

The Liquid Fertilizer Production From Aqua Regia Used in Gold Producement

Alaaddin GÜNDEŞ¹

¹Hatiboğlu Kuyumculuk Kahramanmaraş, Türkiye

ABSTRACT: During the gold jewelry production in the jewelry, the outage of workshop is average 10%. The recycling sector has been formed for the recovery of the workshop outage. Chemical recycling (recycling of polish) is constituted 80 % of this sector. The average of efficiency rate is 95-98 % in the recycling of polish. The aqua regia is the basic material recycling of polish. The adjusting the 7 pH of disposable aqua regia is poured into the sewer after the aqua regia process is finished. In this study, it is provided that recovery of gold from aqua regia with 99.7 % efficiency and waste aqua regia converted to liquid fertilizer for using as liquid fertilizer and soil conditioner in agriculture.

Keywords: *Gold Jewelry, Aqua Regia, Liquid Fertilizer, Polish Waste*

Altın Üretiminde Kullanılan Kral Suyundan Sıvı Gübre Üretimi

ÖZET: Kuyumculukta altın mücevheratı üretimi sırasında ortalama % 10 atölye firesi verilmektedir. Atölye firesinin geri kazanımını sağlamak için ramatçılık sektörü kurulmuştur. Bu sektörün % 80'ini kimyasal ramat (cila ramatı) oluşturmaktadır. Cila ramatında verimlilik oranı ortalama % 95-98'tir. Cila ramatının temeli ise kral suyundan meydana gelmektedir. Bu tek kullanımlık kral suyunun iş bitiminde pH'ı 7'ye ayarlanarak kanalizasyona dökülmektedir. Bu çalışmada kral suyundan % 99.7 verimlilikte altın geri kazanımı ve atık kral suyunu sıvı gübreye dönüştürerek tarımda toprak düzenleyici ve sıvı gübre olarak kullanımı sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: *Altın Mücevheratı, Kral Suyu, Sıvı Gübre, Cila Ramatı*

1. Giriş

Türkiye, altın mücevherat pazar büyüklüğü açısından Hindistan, Çin, ABD ve Rusya ile birlikte dünyanın en büyük beş pazarı arasında yer alırken; üretimde de Hindistan ve İtalya ile birlikte ilk üç ülke arasında bulunmaktadır. Ülkemizde yıllık ortalama 250–300 ton altın mücevheratı üretilmektedir [1].

Bu altın mücevheratı üretiminde bazı fireler verilmektedir. Bu firenin miktarı yapılan mücevheratın şekline ve üretim sistemine bağlıdır. Genelde fire ortalaması %10'dur. Yani 1 kg altın mücevheratı üretmek için 100 g altın firesi verilir. Bu oranın Türkiye çapında altın mücevheratı üretimi göz önüne alındığında büyüklüğü dikkate değerdir. Bu firenin geri kazanımı için ramatçılık sektörü kurulmuştur. Ramatçılık, kuyumcu atölyesinde mücevherat üretirken oluşan firenin geri kazanımının yapıldığı yerdir. Üretim miktarı ile oluşan fire doğru orantılıdır. Ramatçılık sektörünün % 80'nini kimyasal ramat da dediğimiz cila ramatı oluşturmaktadır. Cila ramatını Tablo 1'de gösterilen işlem basamakları olarak sıralanabilmektedir.

Tablo 1. Cila ramatı oluşum ve geri kazanım sırası

İşlem Sırası	İşlem Basamakları
1	Cilalama
2	Cila Ramatı
3	Cila Ramatı Yakma
4	Kral Suyu
5	Kral Suyu ile Çamur Ayırıştırma
6	Kral Suyundan Altın Çökertme
7	Kral Suyundan Altının Ayırıştırması
8	Kral Suyunun Ph Ayarlanması
9	Kral Suyunun Dökülmesi

Cilalama, mücevheratta müşteri beğenisi sağlamak için kuyumcu atölyesinde yapılan bir işlemdir. Başka bir ifadeyle kuyumculukta kıymetli metal ve taşların üretimi bilimsel yöntem ve teknikleri kullanarak özen ve sabır göstererek takı hâline getirilmektedir. Sadekârlar tarafından tesviyesi yapılan ve mihlmacılar tarafından taşları yerleştirilen takılar, cila bölümüne getirilmektedir. Cila (Parlatma) bölümünde takıların

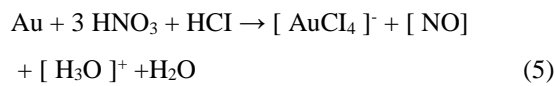
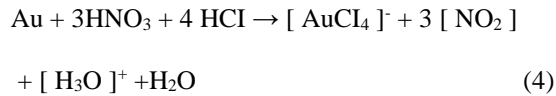
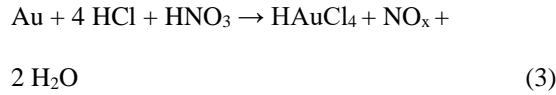
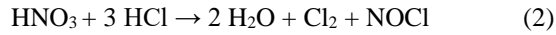
*Sorumlu Yazar: Alaaddin Gündeş, ahmetburak02@yahoo.co.uk

yüzeyleri, çeşitli cilalama araç gereçleri kullanılarak parlatılır. Takılara estetik bir görünüm ve cezbedici bir ışıltı kazandırılarak müşterinin beğenisi ve alma arzusu güçlendirilmektedir [2]. Bu işlem sırasında takı yüzeyinden mikronize boyutta altın koparılmaktadır. Bu kopan altınların toplanması için vakumlu filtre torbalar kullanılmaktadır. Belirli bir miktara ulaşan fire artık cila ramatı olarak ramatevine ulaştırılmaktadır.

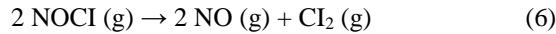
Ramatevine gelen cila ramatındaki kimyasallardan arındırmak için cila torbaları yakılmaktadır. Böylece kül haline gelen ve içinde altın ve diğer cevherler olan toz oluşturulmaktadır. Bu toz, kuyumculuk sektöründe kral suyu olarak adlandırılan kuvvetli asit birleşimi ile reaksiyona tabi tutulmaktadır. Kral suyu;



Konsantre nitrik asit ($d = 1.38 \text{ g.ml}^{-1}$) ve hidroklorik ($d = 1.19 \text{ g.ml}^{-1}$) asitlerin birleşiminden oluşturulmaktadır. Altın ve platin tek bir asit reaksiyonu ile çözünmez. Bu nedenle nitrik asit ve hidroklorik asitin birleşimiyle oluşan kuvvetli asit çözeltisi kullanılmaktadır. Kral suyu ve altınla kral suyu reaksiyonları;

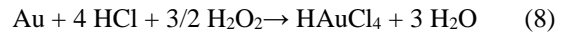


denklemleri ile verilmektedir. Denklem 2'deki kral suyunun reaksiyonunda kırmızı duman ve kral suyunun sarı rengi ve ayrıştırmasında nitrozil klorür ve klorür gazı oluşmuştur. Nitrozil klorürde kendi içinde;



azot oksit ve klorüre dönüşmektedir. Azot oksit ise atmosferdeki oksijenle reaksiyona girerek azot dioksit gazına dönüşmektedir (Denklem 7). Bu gazların oluşumu kral suyunun gücünü azaltmaktadır. Kral suyunun altınla reaksiyonunda ise; nitrik asit (HNO_3) oksidanlardan biri olarak altının çok ufak neredeyse ölçülemez bir miktarını çözümlererek altın iyonuna (Au^{3+}) dönüştürmektedir. Ortamdaki hidroklorik asitteki klor iyonları (Cl^-) ise bu altın iyonlarıyla birleşmektedir. Altın iyonları eksildiğinden denge hali bozulur, buda daha fazla altının çözünmesine yol açmaktadır. Böylece

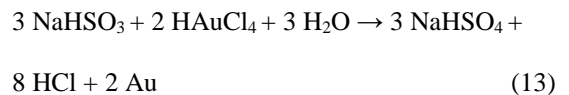
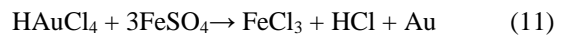
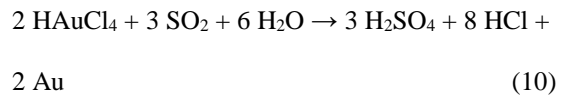
altın, kral suyunda çözünmektedir [3]. Meydana gelen Azot oksit gazını uzaklaştırmak için kral suyu ısı veya sürekli karışımı yapılmaktadır. Yani sisteme katalizör etkisi sağlanmıştır. Ayrıca kral suyu işleminde oluşan azot oksitlerin zararlı etkisini ortadan kaldırmak için hidroklorik asit ve hidrojen peroksit karışımları da kullanılmaktadır. Bu çözücü ortamın kullanılması durumunda gerçekleşen reaksiyonlar aşağıdaki gibidir. Ancak yüksek sıcaklık yada çözünmüş bazik metallerin etkisiyle peroksidin ayrışması sebebiyle stokiyometrik olarak kullanım verimi düşük olmaktadır [4].



Kral suyuna geçen altını ayrıştırmak için ilk önce kral suyu ile toz çamurunun birbirinden ayrılması gerekmektedir. Bunun içinde ramatevlerinde santrifüj makinesi kullanılmaktadır. Santrifüj makinesinde sıvı ile çamur ayırt edilmektedir.

Çamurdan ayrılan kral suyundan altını alabilmek için özellikle nitrik asitin tamamen bitmiş olması gerekmektedir. Yani nitrik asitten dolayı oluşan azot oksit gazlarının uzaklaştırılması gerekmektedir. Bunun içinde ilk olarak kral suyuna üre ($\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$) eklenerek reaksiyon oluşturulmaktadır. Üre; nitrik asit, sodyum hipoklorit gibi bileşiklerin etkisiyle azot, su ve karbondioksit dönüştürülmektedir. Ürenin kral suyunda çözünmesinden sonra altın çöktürme işlemine alınmaktadır (Tablo. 1).

Kral suyundan altını çöktürmek için çeşitli redüktantlar kullanılmaktadır. Piyasada en çok kükürt dioksit (SO_2), sodyum bisüfit (NaHSO_3), oksalit asit ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ve demir (II) sülfat (FeSO_4) gibi çöktürücüler kullanılmaktadır. Bunların altın redüksiyonu aşağıdaki denklemlerde gösterilmektedir:



Çöktürme prosesinde her zaman %99.99'a yakın safiyette altın elde etmek mümkün olmamaktadır. Bunun nedeni altın ile beraber başka metallerin çökmesi ve çözültüye kirleten maddeler tarafından altının çevrelenmesidir [4–8].

Kral suyunun içinden redüktantlardan biri ile çökertilen altın, santrifüj makinesi yardımıyla altın çökeleği olarak sıvıdan ayrıştırılmaktadır. Altın çökeleği kaynar suyla yıkanır ve kurutma işleminin ardından eritilerek metal haline getirilmektedir. Altının ortalama % 95–97 arası geri kazanımı sağlanılmaktadır. Kral suyunda atölye firesi oranına göre % 3–5 altın kalmaktadır. Bu kalan altının geri kazanımı için kral suyu dinlendirilmek üzere içine çinko tozu veya alüminyum levha atılarak iki gün bekletilmektedir. Dinlendirme işlemi sırasında çinko veya alüminyum ile redoks tepkimesi oluşan kral suyu, tekrar santrifüj makinesinde işleme tabi tutulmaktadır. Santrifüj işlemi ile dipte çöken altın işleme alınmaktadır. Toplamda % 97–98 verimlilikte altın geri kazanımı sağlanılmaktadır. Artık atık haline gelen kral suyunun pH'ı kostik ile 7 ayarlanarak kanalizasyona dökülmektedir.

Kuyumculuk Kahramanmaraş İli'nin önde gelen sektörlerinden biridir. Kahramanmaraş, kuyumculuk sektöründe Türkiye'de İstanbul'dan sonra ikinci sırada bulunmaktadır ve 22 ayar altın imalatında ise birinci sırada yer almaktadır. Bununla birlikte, Kahramanmaraş ilinde kuyumculuk sektöründe 700'ün üzerinde atölye ve 5 bine yakın çalışan mevcuttur [9]. Kahramanmaraş ilinde buna paralel olarak 13 ramatevi bulunmaktadır.

Bu çalışmanın amacı, ramatevlerinde kullanılan kral sularından % 100 verim elde etmek ve atık halindeki kral suyunu toprak düzenleyici ve sıvı gübre olarak tarımda kullanılmasını sağlamaktır. Bu çalışma Hatiboğlu Kuyumculuk ve Hatiboğlu Ramatevi'nde gerçekleştirilmiştir. Çalışmada makro ölçekli denemeler ve ölçümler gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

Bu çalışmada Hatiboğlu ramatevine gelen atölye cila ramatları müşteri onayları alınarak prosesimiz doğrultusunda işleme alınmıştır. Tablo 1'de verilen 6. işlem basamağına kadar cila ramatı aynı işlemlere tabi tutulmuşlardır.

Kral suyundan çamur ayırt edildikten sonra kral suyunun aktif asitlik özelliğinin kaybedilmesi için üre ($H_2N-CO-NH_2$) eklenerek karıştırılmıştır. Kral suyuna eklenen üre miktarı piyasada göz kararı olarak eklenilmektedir. Bu işlem sırasında ramatçı, karışım sırasında oluşan tepkimeye göre hesaplanmaktadır. Hatiboğlu Ramatevinde, 10 litre kral suyuna ortalama 400 g üre eklenmiştir. Üre tarım sektöründe de istenilen ve kullanımı yaygın olan bir gübredir. Üre % 46 azot oranıyla en yüksek azot oranına sahip gübre çeşididir. Beyaz renkte ve kokusuz olup, pril veya granül yapıdadır. Üre tüm bitkilerde, üretim periyodu boyunca kullanılabilir. Bitkiler üre azotunu bünyelerine doğrudan alabilmektedir. Fakat ürenin bitkilere daha yarayışlı hale gelebilmesi için parçalanarak amonyum

ve nitrata dönüşmesi gerekmektedir. Bu süre göz önüne alındığında diğer azotlu gübrelere göre üre uygulaması daha önce yapılması gerekmektedir. Üre toprağa atıldığı zaman, toprakta bulunan üre bakterileri tarafından parçalanarak form değiştirmektedir ve yarayışlı hale geçmektedir. Bu dönüşüm sırasında, üst gübresi olarak kullanılan ürenin toprak yüzeyinde kalması halinde kısa sürede % 30'a varan gaz halinde azot kayıpları olmaktadır. Özellikle bu durum kireçli ve kumlu toraklarda daha yüksek gözlenmektedir. Ayrıca hava sıcaklığının yüksek olması da azot kaybını arttırmaktadır. Üreden etkin şekilde faydalanabilmek ve azot kayıplarını azaltabilmek için uygulanan gübrenin toprak altında kalması gerekmektedir. Dikkat edilmesi gereken husus ise ürenin bitki köküne veya ekilen tohumla değmemesidir. Üre hububat ve mısır başta olmak üzere her türlü bitkide rahatlıkla kullanılmaktadır [10]. Ürenin tarımdaki bu özellikleri ve de kral suyunda çözünmüş olması prosesimize katkı sağlamıştır.

Kral suyundan altın çöktürmek için denklem 11'i kullanılmıştır. Çünkü demir ve kükürt toprakta olması istenilen bir elementlerdendir. Çöken altın santrifüj makinesi ile ayırt edildikten sonra, kral suyuna çinko toz elementi atılarak dinlendirme işlemine alınmıştır. Çinko tarımda istenilen, alüminyum ise istenilmeyen elementtir. Dinlendirme işleminden sonra tekrar altın santrifüj makinesi ile alınmıştır. Atık haline gelen kral suyu, prosesimiz doğrultusunda 10 tonluk plastik tanklarda biriktirilmiştir. Bu biriktirme işlemi ortalama iki ay sürmüştür. 10 ton atık kral suyu elde edildiğinde kral suyumuzun özellikleri incelenmiştir. Bu incelenen kral suyu, aynı zamanda çalışmadan önceki kanalizasyona dökülen atıklarında özelliklerini temsil etmektedir. Bu incelemeler için Hatiboğlu Kuyumculuk bünyesinde bulunan laboratuardaki PG-990 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS) kullanılmıştır (Şekil 1). AAS incelemesi için ilk önce standart çözeltiler hazırlanmıştır. Yani her ölçüm yapılacak element için ayrı en az üç standart çözeltiler hazırlanmıştır. Bu standart çözeltilerin AAS ölçümleri yapılarak kalibrasyon eğrileri çizilmiştir. AAS ile absorbansları ölçülen kral suyundaki elementlerin kalibrasyon eğrilerindeki yerlerine göre konsantreleri ppm ($g \cdot ton^{-1}$) cinsinden hesaplanmıştır. Kral suyunun AAS ölçümlerinden sonra tekrar her element için standart çözeltilerin ölçümleri yapılarak kalibrasyon eğrileri tekrar çizilmiştir. Özellikle altın miktarının ölçümleri titrasyon ve küpelyasyonla teyit edilmiştir. Böylece kral suyunun ölçümleri iki kez teyit edilmiştir. Bu işlemlerin aynısı proses öncesi ve sonrası olarak incelenmiştir.

Tarımda kullanılan sıvı gübrenin EC ve pH değerleri çok önemlidir. EC, İngilizce Electrical Conductivity (elektriksel iletkenlik) kelimesinin baş harflerinden oluşmaktadır. Kimyasal gübreler tuzlardan oluşmaktadır ve saf su elektriği iletmemektedir. Tuzlar suyun içerisinde iyonlarına ayrışarak pozitif veya

negatif yük kazanarak elektriği iletmektedir. Elektriksel iletkenlik ölçümü yapılarak sulama suyuna karıştırılan gübrelerin yoğunluğu ayarlanabilir. Yani sıvının içinde bulunan iyonize olmuş madde miktarının bir ölçüsüdür.



Şekil 1. Hatiboğlu Proseste kullanılan PG-990 Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi (AAS)

pH, İngilizce potential Hydrogen (Hidrojen potansiyeli) kelimelerinin baş harflerinden oluşmaktadır. Sulama suyunun pH değeri 7 ise nötr, 7 den küçük ise asit, 7 den büyük ise alkalidir (bazik) [11]. EC-pH kontrol cihazları ile atığımızın iletkenlik ve pH değerleri proses öncesi ve sonrası ölçülmüştür. Ölçümlerin standartlara uygun olması için 5 / 100 oranında sulandırma işlemine tabi tutulmuştur.

Ürettiğimiz sıvıyı pH yüksek, kireçli, tuzlu ve killi topraklarda ekin olmadığı dönemlerde denemesi yapılmıştır. Toprağının teknik özelliklerindeki değişimi, ticari gizlilik açısından bu makalede açıklanmamıştır.

Atık kral suyumuza ölçümler doğrultusunda elementler ve kimyasallar eklenerek işleme tabi tutulmuştur. Prosesimizin doğruluğunu test etmek için bir tarım firması ile anlaşma sağlanarak, sonuçlarımızın teyit ve kontrolü sağlanmıştır. Ayrıca tarım firmasından yardım alınarak istenilen elementler ve teknik kimyasal değerler öğrenilmiştir.

3. BULGULAR

Atık kral suyumuzun proses öncesi ve sonrası içindeki elementler ve EC-pH değerleri Tablo 2-3'te gösterilmiştir.

Tablo2. Proses öncesi kral suyunun ölçüm değerleri

Ölçülen Değerler	Sonuçlar
EC	6.85 mS
pH	0.2
Fe	102.51 ppm (g.ton ⁻¹)
Cu	774.18 ppm (g.ton ⁻¹)
Zn	126.52 ppm (g.ton ⁻¹)
Au	6.8 ppm (g.ton ⁻¹)
Ag	45.7 ppm (g.ton ⁻¹)
Ni	18.7 ppm (g.ton ⁻¹)

Tablo3. Proses sonrası kral suyunun ölçüm değerleri

Ölçülen Değerler	Sonuçlar
EC	10.86 mS
pH	0.7
Fe	31422.76 ppm (g.ton ⁻¹)
Cu	374.88 ppm (g.ton ⁻¹)
Zn	336.61 ppm (g.ton ⁻¹)
Au	0.8 ppm (g.ton ⁻¹)
Ag	5.2 ppm (g.ton ⁻¹)
Ni	1.3 ppm (g.ton ⁻¹)

Tablo 1ve 2'deki ölçüm değerlerindeki değişim miktarının ayarlanması, tarımda kullanılmak istenilen toprak düzenleyiciler ve sıvı gübrelerde istenilen özelliklere göre ayarlanması sağlanmıştır.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada endüstriyel boyuttaki altın geri kazanımının verimliliği incelenmiştir. Ayrıca atık haline dönüşen kimyasal sıvı, çevreye zarar vermeden ve doğaya yararlı hale getirilerek maddi bir değer haline dönüştürülmüştür. Yapılan bu çalışmanın sonuçları aşağıda maddeler halinde gösterilmiştir:

1. Kuyumcu atölyelerinde altın mücevheratı üretimi sırasında oluşan cila ramatından altın geri kazanımı piyasada maksimum verimliliği % 98 iken; bu çalışmamızda verimlilik % 99.7 olarak alınmıştır. Bu sonucun alınmasında en önemli etken atık kral suyundaki altın miktarının artmasıdır. Yani kral suyun biriktirilmesine paralel altın miktarı da artmıştır. Buda redoks işlemini kolaylaştırmıştır. Altın ile birlikte değerli Ag, Ni ve Cu elementlerinde geri kazanımı sağlanmıştır.
2. pH değerini düşük olması, pH yüksek kireçli, tuzlu ve killi topraklarda toprak düzenleyici olarak kullanılmasını sağlamıştır. Ürettiğimiz sıvıyı sulandırma miktarına göre kolayca toprağın pH değeri ayarlanabilmiştir.
3. EC miktarının artması, ürettiğimiz sıvıdaki elementlerin iyonize oluşunun bir göstergesidir. Bunun anlamı, ürettiğimiz sıvının hem gübre, hem de toprak düzenleyici olarak kullanılmasını sağlamıştır. Yani pH yüksek kireçli, tuzlu ve killi topraklarda; klora bağlı istenilen metaller (özellikle Fe, Zn, N ve Cu) asitin redoks tepkime önceliğinden dolayı kireç, tuz ve killerle (Ca, Na vb.) tepkimeye girmiştir ve toprağın hem pH'ını düşürür, hem de toprağı Fe, Zn, N gibi elementlerle zenginleştirilmiştir.

4. Bu çalışmada ürettiğimiz sıvının toprakta veya bitkideki etki değişim özellikleri gözlenmiştir ancak belirtilmemiştir. Bunun nedeni uzmanlık alanımızda olmaması, yetkilerimizin dışında olması ve de alıcı tarım firmalarının sorumluluğunda olmasıdır. Ayrıca alıcı firmaların ticari kazancına zarar vermek anlamına da gelmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Hatiboğlu Kuyumculuk ve Hatiboğlu Ramatevi tarafından desteklenmiştir. Çalışmanın ticari boyutu nedeniyle bazı tarım firma isimleri ve ara işlem basamakları gizli tutulmuştur. Çünkü bu çalışmanın dünyada ve Türkiye de benzeri bulunmamaktadır.

4. KAYNAKLAR

- [1]. Anonim, T.C. Ekonomi Bakanlığı, (2012), “Altın Mücevherat Sektör Raporları” Ankara.
- [2]. Anonim, T.C. Milli Eğitim Bakanlığı, (2011), “Kuyumculuk Teknolojisi”, Ankara.
- [3]. İnternet, “https://en.wikipedia.org/wiki/Aqua_regia”
- [4]. B. Gürdal., (2008), “Cila Ramatlarından Altın Geri Kazanımı ve Optimizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [5]. Manziek, L.,(1990), “Precious Metals Recovery and Refining”, Ilse V. Nilsen, U.S.A.
- [6]. İnternet, “www.ganoksin.com”, Mayıs, (2007).
- [7]. Corti, C.,(1997),“In-house Gold Refining: Theopinions”, Gold Technology, 21,29-32.
- [8]. Alcantara, F., Estrada, F., and Herrera, A., 1999. An Alternative Process For Refining Dore Liquid Metals, Materials Research Innovations, Vol. 4, 237-240, Springer Berlin, Heidelberg.
- [9]. Anonim, Kahramanmaraş Kuyumcular Odası, (2014), “Fizibilite Raporu”.
- [10]. İnternet, “<http://www.egegubre.com.tr/ure.htm>”
- [11]. İnternet, “<http://www.tarim.gen.tr/ayteknik/ecveph.htm>”