



Altın Geri Dönüşüm Prosesindeki Azot Oksit Emisyonunun Düşürülmesi

*¹Huzeyfe Özet, ²Banu Yeşim Büyükkakıncı

¹ İstanbul Aydın Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İş Sağlığı ve Güvenliği Bölümü, İstanbul/ Türkiye
huzeyfeozet@gmail.com

² İstanbul Aydın Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Tekstil Mühendisliği Bölümü, İstanbul/Türkiye
yesimbuyukakinci@aydin.edu.tr

Araştırma Makalesi

Geliş Tarihi: 14.10.2019

Kabul Tarihi: 16.07.2020

Öz

Kuyumcu atölyelerinde, mücevherat yapımı süresince, çalışma ortamında toz olarak biriken altının geri dönüşümü ramatçılar tarafından sağlanmaktadır. Altın geri dönüşümünün kral suyuyla (hidroklorik asit ve nitrik asit karışımı) yapıldığı cila ramatı metodunda oluşan azot oksit(NO), hem çalışma ortamında bulunmakta hem de atmosfere salınmaktadır. Bu tesislerde oluşan NO gazının giderilmesi için kostikle yıkama yapılmaktadır. NO gazının suda çözünürlüğü çok düşük olduğu için, alkali maddelerle yapılan sulu-yıkamalı filtreleme sistemi tek başına yeterli olmamaktadır. Bu çalışmada yapılan cila ramatı prosesinde, kral suyuna eklenen katı sülfamik asit ile NO oluşumu azaltılarak, ortama çevre ve insan sağlığı için zararsız olan nitroz oksit gazı(N₂O) verilmiştir. Yapılan ölçümlerde NO parametresinin sıfır olduğu ve ortamda proses boyunca hiç bulunmadığı gözlemlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Altın geri dönüşümü, Cila ramatı, İş sağlığı ve güvenliği, Sülfamik asit

Reduction of Nitric Oxide Emission in Gold Recycling Process

*¹Huzeyfe Özet, ²Banu Yeşim Büyükkakıncı

¹ İstanbul Aydın University, Institute of Science, Department of Occupational Health and Safety, İstanbul, Turkey
huzeyfeozet@gmail.com

² İstanbul Aydın University, Faculty of Engineering, Department of Textile Engineering, İstanbul/Türkiye
yesimbuyukakinci@aydin.edu.tr

Abstract

In jewelry workshops, during the production, the gold is accumulated as dust in the working environment. The recovery of these golden micro particles is provided by gold recycle workers. Nitric oxide is formed in a method called "polishing waste" which is the leaching process of gold within aqua regia (mixture of hydrochloric acid and nitric acid) for gold recovery. Nitric oxide is not only found in the working environment but also released into the atmosphere. Wet scrubbing with sodium hydroxide is used in order to eliminate NO gas, formed in the process. Since the water solubility of NO gas is very low, the wet scrubbing filtration system made with alkali materials is not sufficient alone. In this study, nitrous oxide gas (N₂O), which is harmless to environment and human health, is given off to the atmosphere by reducing NO formation with addition of solid sulfamic acid to aqua regia. It was observed that NO parameter was zero and nitric oxide was not present at all during the process.

Keywords: Gold recovery, Polishing waste, Occupational health and safety, Sulfamic acid

1. GİRİŞ

İlkçağlardan günümüze popülerliğini kaybetmeyen altına olan talep, gün geçtikçe artmaktadır. Türkiye altın rezervi bakımından Dünyada ilk sıralarda yer almasa da, mücevherat imalatında, İtalya'dan sonra hurda kullanımıyla birlikte Avrupa'da ikinci, Çin, Hindistan ve İtalya'dan sonra dünyada dördüncü sırada yer almaktadır. Türkiye Cumhuriyeti Ticaret Bakanlığı, 2018 Mücevherat Sektör Raporu'na göre yılda 250-300 ton altın işlenmektedir. Üretim sırasında ciddi miktarlarda altın mikronize toz halinde tezgahlarda, zeminde, kıyafetlerde, el yıkama suyunda birirmektedir. Atölyede belirli aralıklarda toplanan ve ramat adı verilen bu altın tozu, kirlerden arındırılarak geri dönüşümü yapılmak üzere ramatçılara gönderilmektedir. Ramatçılar da çoğunlukla cila ramatı metoduyla kral suyuyla (hidroklorik asit ve nitrik asit karışımı) işledikleri altın ramatını, işlenebilir altın olarak sektöre geri kazandırmaktadırlar. 2006 yılına kadar Eminönü Kapalıçarşısı'nda ilkel yollarla çalışan ramatçılar, belediyece alınan kararlar İkitelli Organize Sanayii'ne taşınmıştır. İş sağlığı ve güvenliği adına daha donanımlı olan bu tesisler Çevre ve Şehircilik Bakanlığınca kontrol edilmekte ve akredite laboratuvarlar tarafından düzenli gaz-buhar emisyon ölçümleri yapılmaktadır.

Dünya Sağlık Örgütü'ne göre dış hava kalitesinin düşük olması sigara içmekle hemen hemen aynı sağlık risklerini oluşturmaktadır. Dünya Sağlık Örgütü, 2019 yılı için sağlık açısından en önemli 10 tehdit arasında ilk sıraya hava kirliliğiyle birlikte iklim değişikliği sonucu ortaya çıkan sağlık sorunlarını yerleştirmiştir [1]. Ayrıca Türkiye Toraks Derneği 2016 yılında "Nefes Alamıyoruz" adlı sempozyumda, Türkiye'de hava kirliliği nedeniyle her yıl 32 bin kişinin öldüğünü ve ülkemizin 81 ilinin 80'inin havasının Dünya Sağlık Örgütü kriterlerine göre kirli olduğunu ve her yüz bin ölümün, 44'ünün hava kirliliği nedeniyle olduğunu, açıklamıştır [2].

Ülkemizde, 2008 yılında AB uyum sürecinde hazırlanan hava kalitesi yönetimine ilişkin usul ve esaslar, Hava Kalitesi Değerlendirme ve Yönetimi Yönetmeliği (HKDYY) ile belirlenmiştir. Ancak ülkemizde kabul edilen ulusal sınır değerler, hem Avrupa Birliği sınır değerlerine, hem de Dünya Sağlık Örgütü (DSÖ) hava kalitesi rehberlerinde yer alan sınır değerlere göre çok yüksektir. Bu yönetmelikle ülkemizin 2019 yılına kadar kademeli olarak hava kirlenmelerinin parametrelerini azaltması ve en geç 2024'de de Avrupa Birliği limit değerlerine tamamen uyum sağlanması hedeflenmiştir.

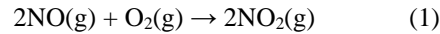
TMMOB Çevre Mühendisleri Odası 2018 Hava Kirliliği Raporuna göre, endüstriyel tesislerin yoğun olduğu Başakşehir ilçesinin yıllık ortalama NO_x(toplam NO ve NO₂) sınır değeri 30 µg/m³ olması gerekirken, 56 µg/m³ olduğu görülmüştür [3]. Bu bölgede yer alan Çevre Sanayii Sitesi'nde tehlikeli kimyasallarla çalışan ramat tesisleri birlikte bulunmaktadır. Asit yağmurları ve solunum yolu hastalıkları gibi zararlı etkilerden çok daha fazlasına neden olan azot oksit(NO) ve azot dioksit (NO₂)gazlarının

emisyon değerleri, bu sitede yer alan, pilot bir ramat tesisi seçilerek incelenmiştir. Akredite laboratuvar tarafından yapılan ölçüm raporunda NO_x parametresinin 23,8 µg/m³ olduğu ve Bakanlık tarafından belirlenen sınır değerinin(30 µg/m³) aşılmadığı görülmüştür. Ancak 2024 yılına kadar her yıl kademeli olarak düşürülecek NO_x sınır değerlerinden dolayı bu parametrelerle ilgili iyileştirmelere ihtiyaç duyulmaktadır. Ayrıca, ramat tesislerinin aynı sanayii sitesinde yerleşik olduğu göz önünde bulundurulduğunda, genel ölçüm sonucuna olan etkisi azımsanamaz. İş sağlığı ve güvenliği açısından yapılan değerlendirmelerle, seçilen tesiste oluşan NO_x değerinin, çalışma ortamında ve atmosfere salınımının daha düşük seviyeye indirilmesi amacıyla laboratuvar ortamında deneysel çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmayla oluşturulan kapalı sistem sayesinde çalışanlar, asit kabininden yayılan NO_x gazlarına maruz kalmadıkları gibi, asit buharlarını solumamakta ve sıçrayan asit kaynaklı cilt tahrişinden de korunmaktadırlar.

2. AZOT OKSİTLER

2.1. Azot Oksitlerin Özellikleri

Azotun oksijenli bileşikleri, diazot oksit (N₂O), azot monoksit(NO), azot dioksit (NO₂), diazo trioksit (N₂O₃), diazot tetroksit (N₂O₄), diazot pentoksittir (N₂O₅). NO_x ile gösterilen, NO (azot monoksit) ve NO₂ (azot dioksit) hava kirliliği bakımından önemli olan azot oksitlerdir. 1770 de Joseph Priestley tarafından keşfedilen bu gazlardan NO, keskin kokulu, renksiz, suda çözünürlüğü çok düşük, erime noktası 163.6 °C ve kaynama noktası 151.8 °C dir. NO elektron yapısından dolayı kolaylıkla hava olan ortamda oksijenle reaksiyona girerek NO₂ yi oluşturur(Reaksiyon 1) [4].



Azot dioksit ise kırmızıya yakın kahverengi renkli, keskin kokulu ve zehirli bir gazdır. Su ile reaksiyona girerek nitrik asit ve nitroz aside dönüşür (Reaksiyon 2). Koku alma alt sınır değeri 0.5 ppm'dir.

2.2. Çalışma Yerlerinde Azot Oksitler ve Etkileri

Azot oksitler endüstriyel tesislerde yoğun bir şekilde oluşmaktadır. Özellikle sülfürik asit elde edilmesinde, nitrik asit ve nitratların yapımında, boya ve patlayıcı maddelerin üretiminde, nitrosellüloz boya, yapay kumaşların formülasyonunda, gübre ve siyanamid yapımında görülmektedir. Ülkemizdeki çoğu endüstri kuruluşunda azot oksitler için yeterli arıtma sistemi mevcut değildir. Yeni yönetmeliklerin getirdiği yaptırımlar sonucu, yeni yapılan tesisler, limit değerlerinin altında emisyon salınımı sağlayamayan tesisler, arıtma/yıkama tesisleri kurmaktadırlar. Motorlu taşıtlardan çıkan egzoz gazlarıyla da çevreye NO_x gazları salınmaktadır. Egzoz gazlarında

azot monoksit (NO) miktarı, azot dioksite (NO₂) göre daha fazladır [5].

İşyeri havasında NO₂'nin eşik sınır değeri 5 ppm 'dir. Normal temiz hava saatlik NO₂ eşik sınır değeri ise 0.25 ppm dir. Azot dioksit etkisini çok çabuk gösteren bir gazdır. 250-500 ppm NO₂'e maruz kalan bir kimse koku ve görünüşünün farkına varmaksızın çok kısa süre içerisinde yaşamını kaybedebilir. Daha düşük dozları ise etki süresine göre ölümcül olabilir. Kronik zehirlenmede baş ağrısı, halsizlik, kabızlık, ağız ve yutak mukozasında ülserasyon görülür. Çalışanların işyerinde, 5 ppm NO₂ in 4 saatlik maruziyeti sonucu, solunum sıklığı artarak tahribat etkisi görülmeye başlanır [5].

Azot gazları (özellikle azot monoksit), methemoglobinemiye (hemoglobinin içeriğindeki iki değerli demirin, üç değerli ferri haline dönüşmesi ve dokulara oksijen taşınamaması durumu) neden olabilir. NO₂ miktarı yüksek şehir havasını soluyan çocuklarda akut bronşite ve yüksek methemoglobine rastlanmıştır. Methemoglobinemi kandaki toplam hemoglobinin, %10 unu geçmesi siyanozise (morarma), %30 unu geçmesi halsizlik, bulantı, akciğer ödeme, %70 i geçmesi ise ölümlü vakalara neden olmaktadır [5,6].

2.3. Azot Oksitlerin Ekosisteme Etkileri

Atmosfer bünyesinde %78 oranında azot bulunmaktadır. Azotun yanması sonucunda ortaya çıkan azot oksitler(NO_x) hava kirliliğine yol açan önemli emisyonlardır. Birçok ülkede olduğu gibi ülkemizde de belirlenen yönetmelikle bu kirleticilerin ölçülmesi, değerlendirilmesi ve önlemler alınması zorunludur. Dünya Sağlık Örgütü rehberinde yayınlanan ve Avrupa Birliği ülkelerince belirlenen NO₂ standartlarıyla, ulusal sınır değerlerimiz kıyaslandığı durumda, parametrelerde farklılık görülmektedir (Tablo 1). Ancak, ülkemiz limit değerleri kademeli olarak her yıl düşürülerek en geç 2024'e kadar AB ile uyumlu olacaktır [3].

Tablo 1: Ülkemizde 2018 yılında uygulanan sınır değerler ile AB Ülkelerinde uygulanan ve Dünya Sağlık Örgütü tarafından belirlenen sınır değerler [3,7]

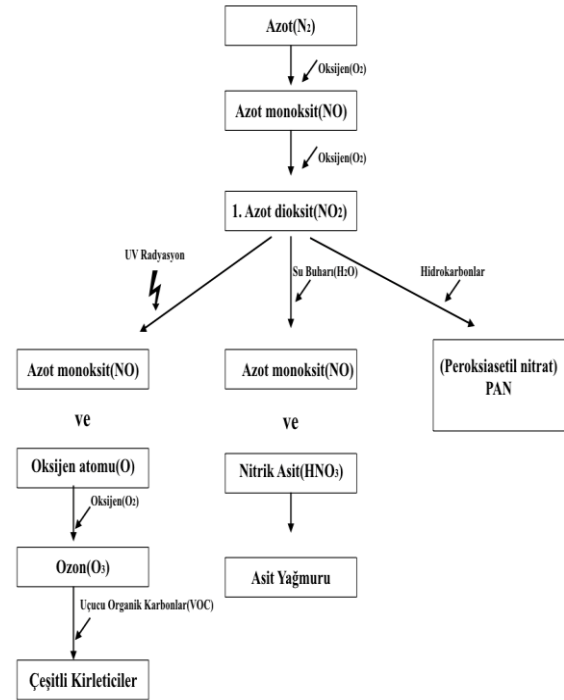
Ölçüm Periyodu	Sınır Değerler(NO ₂)		
	Türkiye'de Uygulanan (2018)	AB Ülkelerinde Uygulanan	Dünya Sağlık Örgütü
Saatlik	260 µg/m ³	200 µg/m ³	200 µg/m ³
Yıllık	44 µg/m ³	40 µg/m ³	40 µg/m ³

Atmosfere salınan NO_x değerinin çoğunlukla öncelikle azot monoksit(NO) fazında olması, endüstriyel tesislerin yoğun bulunduğu şehirlerde gerçekleşir [8]. Azot oksitler,

atmosferin %75'inin toplandığı, yere temas eden en alt troposfer katmanında, hava kalitesini ciddi oranda düşüren fotokimyasal sis oluşuma neden olmaktadır. Atmosferin üst katmanlarında doğal olarak bulunan ozon(O₃), güneşten gelen mor ötesi ışınları azaltan önemli bir gazdır. Ancak, troposfer katmanında güneş ışığında, NO₂ nin fotoliziyle zararlı hava kirleticisi olarak oluşmaktadır. Fotokimyasal dengeyle oluşan ozonun, NO ile reaksiyonuyla tekrar NO₂ oluşmaktadır [9,10].

Bu reaksiyonlar sırasında, ortamda bulunan hidrokarbon (HC), uçucu organik bileşikler (VOC) ve radikaller (RO₂) ozonun tüketimi tam gerçekleşmeden, NO₂ oluşumunu sağlarlar. Fotokimyasal dengenin bozulmasıyla ozon seviyesinde artış olur. Biriken fazla ozonun, hava hareketleriyle dağılması sonucunda, fotokimyasal sis oluşmaktadır. Bu olayla yeryüzünde dolanan fazla ozon, ekosisteme ciddi zarar vererek insan, hayvan ve bitki sağlığına, malzemenin güvenliğine ve ömrüne olumsuz etkiler yapar. Gün ışığında tam yanmayan hidrokarbonlar ozon varlığında, azot oksitlerle PAN (peroksiasetil nitrat) oluşumunu sağlayarak, fotokimyasal siste yer alır [9].

NO₂ havada bulunan nem ve su buharıyla birleşerek, bir dizi reaksiyon sonucu nitrik asit(HNO₃) oluşumunu sağlar. Bu asidik yapı çığ, sis, kar ve yağmurun pH seviyesini düşürerek asidifikasyonuna neden olur. Yeryüzüne inen bu hidrometeor asit yağışları, tarım alanlarını, ormanları, suda yaşayan canlıları, kısaca tüm çevreyi ve canlıları olumsuz etkilemektedirler [11]. Troposferde gerçekleşen bu fotokimyasal sis olayına Şekil 1' de yer verilmiştir.



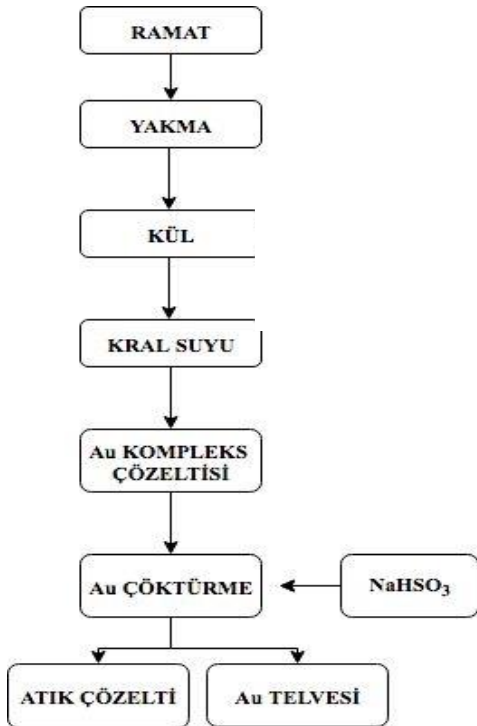
Şekil 1: Fotokimyasal sisin oluşumu [11]

3. CİLA RAMATI PROSESİ

Kuyumcu atölyelerinde, mücevherat üretimi sırasında yapılan kesme, şekillendirme, eğeleme, cilalama gibi işlemlerde kopan mikronize altın parçacıkları tezgahlar, iş elbiseleri, duvarlar, yerdeki ızgara araları, havalandırma filtresi gibi yerlerde birikirler. Düzenli aralıklarla toplanıp vakumlu torbalara koyulan, bu altın içerikli tozlara altın ramatı denilmektedir. Bu tozlardan altın geri kazanımını ramatçılar sağlarlar. Ramatçılık sektöründe farklı yöntemler kullanılsa da çoğunlukla, kral suyunun kullanıldığı cila ramatı metodu uygulanmaktadır. Cila ramatının genel işleyişi Şekil 2’de belirtilmiştir.

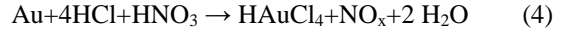
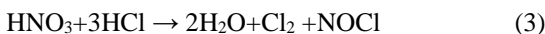
Atölyelerde biriktirilen altın içerikli toz ramatlar, ramatçılara torbalarla gönderilir. Öncelikle sanayii tipi fırınlarda yakılarak organik kirlere arındırılan altın ramatı, asit kabininde düzenli karıştırma ve ısıtma sağlanarak, kral suyuyla liç edilir.

Kral suyu hurdanın çözümlendirilmesi sonucunda altın, platin, paladyum, bakır, kurşun ve kalay gibi metaller çözünerek sıvı faza geçer. Gümüş, klorür, rutenyum, iridyum, rodyum ve osmiyum ise çöker. Saf altının kral suyu çözünmesi sonucu oluşan çözeltinin rengi sarıdır, yapıdaki bakır miktarına bağlı olarak ise sarımsı yeşile dönebilir.

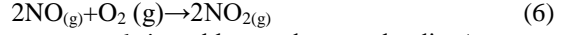
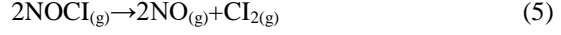


Şekil 2: Cila ramatı işleyişi akım şeması [12]

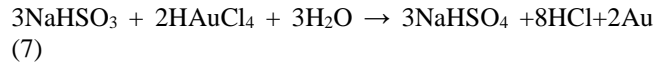
Kral suyu oluşumu ve altın ramatıyla gerçekleşen reaksiyon (Reaksiyon 3,4) aşağıda belirtilmiştir [12].



Kral suyunun oluşumu reaksiyonunda (Reaksiyon 3) nitrozil klorür ve klorür gazı oluşmuştur. Nitrozil klorürde kendi içinde [13];



azot monoksit ve klorüre dönüşmektedir. Azot monoksit ise atmosferdeki oksijenle reaksiyona girerek azot dioksit gazına dönüşmektedir (Reaksiyon 6). Oluşan çevre ve insan sağlığı için zararlı olan azot oksit (NO) ve azot dioksit (NO₂) gazları, kostik (NaOH) içerikli sulu-filtreleme sistemiyle azaltıldıktan sonra atmosfere salınmaktadır. Altın ramatının kral suyuyla reaksiyonu sonucu, sıvı fazda bulunan altın ve diğer değerli metaller ile çamur halde çökenlerin tamamen ayrıştırılması için santrifüj makinesi kullanılmaktadır. Kükürt dioksit (SO₂), sodyum bisülfid (NaHSO₃), demir (II) sülfat (FeSO₄) gibi kimyasallarla kral suyu içinde bulunan altın çöktürülür. Redüksiyon için en yaygın kullanılan sodyum bisülfittir (Reaksiyon 7). Cila ramatı prosesi sonunda %97- %99 oranında altın geri kazanımı sağlanır [13].



4. MATERYEL VE METOT

İstanbul’un Başakşehir ilçesinde, İkitelli Organize Çevre Sanayii’nde yer alan pilot bir ramat tesisi seçilerek, kral suyu metodunun iş sağlığı ve güvenliği açısından değerlendirmeleri yapılmıştır. Bu çalışma sonucunda yapılan işlemlerin optimizasyonu sağlanmıştır. Pilot tesis cila ramatı akım şemasında yer alan basamaklara göre işleyişi göstermektedir.

2.basamakta yer alan kral suyuyla altın ramatının reaksiyonun gerçekleştiği işlemde, asit kabininde bulunan kazanda karıştırma, el ile aralıklı olarak yaklaşık 1.5 saat boyunca yapılırken, çalışanlar tehlikeli asit buharlarını, proses gazlarını (NO ve NO₂) solumakta ve sıçrayan kuvvetli asitlere maruz kalmaktadırlar (Şekil 3).



Şekil 3: Kral suyuyla altın ramatı reaksiyonunun gerçekleştiği kazan

Pilot ramat tesisinde gaz yıkama filtreleme sistemi bulunmaktadır. Proses sonucu çıkan gazlar, filtreleme sisteminde bulunan sodyum hidroksitle (NaOH) yıkanarak NO_x emisyon parametresi düşürülmektedir. Emisyon değerleri akredite laboratuvar tarafından düzenli ölçümler sağlanarak, raporlanmaktadır. Bu raporlara göre, NO_x emisyon değerleri 23.8 µg/m³ olduğu ve bakanlık tarafından belirtilen sınır değer (30 µg/m³) altında olduğu görülmüştür.

Cila ramatı metodunda kullanılan kral suyu prosesini, iş sağlığı ve güvenliği bakımından iyileştirmeler yapmak ve çevreye salınan NO_x değerini daha da düşürmek için laboratuvar ortamında deneysel çalışmalar yapılmıştır.

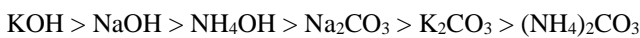
Bu çalışmada kullanılan ekipmanlar;

- Manyetik karıştırıcı balon ısıtıcı,
- 1000 ml. cam reaksiyon balonu ve 4 boyunlu cam kapağı,
- Kurutma borusu,
- Kapiler, civalı termometre ve adaptörü,
- Gaz yıkama şişesi,
- Penta NO ölçüm cihazı
- Laboratuvar tipi vakum pompası,
- Bağlantılar için silikon hortumlar

Deneysel çalışmalarda da kral suyu hazırlamak için hidroklorik asit (%35) ve nitrik asit (%55), kral suyunda çözmek için 2 gr altın (24 ayar), reaksiyon sonu çıkan azot oksit gazının eliminasyonu için sülfamik asit (H₃NSO₃), filtreleme için sodyum hidroksit(NaOH), çözünen altının geri kazanımı için sodyum meta bisülfid ve altın testi için kalay klorür (SnCl₂) ve İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) kullanılmıştır.

Öncelikle ortamda oluşabilecek maksimum NO_x değerinin ölçümü ve azot monoksit gaz-ölçer cihazın değerlendirilmesi için kontrol deneyi gerçekleştirilmiştir. 90 °C sıcaklıkta, 1:3.5 oranında HNO₃ ve HCl cam reaktörde karıştırılmasıyla oluşan kral suyunda, gaz düzenli olarak izlendiğinde, değer sürekli artarak 250ppm'e kadar yükselmiştir.

Kontrol deneylerinden sonra, Şekil 4' de gösterilen deneysel düzenek kapalı çeker ocak içerisinde hazırlanmıştır. Gaz yıkama şişesine, filtreleme için 1molar NaOH çözeltisi hazırlanarak konulmuştur. Azot oksitlerin azaltılması için kullanılan alkali çözeltileri etkenliklerine göre aşağıda belirtilmiştir [14]. Ramat tesislerinde sodyum hidroksit kullanıldığı için (daha ekonomik olmasından dolayı), bu çalışmada da sodyum hidroksit çözeltisi tercih edilmiştir.



Cam reaksiyon balona öncelikle 11M HCl asit çözeltisi ile 2 gram altın (24K) koyulup, manyetik karıştırıcı ve ısıtıcı (90 °C) açık hale getirilerek reaksiyonun hızlanması sağlanmıştır. 11M HNO₃ asit çözeltisi yavaşça eklenerek

kral suyu oluşumu başlatılmıştır. Kısa süre sonra altın, kral suyu içerisinde çözülmüş ve kırmızı-kahverengi renkli NO ve NO₂ gaz oluşumu başladığında, sülfamik asit(H₃NSO₃) katı olarak eklenmiştir (Reaksiyon 9). Sülfamik asit eklenmesiyle kral suyunun oluşumunda ortaya çıkan nitrozil klorür miktarı(Reaksiyon 3) azaltılmıştır. Buna bağlı olarak oluşacak NO miktarı da düşürülmüştür (Reaksiyon 8). Ayrıca, bu reaksiyonda oluşan sülfirik asit (H₂SO₄) ramatta kurşun bulunması durumunda, kurşunu çökerterek altından ayırtmaktadır (Reaksiyon 9). Bu adımda, eklenecek sülfamik asit miktarını belirlemek çok önemlidir. Fazla eklendiğinde altının bir kısmı çökeltiye geçerken, az eklenmesi NO_x miktarının yeterince azalmamasına neden olmaktadır. Sülfamik asit, cam balondaki kral suyuna değişiklik gözlemlenmeye kadar azar azar ilave edilmiştir.



Tablo 2'de NO_x için indirgeyici maddeler, yukarıdan aşağıya pahalılık ve etkenlik açısından sıralanmıştır [15]. Hidrazin en etken maddeyken en pahalı kimyasaldır. Ramatçılık sektörü finansal açıdan dar gelirli grubuna girdiğinden ve sülfamik asidin kolay bulunabilirliğinden dolayı sülfamik asit, indirgen madde olarak seçilmiştir.

Tablo 2: NO_x eliminasyonu sağlayan yaygın amin grupları (-NH₂) [15]

Hidrazin	N ₂ H ₂
Hidroksil amin	HONH ₂
Hidroksil amin Sülfat	(HONH ₂) ₂ · H ₂ SO ₄
Sülfamik Asit	H ₃ NSO ₃
Üre	H ₂ N · CO ₂ · NH ₂

Gaz çıkışı bitinceye yani reaksiyon tamamlanmaya kadar azot oksit ölçer cihaz aktif halde tutulmuş ve izlenmiştir.

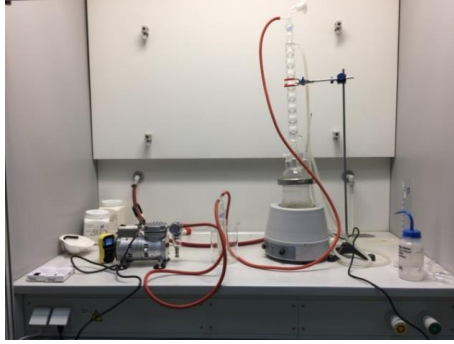
Reaksiyon cam balonunda oluşan sarımsı çözeltili soğuduktan sonra, kral suyunda çözünmeyen maddelerden filtre kağıdıyla ayrıştırılmıştır. İçerisinde altın bulunan sarı çözeltideki altını çökertmek için, hazırlanan sodyum metabisülfid çözeltisi altın çözeltisine eklenmiştir. Tam çökeltilinin oluşmasından sonra, SnCl₂ ile çözeltide altın varlığı ön-kontrolü yapılmıştır. Yapılan çalışmada, çözeltideki altının tamamının çöktüğü belirlenmiştir. Daha sonra ileri analiz yapılarak çözeltideki olası altın varlığı tespit edilmiştir. BOREN Ar-Ge Merkezi Laboratuvarında, İndüktif eşleşmiş plazma-kütle spektrometresi (ICP-MS) ile yapılan analiz sonucunda çözeltide kalan altın miktarının 0.031ppm olduğu ve altının tamamının çöktüğü belirlenmiştir (Tablo 3).

Tablo 3: ICP-MS Analizi sonucu: Çözeltildeki altın miktarı

Analiz/Test Kodu: KA-02

Numune Kayıt No	Numune İşareti	Au ppb
20-H-00067	Numune 1 (Au)	0.031

Daha sonra çökelti süzülüp, tamamıyla kuruduktan sonra tartılarak yüzde verimlilik hesaplanmıştır.

**Şekil 4:** Cila ramatının laboratuvar ortamında dizaynı

5. BULGULAR

DeneySEL çalışmanın, kral suyuyla altın çözünmesi adımı, azot oksit ölçme cihazıyla düzenli olarak yapılan ölçüm, sıfır parametresini deney sonuna kadar, değişim olmadan göstermiştir. Proses ortamda azot oksit gazı oluşumu olmadan tamamlanmıştır.

Deney sonunda 1.983 gram saf altın elde edilmiştir.

Proses verimi;

2 gram 24 k altın kitlesinin içerisinde 1.99 gr saf altın bulunduğundan

$1.983/1.99 \times 100 = \% 99.6$ olarak hesaplanmıştır.

1.99 gram saf altını çözülmek için, 1.95 ml HNO₃, 7 ml HCl, 3 gram katı sülfamik asit ve redüksiyon için 2 gram sodyum bisülfid (NaHSO₃) yeterli olmuştur.

Kral suyuna eklenen katı sülfamik asit, oluşan NO_x miktarını düşürmektedir. Reaksiyon sonucunda ortaya çıkan diazot oksit (N₂O) ise çevre ve insan sağlığı için zararsızdır. Ortamda çalışır halde bulunan NO ölçerle yapılan takipte, solunan havada azot oksitin hiç oluşmadığı tespit edilmiştir.

2 gram saf altın ile yapılan bu çalışmadan sonra altın miktarı azaltılarak deneyler tekrarlanmıştır. 1.5g ve 1g saf altının çözünmesi için kullanılan HCl ve HNO₃ oranları benzerlik göstermiştir (Tablo 4).

Tablo 4: Saf altının çözünmesi için gerekli kral suyu miktarı

Saf altın (24K)	HCl (ml)	HNO ₃ (ml)
1	3.5	0.95
1.5	5.2	1.40
2	7.0	1.90

Daha sonra, altının çözünmesinde sıcaklığın etkisi araştırılmış ve 1.5 g saf altına 3 farklı sıcaklıkta (30°C - 60°C - 90°C) kral suyu uygulanmıştır. Yapılan çalışmada, altının 90 °C de 1.5 saatte (90dk) tamamen çözüldüğü tespit edilmiştir. Bu çözünme süresi 60°C de 105, 30°C de ise 130 dakikaya çıkmıştır. Deney sıcaklığının yükseltilmesiyle altının çözünme hızının arttığı, gaz çıkışının da hızlandığı tespit edilmiştir.

6. SONUÇ

Cila ramatı prosesinde, kullanılan kral suyundan dolayı çalışma ortamında oluşan ve atmosfere salınan NO_x gazları insan sağlığını ve çevreyi tehdit etmektedir. Ramat evlerinde filtrasyon için kullanılan sodyum hidrosit içerikli sulu yıkama filtre sistemi azot oksit emisyonunu düşürmek için yeterli olamamaktadır. Bunun nedeni azot oksidin (NO) suda çözünürlüğünün çok düşük olmasıdır. Ayrıca çalışanlar, proses boyunca kuvvetli asidik yapıda kral suyunu el ile karıştırmakta ve ciddi tehlikelerle karşılaşmaktadırlar. İş sağlığı ve güvenliği adına yapılan optimizasyon çalışmaları sonucunda;

- Fazla kullanılan kimyasallar çevre ve insan sağlığını olumsuz etkilediğinden, HNO₃ kullanımının asgari seviyede tutulması gerekmektedir. Ramat tesisinde 1 gram altını (24k) çözülmek için ortalama 2 ml nitrik asit kullanılırken, bu çalışmada uygulanan proses için 0.95 ml HNO₃ yeterli olmuştur.
- Deney sıcaklığının yükseltilmesiyle altının çözünme hızının arttığı, gaz çıkışının da hızlandığı tespit edilmiştir.
- Cila ramatının kral suyuyla liç adımı sürecince, yapılan azot oksit ölçümünün sıfır "0" değerini göstermesi, **sülfamik asit ile azot oksit indirgeme işleminin** başarılı olduğunu kanıtlamaktadır.
- Proses sonunda %99'un üzerinde altının geri dönüşümü sağlanmıştır. Bu sonuç, altın geri kazanımında **sülfamik asit** kullanımının olumlu bir etkisi olduğunu göstermektedir.
- Çalışanların sağlığını büyük ölçüde tehdit eden "cila ramatı prosesinin optimizasyonu iş sağlığı ve güvenliği açısından büyük önem arz etmektedir. Altının kral suyuyla çözünmesi işleminin kapalı sistemde, otomatik karıştırıcıyla yapılması sonucunda, çalışanlar asit kazanından sıçrayan asitlere maruz kalmayacak, ortamdaki tehlikeli asit buharları ve gazlarını da solumayacaklardır.

KAYNAKÇA

- [1] Who.int. (2019). *Ten health issues WHO will tackle this year*. <https://www.who.int/emergencies/ten-threats-to-global-health-in-2019> [Erişim zamanı; Ağustos, 10, 2019].
- [2] Toraks.org.tr. (2019). *Nefes Alamıyoruz: Partikül Madde Emisyonları Açısından Türkiye'de Hava Kirliliği* |

- Türk Toraks Derneği.*
<https://www.toraks.org.tr/news.aspx?detail=3772> [Erişim zamanı;Ağustos,13, 2019].
- [3] Odası, T. (2019). { HAVA KİRLİLİĞİ RAPORU } TMMOB Çevre Mühendisleri Odası. Cmo.org.tr.http://www.cmo.org.tr/genel/bizden_detay.php?kod=97401&sube=0 [Erişim zamanı;Temmuz,18, 2019].
- [4] Earnshaw, A. and Greenwood, N. (2005). *Chemistry of the elements*. Amsterdam: Elsevier.
- [5] Vural, N. (2005). *Toksikoloji*. Ankara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi.
- [6] Mansouri, A. (1985). Methemoglobinemia. *The American Journal of the Medical Sciences*, 289(5), pp.200-209.
- [7] Who.int. (2019). *WHO | Air quality guidelines - global update 2005*. https://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair/outdoorair_aqg/en/ [Erişim zamanı;Ağustos,22, 2019].
- [8] Warneck, P. (1999). Ch.9 Nitrogen Compounds in the Troposphere. In: *Chemistry of the natural atmosphere*, 71st ed. Elsevier.
- [9] Çetin, Ş. and Ayberk, S. (2007). Azot Oksit Emisyonları ve Çevresel Açidan Değerlendirilmesi. *Endüstri Otomasyon Dergisi*, 118, pp.22-26.
- [10] Richter, A. (2009). Nitrogen oxides in the troposphere – What have we learned from satellite measurements?. *The European Physical Journal Conferences*, 1, pp.149-156.
- [11] J. H. Withgott and S. R. Brennan, “Environment: The Science behind the Stories,” *Pearson*. <https://www.slideserve.com/tyne/lecture-outlines-chapter-17-environment-the-science-behind-the-stories-4th-edition-withgott> [Erişim zamanı;Eylül,11, 2019].
- [12] Erdem, B. (2006). *İkincil Kaynaklardan Altın Geri Kazanımı ve Rafinasyon Prosesinin Optimizasyonu*. Kimya-Metalürji Fakültesi, (yüksek lisans tezi). İTÜ, İstanbul/Türkiye.
- [13] Gündeş, A. (2015). Altın Üretiminde Kullanılan Kral Suyundan Sıvı Gübre Üretimi. *Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 18(2), p.67.
- [14] Kuroпка, J. (2011). Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column. *Environment Protection Engineering*, 37(1), pp.13-22.
- [15] Lyne, E.G., Berryman, A.B., Evans, C.M., Sampat, S., Jensen-Holm, H., “Advances in NOx removal in smelter acid plants”, Proc. Int. Seminar for New Initiatives in the Mining Sector) Chilean Copper Commission, Santiago (2002).