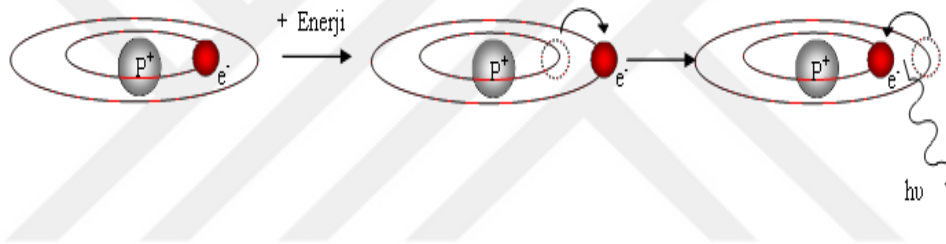


- İyon ile e^- etkileşimi sonucu uyarılma



olarak ifade edilmektedir.

Analiz maddesinin hat emisyonu, uyarılmış atomun ya da iyonun, daha düşük enerji seviyeli doğal hale dönerken yaydığı ışık ile oluşmaktadır (Çağran, 2007).



Şekil 3.9. Uyarılmış bir atom veya iyonun ışın yayması (Arda, 2000; Çevik).

3.1.4. Numune girişi

ICP-OES cihazı; sıvı, gaz ve katı örneklerin cihaza girişi için gereken değişik aletlerle kullanılabilir. ICP-OES için mevcut örnek girişi yöntemleri şekil de gösterilmektedir (Çağran, 2007).



Şekil 3.10. Numune girişi şeması.

Sıvı numune girişi

Sıvı analitin kullanılmasında genellikle sisleştirme metodu kullanılmaktadır. Bu metotta sıvının girişi, uyarılma kaynağına aerosol halinde gönderilmesiyle olur. Sisleştirme teknikleri kolay, güvenilir ve pahalı değildir. Yavaş olması, girişimlerin oluşması ve % 99,5' e kadar örneğin atık olması dezavantajlarıdır (Çağran, 2007).

Gaz numunelerinin girişi

Gaz numuneleri herhangi bir işlem ile muamele edilmeden doğrudan ICP' ye gönderilebilirler.

Katı numune girişi

Katı numune girişi, sıvılar için yapılmış olan araştırmalar kadar geniş kapsamlı araştırılmamış. Kalibrasyon, numune ortamı ve analitik performans göz önünde bulundurulunca bazı yöntemlerin zorluğu olabilmektedir. Buna karşın, katı numune girişi için doğrudan giriş, ark ya da kıvılcım kaynaklı aletler, elektrotermal buharlaştırma ve lazer aşındırma işlemleri başarılı bir şekilde uygulanmaktadır (Çağran, 2007).

Doğrudan numune girişi

Numunenin bir sonda üzerinden ICP' ye direkt gönderildiği, yüksek hassasiyet sağlanan bir metottur. Analitin süratle ısıtılması, ICP içerisinde analit türlerinin buharlaşması ile sonuçlanmaktadır. Katı madde toz haline dönüştürülür ya da parçalar haline getirildikten sonra bir sonda içerisinde yerleştirilir. Sondalar, grafit, tantal veya tungsten gibi maddelerden yapılmaktadır. Dataların toplanması zamana bağlı şiddetler şeklinde olur (Çağran, 2007).

3.1.5. Girişimler

Var olan analitik yöntemlerin hiçbirinde girişim hiç yoktur diye belirtilemez. Belirli bir tayin için seçilen cihaz, o analize ait şartları sağlamalıdır. ICP-OES yöntemine ait bazı ana girişimlerden aşağıda bahsedilmiştir (Çağran, 2007).

Ortam girişimi

Örnek giriş sisteminin etkinliği, yüzey gerilimi, viskozite ve numunedeki çözünmüş katı madde miktarına bağlı olarak değişir. Örnek ve standart çözeltiler arasındaki bu farklılıklar sisleştirici alım hızı ve plazmaya transfer olan maddenin etkinliğinde farklılıklar oluşturabilir. Bu etkenler analiz sonuçlarında sapmalar oluşturur. Örnek içerisinde bulunan toplam çözünmüş

katı madde miktarı en çok % 0,5 civarında olursa, ICP analizlerinde en iyi sonuçlar sağlanmış olur. Katı madde içeriği % 0,5' i aşan düzeylerde ise sisleştircide tıkanmaların oluşmasına neden olur ve bu da düzenli temizlik yapılmasını gerektirir. Ortam benzetilmesi veya iç standart veya standart ilave etme yöntemlerinin kullanılması ile ortam girişimleri, yok edilebilir (Çağran, 2007).

Kimyasal ve fiziksel girişimler

Ar plazmanın sahip olduğu yüksek sıcaklık nedeniyle (10 000 K) ICP' deki kimyasal girişimler engellenebilir. Bu sıcaklık pekçok kimyasal bağın parçalanması ve bileşiklerin atomlara ayrışmasını sağlayacak yeterli sıcaklıktır. Plazmada oksijen bulunmamaktadır. Fiziksel girişimler; örnek harcanması, örnek taşınma hızındaki değişimler ve damlacık oluşumu işlemiyle oluşmaktadır. Tüketim hızı çok düşük olduğundan, bu işlemlerin ICP üzerinde belirli bir etkileri bulunmamaktadır. ICP' de örnek akışının hızı peristaltik pompa ile denetlenmektedir. Böylece fiziksel girişimler asgari düzeye düşürülür ve örnek alımının hızı örneğin viskozitesinden bağımsızlaşır (Çağran, 2007).

İyonlaşma girişimleri

İyonlaşma girişimleri, örnek içerisinde analitten başka türlerin elektron alışverişinden ve bu yolla analiz edilecek türlerin atom ya da iyon derişimlerinin değişmesinden oluşur. İyonlaşmış Ar gazının sahip olduğu zengin elektron tabiatı, ortamın sıcaklığının yüksek olması iyonlaştırma etkisini tamponlar ve ICP' de oluşan iyonlaşma oranı durağan kalır (Çağran, 2007).

Spektral ve zemin değer girişimleri

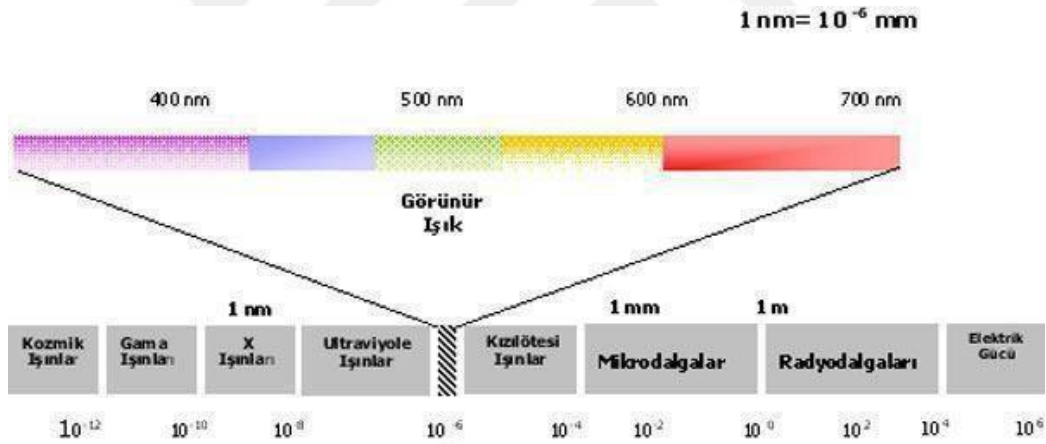
Zemin değer girişimleri, uyarma kaynağının analitin dalga boyunda ışık yayması ile oluşurken, spektral girişimler ise bir örnekteki herhangi bir elementin analitin dalga boyuna yakın düzeyde emisyon hattına sahip olduğu durumlarda oluşmaktadır. Işığın dağılması, kısmen üst üste binme, hat genişlemesi ya da doğrudan üst üste binme şeklinde üç tip spektral girişim vardır. Girişimler; ortamdaki, çözücülerden, hava ve başka gazların neden olduğu istenmeyen emisyonlardan meydana gelebilir. Doğru dalga boyunun seçimi, zemin değer düzeltilmesi ve girişim yapan elementlerin uzaklaştırılması ile spektral girişimler, asgari düzeye indirilebilir (Çağran, 2007).

3.2. Mikrodalga Enerjisi İle Örnek Çözünürleştirme Yöntemi

3.2.1. Mikrodalga enerjinin tanımı ve oluşumu

Elektromanyetik ışımaya uzayda çok büyük bir hızla hareket eden bir enerji türüdür. Mikrodalga da elektromanyetik ışımının bir çeşididir. Elektromanyetik ışımının girişim ve kırınım gibi davranışlarını tanımlamak için dalga özelliğinden faydalanılır. Bir metal yüzeyinden ışımaya ile elektron koparılması ve ışımaya enerjisinin bir madde tarafından soğurulması, yayılması olaylarını açıklamak için ise ışımının tanecik özelliğini göz önüne alınmalıdır. Bu bilgiler doğrultusunda elektromanyetik ışımaya bir enerji taşıyan ve foton adı verilen taneciklerdir (Yıldız ve Genç, 1993).

Ortamın kırılma indisi, elektromanyetik ışımının herhangi bir ortamdaki yayılma hızını etkiler. Elektromanyetik spektrum, çok geniş bir dalga boyu ve enerji aralığını kapsar, şekilde elektromanyetik spektrum bölgeleri logaritmik ölçek kullanılarak belirtilmiştir.



Şekil 3.11. Elektromanyetik spektrum bölgeleri.

Dalga boyu 10^{-3} - 10^{-4} cm aralığında bulunan mikrodalga ve radyo dalgaları her zaman atom veya molekül düzeyinde bir enerji salınması sonucu oluşmazlar. Mikrodalgalar; bir iletken üzerinde şiddeti ve yönü zamana bağlı olarak değişen bir elektrik-manyetik alanının periyodik olarak bir değişime uğraması sonucunda oluşur. Bu esnada, periyodik bir kuvvet etkisinde kalan sıvı ve gaz ortamlardaki moleküller, alan değişimlerine ve ortamın yapısına bağlı olarak belirli yönelme hareketleri yapar. Moleküllerin alan içindeki yönelmeleri ortamında dielektrik sabiti (ϵ) ve kırılma indisine (n), bağlıdır. Moleküler dönme, moleküler titreşim, elektron spini gibi geçişlere sahip, dalga boyları 1mm ile 1m arasındaki elektromanyetik dalgalara “mikrodalgalar” denir.

Mikrodalgaların özellikleri;

- Bu enerji türü, elektromanyetik spektrumun üyesidir.
- Elektromanyetik spektrumda 300-300 000 MHz arasındaki bölgeyi oluştururlar ve iyonlaşmaya neden olmayan ışınların bir parçasıdır.
- Mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultraviyole ışınlarının arasında kalan ve dalga boyları milimetre olan elektromanyetik dalgalardır.
- Mikrodalgalar enine düzlem dalgalardır.
- Mikrodalgalarla ortama enerji salınır.
- Maddesel ortamlarda mikrodalgaların yayılma hızı, dalganın frekansına bağlı olarak değişir (Yıldız ve Genç, 1993; Kılıç vd., 1998).

3.2.2. Mikrodalga enerjinin elde edilmesi

Elektromanyetik teori yönünden maddeler iletken ve yalıtkan maddeler olmak üzere ikiye ayrılırlar. Bir iletken, yüksek frekanslı bir alan içerisine sokulduğunda bir yüzey akımı oluşur ve bu akım iletkenin içine nüfuz etmez. Bir dielektrik madde (yalıtkan), elektriksel alan içerisine konulduğunda yük hareketi olmamasına rağmen, dielektrik içindeki atomların elektron bulutu az da olsa bir yer değiştirmeye maruz kalır. Böylece her atom kendi başına elektrik dipolüne benzer ve bu duruma dielektrik polarize olmuştur denir. Bir elektriksel dipol, aralarında bir uzaklığı bulunan pozitif noktasal yük (çekirdek) ve negatif noktasal yüklerden (elektron) oluşmuştur. Dielektrik içinde alanın zamanla değişmesi ile madde içinde oluşan elektrik alanı da değişir ve oluşan dipoller de salınım yaparlar. Enerjinin korunumu yasasına göre oluşan bu salınımların devam etmesi için elektronlar elektromanyetik dalgadan enerji alır. Ortamda ısıya dönüşen bu enerjiye “Mikrodalga enerjisi” denir. Elektromanyetik alan uygulandığında iyonların elektroforetik güçleri sonucu oluşan iletme (iyonik iletme) ve dipol dönme ile mikrodalganın molekülleri doğrudan etkilemesine dayanır. İyonların bu akışı çözeltinin direnciyle ve sürtünmesiyle sonuçlanır. Bu zorlama ile moleküllerin hareketleri ısınmaya sebep olur ve ısı açığa çıkar. Isıya dönüşen bu enerji, maddenin dielektrik sabiti, sapma açısı, frekansa ve elektrik alanının büyüklüğünden etkilenir. Çözücünün mikrodalga enerjii absorplama yeteneği ve onu enerji formunda diğer moleküllere aktarması dağılma faktörüne bağlıdır (Yumuşakbaş, 2013).

3.2.3. Mikrodalga çözünürleştirme sistemi ve klasik çözünürleştirme yöntemleriyle karşılaştırılması

Mikrodalga tekniği ile örnek çözünürleştirme, analitik kimyada ilk defa 1975 yılında Abu Sarma ve arkadaşları tarafından biyolojik örneklerin asitlerle hızlı bir şekilde parçalanması için kullanılmış. Diğer parçalama tekniklerine göre daha kontrollü, etkili, hızlı ve pratik olduğundan dolayı günümüzde daha çok tercih edilmektedir. Bu tekniğin en önemli parçası olan mikrodalgalar, kızıl ötesi ışınlarıyla ultraviyole dalgaları arasında kalan bölgede bulunur (Erdoğan, 2002).

Mikrodalga yardımıyla parçalamanın amaçları; örneklerde tam çözünürleştirmeyi sağlamak ve berrak bir çözelti elde etmek, girişimleri önlemek amacıyla matriksi tamamen gidermek, çözünürleştirme sırasında her türlü analit kaybını önlemek, bozucu etki yapan iyonları önleme yani daha düşük reaktif hacmi ile çalışmaktır. Mikrodalga parçalama işlemi sırasında uygulanan güç, parçalama sıcaklığı, ortamda parçalamayla oluşan basınç, zaman ve parçalama reaktifinin kimyasal gücü parametreler mutlaka kontrol edilmesi gerekir. Mikrodalga parçalama işlemi açık ve kapalı kaplarda olmak üzere iki farklı şekilde uygulanabilmektedir. Açık sistemlerde asit/asit karışımı ile örnek birlikte bir tüp içerisine alınır ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak şartıyla çözünürleştirme gerçekleştirilir. Kapalı sistemde ise asit/asit karışımı ile örnek yüksek basınç altında teflon tüp içerisinde etkileştirilir ve mikrodalga enerjisi gönderilerek ısıtma yapmak şartıyla çözünürleştirme yapılır. Bu teknikte, yaklaşık 0,500 gram kuru ağırlıktaki örnekler, kademeli sıcaklık ve basınç değerleri uygulanarak çeşitli asit veya asit karışımları ile kapalı bir sistemde etkileştirilerek çözünürleştirme yapılır.

Mikrodalga parçalama tekniğinin sahip olduğu avantajları;

- Yüksek sıcaklıklara olanak sağlaması
- Uçucu bileşenlerin kaybının önlenmesi
- Minimum enerji ve kimyasal sarfiyatı
- Hızlı ve kolay uygulanır
- Çevresel kirlilik oluşturmaması
- Teflon çözünürleştirme kaplarının mikrodalga enerjisini absorbe etmemesinden dolayı enerji kaybının minimum olması gibi avantajlara sahiptir.

Ayrıca mikrodalga tekniğinde karşılaşılan bazı problemler;

- Sıcaklık ve basıncın daima kontrol edilmesi
- Basınç düşürme mekanizmasının gerekliliği
- Mikrodalga enerjisini absorbe edecek kapların kullanılması sonucu enerji kaybının oluşması
- Kullanılan örnek miktarının sınırlı olması (Burgera, M. ve Burgera, J., 1998).



4. DENEYSEL KISIM

4.1. Numuneler ve Numunelerin Hazırlanması

Eti Gümüş Tesislerindeki liç ünitesinden ve atık barajı ünitesinden alınan numuneler (dolomit, altere, killi altere, harman cevheri, padok, silisyatıf) uzmanlar yardımıyla temin edilmiştir. Numuneler tesisin öğütme ve tikner ünitesinden % 80'i -70 mikrona öğütülmüş olarak alınmış, cüruf numuneleri ise tesis laboratuvarlarında kırılmış ve öğütülmüş olarak temin edilmiştir.

4.2. Numunelerin Çözündürülmesi

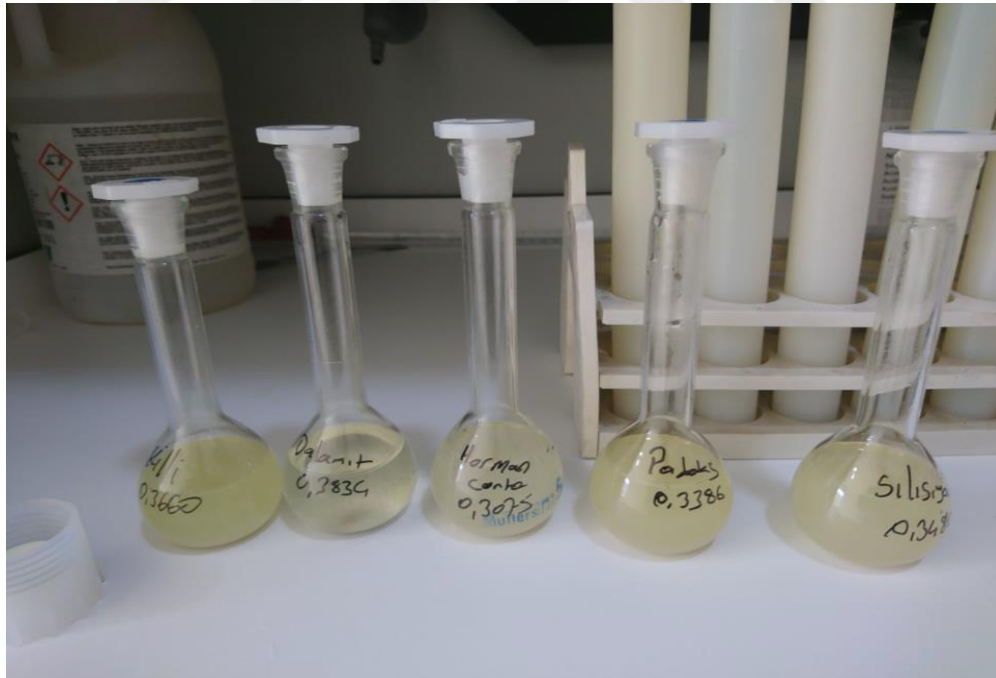
Öğütülmüş her bir cevher türünden ayrı ayrı numune alınıp 0,4 gramdan az olacak şekilde tartılarak kuru numune teflon kaplarına konuldu. Üzerine 2 mL derişik HF, 5mL (% 37'lik) HCl, 5 mL (% 60'lık) HNO₃, 3 mL derişik HClO₄ asit ilave edildi. Duman çıkışı bitene kadar beklendikten sonra teflon tüplerin kapakları kapatılıp ve mikrodalgaya yerleştirildi. Mikrodalgaya program yapıldı. Numuneler mikrodalgada 200 °C' ye kadar ısıtılarak numuneler mikrodalgada çözündürüldü. Hacim 2 mL kalıncaya kadar buharlaştırılmaya devam edildi. İşlem süresi maksimum 30 dakikadır. 5 dakika soğuması için beklenildi. Daha sonra kaplar dışarı alınıp daha da soğuması için beklenildi. Teflon tüplerin koruyucu kahverengi ceketleri çıkarıldı. Kapaklar açılarak numuneler % 1'lik HNO₃ + % 1'lik HCl içeren asitli suyla yıkandı. 50 mL'lik balonjölere konuldu. Numuneler ultra deiyonize su ile 50 mL'ye tamamlandı. Numunelerdeki bazı element konsantrasyonları ICP-OES Varian cihazı ile ölçüldü.

Mikrodalga ile çalışmanın avantajı hızlı olması, az miktarda numune ile çalışılmasını sağlar. Kapalı kaplarda olmasının avantajı ise kapalı kaplar kullanıldığı için bozunma ürünü gazlar açığa çıktıkça basınç artar dolayısıyla sıcaklık daha çok yükselir, dolayısıyla çözünürlük artar. Böylece tam çözünme sağlanır. Bazı elementlerin uçuculuktan ya da buharlaşmadan dolayı kaybı minimuma düşürülmüş olur.

Mikrodalga yardımıyla parçalamanın amaçları; örneklerde tam çözünürleştirmeyi sağlamak ve saydam bir çözelti elde etmek, girişimleri engellemek amacıyla matriksi tamamen gidermek, çözünürleştirme esnasında her türlü analit kaybını önlemek, bozucu etki yapan iyonları önleme yani daha düşük reaktif hacmi ile çalışmaktır.



Şekil 4.1. Denejde kullanılan numuneler ve element tayini için hazırlanan çözeltileri.



Şekil 4.2. Denejde kullanılan numuneler ve element tayini için hazırlanan çözeltileri.



Şekil 4.3. Deneyde kullanılan numuneler ve element tayini için hazırlanan çözeltileri.

4.3. Icp-Oes ile Element Tayini

4.3.1. Nitel tayin

ICP-OES ile yapılan numunelerde bulunan elementler, verdikleri emisyon piklerinin dalga boylarının, elementlerin emisyon dalga boylarıyla karşılaştırılmasıyla belirlenir. ICP-OES cihazı ile tayin edilebilen elementler nitel analizde taranmış ve elementlerin emisyon yaptıkları 2 farklı dalga boyu referans alınarak aranmış ve ICP-OES ile bulunmuştur.

4.3.2. Nicel tayin

Numunede emisyon piki veren elementlere ait en uygun dalga boyları seçilerek o dalga boyunda nicel analiz yapılmıştır. Dalga boyunun seçiminde aynı elemente ait emisyonların gözlenebilme sınırı düşük olanı, sinyal/gürültü oranı veya pik şiddeti yüksek olanı tercih edilmiştir.

4.4. Deneyde Kullanılan Cihazlar

4.4.1. Mikrodalga fırın

Numunelerin çözünürleştirilmesinde, Cem MarsX model mikrodalga cihazı ve teflon numune kapları kullanılmıştır.



Şekil 4.4. Numuneleri yakmak için deneyde kullanılan mikrodalga cihazı.



Şekil 4.5. Mikrodalga cihazındaki teflon numune kapları.

4.4.2. ICP-OES cihazı

İndüktif eşleşmiş plazma optik emisyon cihazı metallerin tespiti için kullanılan analitik bir tekniktir. Bu cihaz plazma kullanılarak uyarılmış atom ve iyonlar üretir. Her elementin dalgaboyu özelliği farklı elektromanyetik radyasyon yaydıklarından emisyon şiddetleri de farklı olacaktır. Emisyonun şiddeti numune içindeki elementin konsantrasyonuna işaret eder.

Çizelge 4.1. Element konsantrasyonlarını belirlemek için kullanılan ICP-OES (Varian 710-ES) cihazı ile çalışma koşulları

<u>Özellik</u>	<u>Çalışma Koşulu</u>
Plama gücü (kW)	1,1
Argon akışı (L/dk)	15,0
Soğutucu gaz akışı (L/dk)	1,5
Nebulizatör basıncı (kPa)	200
Okuma zamanı (s)	5
Kararlılık zamanı (s)	20
Numune gönderdiği zaman (s)	25
Yıkama zamanı (s)	10
Pompa hızı (rpm)	10
Tekrar	3
Hızlı pompa	2 numune arasında aktif

Numunelerdeki elementler aynı şartlarda analiz edilmiş olup cihazda herhangi bir düzeltme yapılmamıştır.

Çizelge 4.2. Deneyde kullanılan Varian Vista ICP-OES cihazında ölçülmüş dedeksiyon limitleri ve dalga boyları.

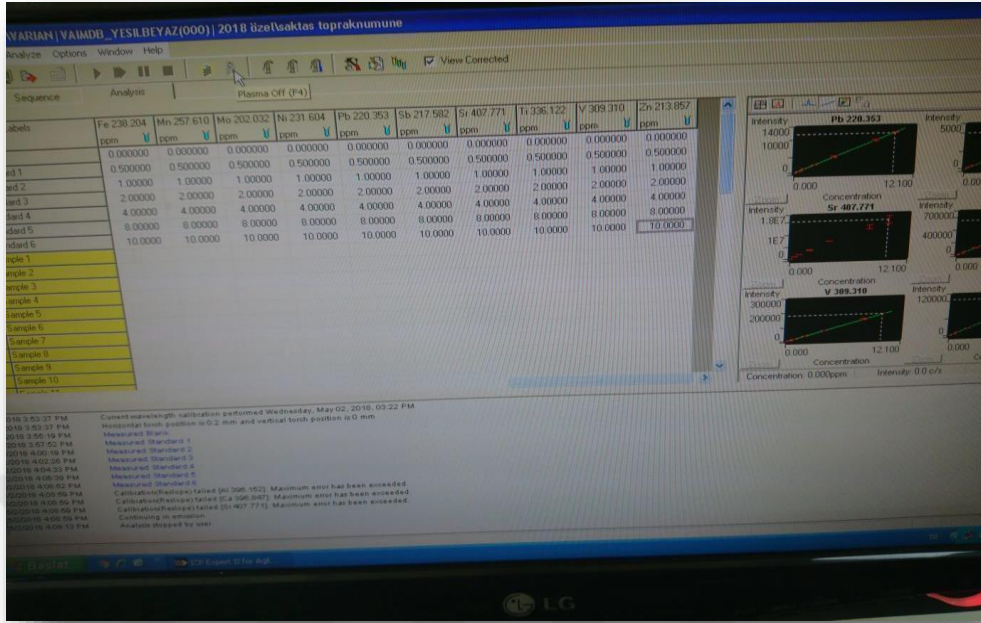
Element	Dalga Boyu (nm)	Dedeksiyon Limiti (µg/L)
Ag	328,068	0,5
Al	167,016	1,0
As	188,979	5,0
Au	267,595	1,4
B	249,773	0,07
Ba	455,403	0,04
Be	234,861	0,05
Bi	223,061	3,0
Ca	396,847	0,01
Cd	214,438	0,3
Ce	418,660	2,0
Co	238,892	0,5
Cr	267,716	0,5
Fe	259,940	0,4
K	766,490	0,5
Li	670,784	0,1
Mg	279,553	0,01
Mn	257,610	0,05
Mo	202,030	0,8
Na	589,592	0,2
Ni	231,604	1,3
P	177,432	7,0
Pb	220,353	3,0
S	181,971	9,0
Se	196,026	5,0
Si	251,611	1,7
Sr	407,771	0,01
Ti	334,941	0,13
Tl	190,790	5,0
V	292,402	0,4
W	207,911	3,0
Zn	213,856	0,3
Zr	343,823	0,3



Şekil 4.6. Element analizinde kullanılan ICP-OES cihazı (VARIAN 710-ESModel).



Şekil 4.7. Element analizinde kullanılan ICP-OES cihazı (VARIAN 710-ESModel).



Şekil 4.8. Element Analizinde kullanılan numunelerin ICP-OES ile analiz sonuçlarının okunması.

4.5. Eti Gümüş A.Ş. Cevher Ve Atık Numunelerinin ICP-OES ile Analizi

Eti Gümüş A.Ş. cevher ve atık numunelerinin element miktarlarının tayini Varian 710-ES ICP-OES cihazı kullanılarak yapılmıştır. Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, Tl, Zn, V olmak üzere toplam 21 tane element belirlenmiştir. Her bir numune için mikrodalga çözümlendirme yapılmış ve ICP- OES cihazında element içerikleri belirlenmiştir.

Çizelge 4.3. Eti Gümüş A.Ş. cevher ve atıklarına ait numunelerin ppm cinsinden ICP-OES analiz sonuçları ve sonuçlardaki sapmalar

Numune Element	Dolomit (ppm)	% RSD	Altire (ppm)	% RSD	Killi Altire (ppm)	% RSD	Harman Cevheri (ppm)	% RSD	Silisyatif (ppm)	% RSD	Padok (ppm)	% RSD
Ag	25,5 ± 0,0039	2,3	69,4 ± 0,0084	1,8	16,4 ± 0,0024	2,4	101,7 ± 0,0211	3	150,7 ± 0,0198	2	87,2± 0,0092	1,6
Al	2353,1 ± 0,0038	2,5	31170,5 ± 0,0214	1	43791,6 ± 0,0079	2,1	31835,1 ± 0,0446	2	6003,1 ± 0,0106	2,7	13733,6 ± 0,0071	0,8
As	847,1 ± 0,1237	2,2	954,9 ± 0,1049	1,6	1076,7 ± 0,002	3	2583,5 ± 0,0347	19,2	3203,3 ± 0,0209	10	11697,7 ± 0,0155	2
B	557,4 ± 0,0871	1,6	464,1± 0,0869	1,9	598,9 ± 0,002	2,2	592,7± 0,1177	2	473,2 ± 0,0547	1,2	476,2 ± 0,0919	1,9
Ba	11138,6 ± 0,0139	1,9	4142,2± 0,0021	0,8	1990,4 ± 0,0056	4,6	11920,1 ± 0,0141	1,7	3413,2 ± 0,0103	4,7	11365,5± 0,0093	1,2
Ca	12199,8 ± 0,0121	1,5	2670,6± 1,3024	7,2	1621,7 ± 0,8422	8,5	8375,8 ± 0,0066	1,1	-	-	17458,6 ± 0,0117	1
Cd	60,0537 ± 0,0083	2,1	68,5 ± 0,0091	2	19,9 ± 0,005	4,1	87,9± 0,0152	2,5	433,7 ± 0,0771	2,7	240,1 ± 0,026	1,6
Co	0,98 ± 0,0013	87,1	43,2± 0,0006	20,3	38,2 ± 0,0001	4,3	39,9± 0,0004	14	3,4 ± 0,0018	8	34,6 ± 0,0010	5,9
Cr	10,9 ± 0,0013	1,8	42,9± 0,0045	1,5	71,4 ± 0,0047	1,1	58,3 ± 0,0096	2,4	33,4± 0,0039	1,8	98,3± 0,0220	3,4
Cu	19,9± 0,0038	2,9	46,6 ± 0,0068	2,2	5,9± 0,0049	10,8	140,02 ± 0,0237	2,4	210,7 ± 0,0182	1,3	141,3± 0,0155	1,7
Fe	4370,2 ± 0,0032	1,1	28741,8 ± 0,0212	1,1	24441,7 ± 0,0283	1,9	24227,02 ± 0,0217	1,3	13749,2 ± 0,0206	2,3	26342,3 ± 0,0065	0,4
Mn	7246,4 ± 0,0121	1,5	5890,6 ± 0,0027	0,7	1748,9 ± 0,1374	1,3	4499,02 ± 0,0035	1,1	1611,6 ± 0,2974	2,9	4970,8 ± 0,1058	0,3
Mo	7,1 ± 0,0011	2,4	7,1 ± 0,0039	7,1	7,6 ± 0,0038	8,2	7,6 ± 0,0030	5,7	11,4 ± 0,0035	4,7	10,7 ± 0,0008	1,1
Ni	7,2± 0,0035	7,5	33,2± 0,00203	0,9	38,4624 ± 0,0092	3,9	45,4 ± 0,0129	4,1	28,6 ± 0,0044	2,4	38,9 ± 0,006	2,3
Pb	1405,6± 0,1758	1,9	7790,4 ± 0,0051	1	227,302 ± 0,0494	3,6	8883,6± 0,018	2,9	6976,9± 0,0035	0,8	12766,5 ± 0,0146	1,7
Sb	273,9 ± 0,0108	0,6	682,5± 0,1151	2,5	295,801 ± 0,0808	4,5	625,9± 0,0849	1,9	15942,2 ± 0,0151	1,5	7438,2± 0,0304	6,2
Sr	2,2 ± 0,0007	3,3	47,5± 0,0005	0,2	35,3037 ± 0,0016	0,8	228,3 ± 0,004	0,2	1,2 ± 0,0003	2,2	3,2 ± 0,0078	2,4
Ti	277,1± 0,0131	0,7	11,9± 0,0042	3,5	17,566 ± 0,0025	1,4	15,3 ± 0,0022	1,4	4,9 ± 0,001	2	8,3 ± 0,0008	2,4
Tl	165,9 ± 0,0253	2,3	90,8 ± 0,0485	7,9	0,857557 ± 0,0079	92,3	67,2± 0,0494	10,5	68,6 ± 0,023	5,2	144,4 ± 0,0013	1,6
V	27,4 ± 0,0045	2,5	59,9 ± 0,0077	1,9	67,1013 ± 0,0184	4,5	78,6 ± 0,0073	1,3	29,1 ± 0,0035	1,9	70,7 ± 0,0298	3,1
Zn	4661,0 ± 0,0031	1	27365,7 ± 0,0156	0,8	1413,77 ± 0,3516	4,1	13912,9 ± 0,3042	0,3	29549,6 ± 0,0405	2,1	20289,7± 0,0046	0,3

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı gümüş cevher ve cevher atıklarında bulunan değerli ve stratejik açıdan önemli elementlerin ortaya çıkarılmasıdır. Analiz yapıldıktan sonraki işlem ise bulunan değerli metalleri değerlendirme yolları olacaktır. Cevher ve atıklarında metallerin tenörü uygun bulunursa işleme yolları araştırılmalı, düşük tenörlü bulunursa elementlerin çeşitli metotlarla zenginleştirilebilme yollarıyla ilgili çalışmalar yapılmalıdır.

ICP-OES yöntemiyle yapılan Eti Gümüş A.Ş. endüstriyel üretimde kullanılan gümüş cevherinin ve atık barajının numuneleri incelemesi çalışmasından numunelerde Ag, Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sr, Ti, Tl, Zn, V elementlerini içerdiği tespit edilmiştir. Bu elementlerin konsantrasyonları farklı ve ppm cinsinden belirlenmiştir.

Bu çalışmada deneyde kullanılan cevherlerde bulunan bazı elementlerin içeriği için analiz sonuçlarına baktığımızda değerli ve halen üretimde olan gümüş metali silisifiye tuf cevherinde bulunmaktadır. Bunun nedeni ise yüzdürme (leaching) işleminin en verimli olduğu cevher silisifiye tuf cevheridir.

Elimizdeki mevcut olan cevherlerin tamamı maden firmaları için değerli cevherlerdir. Bu cevherler Türkiye'nin en önemli gümüş madeni tesislerinden olan Gümüşköy'deki Eti Gümüş A.Ş. tesislerinde kullanılan cevherlerin son yıllardaki durumunu göstermektedir.

Cevherlere baktığımızda hepsi uzun yıllar sadece gümüş madeni elde etmek için kullanılmıştır. Ancak son yıllarda gümüş tenör miktarı o kadar azalmıştır ki 250g/ton tenörlerden 60-80g/ton tenöre düşmüştür. 60g/ton tenör altı artık ekonomik değildir. Bu nedenle Gümüşköy-Eti Gümüş A.Ş. Tesislerinde 2017 yılının başlarında çinko üretim tesisi kurulmuştur.

Ancak çinko üretiminde ortaya çıkan sorun ise arsenik miktarının fazla olmasıdır. Son 1 yıldır tesisde arsenik giderme çalışmalarına başlanılmıştır. Arsenik miktarı %40-60 civarındadır ki bunun piyasada istenen değeri %1'in altında olması gerekmektedir. Çinkodaki arseniği gidermek için kostik yıkama işlemleri yapılmaktadır. Kostik yıkama işlemlerinden sonra arsenik miktarı %10'un altına kadar indirilebilmektedir.

Çinko daha çok silisifiye tuf cevherinden elde edilmektedir. Diğer cevherlerden de çinko elde edilebilmektedir. Fakat bu elde etme işlemi sırasında yüzdürme işlemi için cevherin çoğunun silisifiye tuf tipde olması gerekmektedir.

Ayrıca cevherlerde daha değerli metaller olmasına rağmen üretim için çinkonun seçilmesi hem miktar olarak yeterli hem de pazarı hazırdır. Örneğin daha değerli olan talyum

elementinin hem saflaştırılması ekonomik değildir hem de yüzdürülmesi sorundur. Yüzdürme işleminde, çinko da dahil tüm elementlerin kükürtlü bileşikleri tercih edilmektedir.

Mevcut durumda cevherlerin çoğundan elde edilen çinko, %10 ve altında arsenik içermekte bu şekilde ham çinko cevheri olarak satılırken, %1'in altında arsenik içeren cevher ise işlenebilir çinko cevheri olarak satılmaktadır. Çinko cevherlerindeki arsenik miktarı cevher yıkanmadan önce, yıkamadan sonra, paketlemeden önce ICP-OES cihazı ile kontrol edilmektedir.

Şu anda mevcut sahadaki çinko tenör miktarı yüksek olan silisifiye tuf cevheri toplam cevher miktarının %20-40 arasına denk gelmektedir. Diğer cevherlerden çinko üretimi çok ekonomik değildir sadece silisifiye tuf cevherinden elde edilmektedir.

Cevherdeki arsenik, miktarı azaltma işleminde kostik ile yıkama yapılmaktadır. Arseniğin doğaya zarar vermemesi için atık barajlarının kenarlarında depolanmaktadır. Cevher yakılarak arseniğin uzaklaştırılması daha kolay ve daha ucuz bir yöntem olmasına rağmen bu yöntemin kullanılması çevre sağlığı açısından yasaktır.

Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi Eti Gümüş A.Ş. gümüş cevheri ve atıklarında birçok element mevcuttur. Bunlardan bazıları değerli elementlerdir. Bu çalışmada kullandığımız ICP optik emisyon spektrometresinden güvenilir analiz sonuçları alınmıştır. Bu metoddan başka yöntemlerle de analiz yapılması önerilmektedir.

KAYNAKLAR DİZİNİ

Ada, H. D. (2004). Gümüş Cevherlerinde Ve Gümüş Endüstrisi Atıklarında Icp-Oes Spektrometresi İle Nadir Toprak Elementlerinin Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Akdemir, F. (2014). XRF VE ICP-OES Teknikleri İle Van Gölü'nün Su Ve Sedimentinin Eser Element Analizi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.

Arda, M. (2000). Temel Mikrobiyoloji. Genişletilmiş (2. Baskı), Medisan Yayın Serisi No 46, Ankara, Medisan Yayınevi.

Atak, S. (1990). *Flotasyon İlkeleri ve Uygulaması*, ITÜ Vakfı, İstanbul, Yayın No:34, 169 s.

Barceloux, D: G. (1999). *Copper, J. Toxicol. Clin. Toxicol.* 37: 217-237 s.

Bekman, A. R. (1944). *Anorganik Kimya Madensiler*, Cilt (I), İstanbul, Marifet Basımevi, 3-15 s.

Bradl, H. B. (2005). *Heavy metals in the environment*, Elsevier Academic Press First Edition, Netherlands.

Burdige, D. J. (1993). The biogeochemistry of manganese and iron reduction in marine sediments, *Earth-Science Review*, 35: 249-284 s.

Burger, J. (2008). Assessment and management of risk to wildlife from cadmium *Science of the Total Environment*, 389: 37-45 s.

Burgera, M. ve Burgera, J. L. (1998). Microwave assisted sample decomposition in flow analysis, *Analytical Chimica Acta*, 366: 63-80 s.

Büyükyıldız, E. (2007). Emet Borak Asit Fabrikası Atıklarından Bor'un Kazanılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Cervantes C., Campos-Garcia J., Devars S, Gutiérrez-Corona F., Loza-Tavera Torres, H., Guzmán, J. C. ve Moreno-Sánchez R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants, *FEMS Microbiol, Reiew.* 25: 335-347 s.

Chemistry of Elements, (1993). School of Chemistry, University.of Leeds, U.K, 105-957 s.

Çağran, F. (2007). ICP-OES ile Menengiç ve Ürünlerinde Metal ve Yarı Metal Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Çevik, G. ICP (Inductively Coupled Plasma), abs.mehmetakif.edu.tr, erişim zamanı 22.05.2019.

Daş, Ö. B. (2013). ICP-OES Kullanılarak Bitkilerdeki Makro Ve Mikro Elementlerin Birlikte Tayininde Çok Değişkenli Kalibrasyon Tekniklerinin Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Daşdemir, F. (2008). Şimşir Bitkisinin Hava Kirliliğine Sebep Olan Eser Element Takibinde Bioizleyici Olarak Kullanılabilirliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.

Demir, F. (2015). Farklı Özellikteki Meyve Sularının Element İçeriklerinin ICP-OES Yöntemi Kullanılarak Belirlenmesi Ve Sağlığa Olan Etkilerinin Araştırılması, Yüksek lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Dökmeci, İ. (2001). Toksikoloji, zehirlenmelerde tanı ve tedavi, (3. Baskı), İstanbul, Nobel Tıp Kitabevleri, 361 s.

DPT, (2000). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Demir Dışı Metaller Sanayii Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Altın, Gümüş ve Platin Grubu Metaller Raporu, Ankara.

DPT, (2001a). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Bakır-Pirit Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

DPT, (2001b). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu Metal Madenler Alt Komisyonu, İleri Teknoloji Hammaddeleri Çalışma Grubu Raporu, (DPT:2622-ÖİK.633), Ankara, 28 s.

DPT, (2001c). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Diğer Metal Madenler (antimuan, Tungsten, Nikel, Vanadyum, Molibden) Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

DPT, (2001d). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Kimya Sanayii Hammaddeleri Cilt II (Bor tuzları-Trona- Sodyum Sülfat- Stronsiyum) Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

DPT, (2001e). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Kurşun-Çinko-Kadmiyum Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

DPT, (2001f). Sekizinci Beş Yıllık Kalkınma Planı, Madencilik Özel İhtisas Komisyonu Raporu, Metal Madenler Alt Komisyonu, Demir Çalışma Grubu Raporu, Ankara.

Erdoğan, S. (2002). Çeşitli Bakliyat Ürünlerinde Bazı Metallerin (Cu, Mn, Zn, Fe) Spektroskopik Tekniklerle Analizleri, Yüksek Lisans Tezi, İnönü Üniversitesi, Malatya.

Eskillson, C. S. ve Bjorklund, E. (2000). Analytical Scale microwave assisted extraction, Journal of Chromatography A, 227-250 s.

<http://fenbildergi.aku.edu.tr/pdf>, Vanadyum - Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen ve Mühendislik Bilimleri, 23.01.2019.

<http://acikders.ankara.edu.tr>, Metaller Kimyası, Anorganik Kimya Anabilim Dalı, Erişim Zamanı 23.04.2019.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

Gündüz, T. (2003). *Enstrümental Analiz*, Ankara, Ankara Üniversitesi Yayınları.

Holleman, A. F. ve Wiberg, E. Çeviren: Bekman, A. R. (1954). *Anorganik Kimya*, (24. - 25. Baskı), İstanbul, İstanbul Marifet Basımevi.

Holleman, A. F. ve Wiberg, E. Çeviren: Bekman, A. R. (1944). *Anorganik Kimya*, Yarı madenler ve madenler, Cilt (II), İstanbul, İstanbul Marifet Basımevi.

<http://ismek.ist/files/ismekOrg/file/2013> , Alaşım metalleri ve kimyasallar (MEGEP (Mesleki Eğitim Ve Öğretim Sisteminin/ Güçlendirilmesi Projesi)) Erişim Zamanı 22.12.2015.

Kacar, B. ve İnal, A. (2008). *Bitki analizleri*, Cilt (I), Nobel Yayını, Ankara.

Katz, S. A. ve Salem H. (1994). *The biological and environmental chemistry of chromium*, VCH Publishers, New York.

Keleşoğlu, T. (2011). Trabzon ve Yöresinde Üretilen/Tüketilen Tereyağlarında Bazı Elementlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometri (AAS) Ve İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyonspektrometri (Icp-Oes) İle Tayinleri, Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.

Kılıç, E. Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H. (1998). *Enstrümental Analiz*, Ankara, 206-212 s.

Köymen, G. (2013). Eti Gümüş A.Ş.'de Siyanürle Gümüş Üretimi Ve Gümüş Veriminin Artırılması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.

Kurt, C. H. (2010). Dolomit cevherinin kalsinasyon Karakteristiklerinin Belirlenmesi, Maden Mühendisliği Bölümü, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana.

Linder, M.C. ve Hazegh-Azam M. (1996). *Copper biochemistry and molecular biology*, Am. J. Clin. Nutr. 63: 797-/811 s.

Llewellyn, T. O. (1991). *Thallium*, Mineral Commodity Summaries.

Llewellyn, T. O. (1993). *Thallium*, Mineral Commodity Summaries.

Medcalfe, E. (1987). *Atomic absorption and emission spectroscopy*, London ; John Willey ve Sons.

Özdemir, H. I. (1981). *Genel Anorganik ve Teknik Kimya*, İstanbul, İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, 851-852.

Percival, S. L. ve Bowler P. G. ve Russell D. (2005). Bacterial resistance to silver in wound care *Journal of Hospital Infection*, 60: 1, 1-7 s.

KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- Siegel, F.R. (2001). *Environmental geochemistry of potentially toxic metals*. New York: Springer-Verlag.
- Skoog, D. A. ve Holler, F. J. ve West, D. M. (2002). *Enstrümental Analiz ilkeleri*, Bilim Yayıncılık, Çeviri Editörü: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz, Ankara.
- Teker, Y. (2010). Isparta Burdur Yöresi Manganez Cevherleşmeleri İle Türkiye'nin Farklı Kökenli Bazı Önemli Manganez Yataklarının Jeolojik, Minerolojik Ve Jeokimyasal Özellikleri İle Oluşumlarının Karşılaştırılması, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- Temur, S. (1997). *Metalik Maden Yatakları*, Konya, Selçuk Üniversitesi Yayınları, 191-194 s.
- USEPA, (1985). *United States Environmental Protection Agency*. Health assessment document for nickel. EPA/600/8-83/012F, 3-3 s.
- USEPA, (2005). *Ecological soil screening levels for cobalt*. Washington.
- Ün, R. (1968). *Metal Kimyası Dersleri*, İstanbul, İstanbul Üniversitesi Yayınları, 294-465 s.
- Welz, B. (1985). *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim, VCH.
- Winge, D. R. ve Mehra R. K. (1990). *Host defenses against copper toxicity*, Int. Rev. Exp. Pathol, 31: 47-83 s.
- Yaman, M. (2003). Gümüş Üretiminde Kullanılan Cevherlerin Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi (Aas) İle Analizi, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Yener, İ. (2011). *anoxybacillus sp.* SO-B1 Bakterisi İle Modifiye Edilmiş Amberlit Xad-16 Reçinesi Kullanılarak Th (IV) ve Ce (III) İyonlarının Katı Faz Ekstraksiyonu, Zenginleştirilmesi ve Icp-Oes İle Tayini, Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Yeşil, E. (2007). Alümit Cevherinin Icp-Oes Çalışması, Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya.
- Yıldız, A. ve Genç, Ö. (1993), *Enstrümental Analiz*, Ankara, 1-3 s.
- Yumuşakbaş, H. (2013). Malatyanın Farklı Yörelerinde Yetiştirilen Bazı Kırmızı Renkli Meyvelerin Mineral Madde Miktarlarının ICP (İndüksiyonla Eşleşmiş Plazma) İle Tayini ve Yöntemin Validasyonu Üzerine Çalışmalar, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Malatya.
- Zhang, X. H., Wang, D. Q. ve Huang, M. (2004). Development of electroplating sludge technology, J. Guilin Universty, *Technology*, 24, 502-506 s.

ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Adana'nın Ceyhan ilçesinde doğan, Sultan AKTAŞ orta öğrenimini Yaltır Kardeşler Ortaokulu'nda ve lise öğrenimini Ceyhan Lisesi'nde tamamladı. 1995 yılında girdiği Anadolu Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nden 1999 yılında mezun oldu. 1999 yılından bu yana özel eğitim kurumlarında kimya öğretmeni ve bölüm başkanı olarak çalışmaya devam etmektedir.

