

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLATİN VE PALADYUM ÇÖZÜMLENDİRME VE Pt-Pd ALAŞIMLARINDAN
SAF METAL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yasemin KILIÇ

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

Kasım 2014

Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim

Programı : Herhangi Program

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**PLATİN VE PALADYUM ÇÖZÜMLENDİRME VE Pt-Pd ALAŞIMLARINDAN
SAF METAL ÜRETİMİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Yasemin KILIÇ
(506121224)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İ. Servet TİMUR

Kasım 2014

Anabilim Dalı : Herhangi Mühendislik, Bilim

Programı : Herhangi Program

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506121224 numaralı Yüksek LisansÖğrencisi **Yasemin KILIÇ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**PLATİN VE PALADYUM ÇÖZÜMLENDİRME VE Pt-Pd ALAŞIMLARINDAN SAF METAL ÜRETİMİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İ. Servet TİMUR**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Yrd. Doç. Dr. Işıl KERTİ**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Ercan AÇMA
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **22 Ekim 2014**

Savunma Tarihi : **10 Kasım 2014**

Eğitimim için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayarak beni bugünlere getiren annem ve
babama ithafen...

ÖNSÖZ

Üniversite hayatıma ilk adım atışımdan sonuna kadar ilgisini ve sevgisini bir an olsun benden esirgemeyen, sadece okulda değil hayatımın her alanında bana yol göstererek hocalık yapan, öğrencilerine ve bana hocadan çok baba olan ve desteğini her daim arkamda hissedişimin bana güç ve güven verdiği, gönülden bağlı olduğum değerli hocam Prof. Dr Servet TİMUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam için gerekli olan malzemeyi temin etmemizi sağlayan ve çalışma boyunca bana destek veren Onsa Rafineri'ye, Rafineri Müdürü Met. ve Malz. Müh. Hüseyin HAZIR'a ve rafineri çalışanlarına teşekkür ederim.

Tez çalışmam boyunca numunelerimi büyük bir özen ve sabırla analiz eden Kimya Müh. İnci KOL'a, Kimya Müh. Nihal CEBBAR'a ve Dr. Hakan MORCALI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisansa başladığım ilk günden beri benimle tecrübelerini, ilgilerini, bilgilerini ve sevgilerini paylaşan Dr. Güldem KARTAL ŞİRELİ'ye ve Araş. Gör. Levent KARTAL'a teşekkür ederim.

Bana yol göstermekten hiç usanmayarak hem arkadaşlık hem de ablalık yapan Met. Yük. Müh. Cevahir DURMAZ'a, yardıma her ihtiyaç duyduğumda yanımda bulduğum Met. Yük. Müh. Candeniz UYSAL'a, arkadaşlığıyla ve güzel kalbiyle beni yalnız bırakmayan Met. Yük. Müh. Hasan Fehmi ÇAPIN'a, yardımseverliğin en kibar halini bana gösteren Mak. Müh. Gülcan YAVUZ'a, keyifli sohbetleriyle bana kahveyi sevdiren ve sıkıntılı süreçleri çekilir hale getiren dert ortaklarım, kriz anlarımdan kurtarıcıları canım arkadaşlarım Met. Yük. Müh. Hasret AĞIRCAN'a, Met. Müh. Aysel ŞEN'e, Met. Yük. Müh. Bengisu YOLCU'ya, Met. Yük. Müh. Perim ÖZKALAFAT'a ve Met. Yük. Müh. Çağatay YELKARASI'na teşekkürü borç bilirim.

Sadece yüksek lisans çalışmalarım süresince değil, hayatlarıma girdikleri ilk günden beri zor zamanlarımda beni ayağa kaldıran, kahkahalarıma ortak olan, üniversite yıllarımdan ömrümün sonuna kadar hatırlanacak güzellikte olmasını sağlayan ve varlıklarına hep şükrettiğim canım dostlarım Bilgecan ÇAKICI'ya, Deniz Bilge KILINÇOĞLU'na, Kadir GÜLTEKİN'e, Melike MORALAR'a, Nagihan ULA'ya, Ömür UZUNKAYA'ya ve Umut AKIN'a teşekkür ederim.

Her daim yanımda olduğunu bildiğim, bana arkadaştan öte kardeş olan, benimle hep gurur duyduğunu hissettiğim ve tez çalışmam boyunca benimle birlikte üzülen, sevinen, heyecanlanan, tüm duygularıma ortak olan can dostum Ecem SONGELEN'E desteği için sonsuz teşekkür ederim.

Her koşulda maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen, gerçekçi yaklaşımlarıyla bana ışık tutan, sahip olduğu her şeyi benimle paylaşan ve varlığıyla

huzur vererek bu hayatta bana yol arkadaşı olan değerli insan Doğuş HANGÜL'e çalışma boyunca bana gösterdiği sabır, anlayış ve ilgi için çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım süresince de madden ve manen bana hep destek olan, hayatta öğrendiği tüm doğruları benimle paylaşan, her daim beni koruyup kollayan ve kardeşi olmaktan dolayı gurur duyduğum canım ağabeyim Yasin KILIÇ'a ve hayatımıza girdiği ilk günden beri beni hep benimseyen, seven ve destekleyen, sayesinde hep hasret duyduğum bir ablaya kavuştuğum Ayşe KILIÇ'a tüm yardımları için teşekkürü borç bilirim.

Son olarak bu tezi verebilmemdeki en büyük emeğe sahip olan, bana yol göstermekten hiç bıkmayan, beni okutmak için hiçbir fedakârlıktan kaçınmayan, varlıklarına, sevgilerine ve yüce fikirlerine her zaman ihtiyaç duyduğum ve beni kendiyile gurur duyma mutluluğunu tadabilen bir evlat olarak yetiştiren çok kıymetli annem Günay KILIÇ'a ve kudretli babam İlyas KILIÇ'a sonsuz teşekkür ederim.

Aralık 2014

Yasemin KILIÇ
(Metalurji ve Malzeme Mühendisi)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Tezin Amacı	1
2. TEORİK BİLGİLER.....	3
2.1 Platin Grubu Metaller (PGM)	3
2.2 Platin Grubu Metallerin Tarihçesi.....	3
2.3 Platin Grubu Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri.....	4
2.3.1 Platin grubu metallerin fiziksel özellikleri.....	4
2.3.2 Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri	5
2.4 Platin Grubu Metallerin Kullanım Alanları	7
2.5 Dünya’da Platin Grubu Metaller	8
2.6 Platin ve Paladyum.....	9
2.7 Platin Grubu Metalleri Ayırma Kimyası	13
2.8 .Platin Grubu Metallerin Rafinasyon Yöntemleri	17
3. KONUyla İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR.....	25
4. DENEYSEL .ÇALIŞMALAR.....	31
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Malzemeler.....	31
4.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler ve Deneylerin Yapılışı.....	33
4.2.1 Çözündürme.....	34
4.2.2 Gümüş (Ag) çöktürme	34
4.2.3 Altının (Au) ayrılması.....	34
4.2.4 HNO ₃ buharlaştırma.....	34
4.2.5 Pt(II) → Pt(IV) oksidasyonu	34
4.2.6 (NH ₄) ₂ PtCl ₆ çöktürmesi	34
4.2.7 Pd(II) → Pd(IV) oksidasyonu	35
4.2.8 pH ayarlama	35
4.2.9 (NH ₄) ₂ PdCl ₆ çöktürme	35
5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER	37
5.1 Çözündürme Deneylerine Ait Sonuçlar ve Parametrelerin İncelenmesi.....	37
5.1.1 Asit karışım oranının belirlenmesi.....	37
5.1.2 HCl/Pt oranının platin çözündürmeye etkisi.....	38
5.1.3 HCl/Pd oranının paladyum çözündürmeye etkisi	40

5.2 Platin ve Paladyum Amonyum Tuzları Çöktürme Deneylerine Ait Sonuçlar ve Parametrelerin İncelenmesi.....	43
5.2.1 Süre parametresinin incelenmesi.....	44
5.2.2 Sıcaklık parametresinin çöktürmeye etkisi	47
5.2.3 NH ₄ Cl miktarının çöktürmeye etkisi.....	48
5.2.4 Paladyum çöktürme için pH değerinin belirlenmesi	51
6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER	55
KAYNAKLAR.....	57
ÖZGEÇMİŞ.....	59

KISALTMALARve TANIMLAMALAR

PGM	: Platin Grubu Metal
ICP	: Inductively Coupled Plasma
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu
XRF	: X-Işını Floresans Spektrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1 : PGM’lerin fiziksel özellikleri.....	5
Çizelge 2.2 : PGM’lerin çeşitli ortamlardaki korozyon dirençleri.	7
Çizelge 2.3 : PGM’lerin sulu klorürlü ortamda bulunan bileşikleri.	14
Çizelge 5.1 : Başlangıç ana çözeltisinin konsantrasyonu	43

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : 2009-2013 yılları arasında dünyada platin üretimi.....	10
Şekil 2.2 : 2009-2013 yılları arasında sektörlere göre platin talebi.....	11
Şekil 2.3 : Paladyumun kullanım alanları.....	13
Şekil 2.4 : Sulu çözeltilerde bulunan PGM'lerin redoks potansiyel değerleri.	15
Şekil 2.5 : 1 M HCl içinde PGM'lerin oksidasyon durumları.....	16
Şekil 2.6 : Pt-Cl-H ₂ O - Pd-Cl-H ₂ O sistemine ait Pourbaix diyagramı	16
Şekil 2.7 : Pt-Cl-H ₂ O - Pd-Cl-H ₂ O - Au-Cl-H ₂ O sistemine ait Pourbaix diyagramı. 17	
Şekil 4.1 : Deney düzeneğinin şematik çizimi.	32
Şekil 4.2 : Çözme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.....	32
Şekil 4.3: Platin grubu metalleri içeren ikincil hammadde kaynaklarından platin ve paladyum rafinasyon prosesi.....	33
Şekil 5.1: HCl/HNO ₃ oranına bağlı olarak çözünen Platin oranı değişimi.....	38
Şekil 5.2: Platin çözündürme işlemi sonunda elde edilen çözelti.....	39
Şekil 5.3: Farklı HCl/Pt oranlarında zamana bağlı çözündürme verimi grafiği. ...	40
Şekil 5.4: Paladyum çözündürme işlemi sonunda elde edilen çözelti.....	41
Şekil 5.5: Zamana bağlı Pd çözündürme verimi değişimi.....	42
Şekil 5.6: HCl/Pd ≥ 12 koşulunda plaka paladyumun zamana bağlı çözünme davranışı.	42
Şekil 5.7: Çöktürme sürecinin tamamlanması için gerekli sürenin optimizasyonu... 45	
Şekil 5.8: Çözelti içerisindeki Pt miktarının endüstriyel uygulama miktarının altına düşürülmesi ve ideal çöktürme süresinin karşılaştırılması.	46
Şekil 5.9: Amonyumplatinklorür tuzunun selektif çöktürme aşamalarına ait görseller.	47
Şekil 5.10: Sıcaklığın çöktürme verimine etkisi.....	48
Şekil 5.11: Stokiyometrik fazla NH ₄ Cl kullanımının çöktürme verimine etkisi.....	49
Şekil 5.12: Çöktürülen amonyum hekzakloroplatinat tuzu.	50
Şekil 5.13: İdealize edilmiş koşullarda çöktürülmüş saf (NH ₄) ₂ PtCl ₆ tuzuna ait SEM fotoğrafları [Oda sıcaklığı, pH < 1, C _{Pt} = 2,7 g/L, t $\geq$ 4 saat].	50
Şekil 5.14: Çözelti pH değeri ve çözelti serbest klorür iyon konsantrasyonuna bağlı olarak Pd-Cl çözünürlük değişimi ve oluşan bileşikler.....	51
Şekil 5.15: Çözelti pH değerine bağlı olarak çöktürme verimi.	52
Şekil 5.16: Çöktürme yapılan çözeltiye, filtrasyon ve kurutma sonrasına ait görsel. 53	
Şekil 5.17: İdealize edilmiş koşullarda çöktürülmüş (NH ₄) ₂ PdCl ₆ tuzuna ait SEM görüntüleri.	53
Şekil 5.18: Yetersiz oksidasyon uygulanması durumunda çöken Pd(NH ₄) ₂ Cl ₄ tuzuna ait XRD difraktogramı.	54

PLATİN VE PALADYUM ÇÖZÜMLENDİRME ve Pd-Pt ALAŞIMLARINDAN SAF METAL ÜRETİMİ

ÖZET

Gelişen teknoloji ve değişen çevre düzenlemeleriyle birlikte platin grubu metallerin kullanım alanları gittikçe genişlemektedir. Kullanım süresi dolarak atık sınıfına giren ve platin grubu metalleri içeren malzemelerin geri dönüşümü, değerli metallerin diğer metallerde bulunmayan kendilerine özgü üstün özelliklerinden, doğada az bulunurluklarından ve bunların sonucu olarak da yüksek fiyatlarından dolayı büyük önem teşkil etmektedir. Ancak bu tür bir rafinasyonu gerçekleştiren işletme sayısının dünyada çok az olmasının yanı sıra, bu konuyla ilgili akademik çalışma da oldukça sınırlıdır. Bu tez kapsamında platin ve paladyumun çözünme ve çöktürme davranışları incelenerek parametreler optimize edilmiş ve gerek ekonomik, gerekse çevresel yönden en uygun yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır.

Platin grubu metaller periyodik tablonun 8B grubunda bulunan; platin, paladyum, rodyum, rutenyum, osmiyum ve iridyumdan oluşan elementlerdir. Platin grubu metaller genel olarak atom ağırlıkları, yoğunlukları, ergime noktaları ve kaynama noktaları yüksek elementlerdir. PGM'ler yüksek termal iletkenliğe ve yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir. PGM'lerin EMF değerleri bu metallerin iyonlarının kolayca redüklenebildiğini ve sonuç olarak metalik halde kalma eğiliminde olduklarını göstermektedir.

PGM'ler kimyasal olarak özellikleri bakımından da birbirlerine çok benzerler. En temel ortak kimyasal özellikleri sahip oldukları düşük elektron afiniteleridir. Elektron afiniteleri düşük bu PGM'ler çeşitli kompleks tuzlar meydana getirirler. Platin grubu metallerin oluşturduğu kompleks tuzlar, bu çalışmanın özgün değerini oluşturan en temel etkenlerden biridir. Yüksek termodinamik kararlılığa sahip PGM'ler anodik veya oksitleyici ortamlarda üzerlerinde oksijen emilimiyle oluşan ince oksit tabakası sayesinde pasifleşerek korozyona karşı direnç gösterirler. Bu nedenle çözünürlüğü yüksek karmaşık iyonların yokluğunda, platin grubu metaller alkali, tuz ve asidik çözeltilerde korozyona karşı dirençlidir.

PGM'ler üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanına sahip olmaya başlamışlardır. Saflıkları, estetik görünimleri, renkleri, dayanıklılıkları, sertlikleri, paslanma ve kararmaya karşı dirençleri sebebiyle kuyumculuk sektörü PGM'lerin en çok kullanıldığı alanlardan biridir. Katalitik özellikleri sebebiyle PGM'lerin en geniş uygulama alanı bulduğu sektör otomobil katalizörleridir. Elektrik ve termal iletkenlikleri yüksek olan PGM'ler hard disk sürücülerin kaplamalarında, fiber optik kablolarda, termokupullarda ve seramik kapasitörlerde kullanılarak elektronik sektörünün de vazgeçilmezi haline gelmeye başlamışlardır.

Platin grubu metalleri ayırma kimyasına bakıldığında göze çarpan ilk özellik soymetal olmalarıdır. Bu durum hemen hemen bütün baz metalleri çözen sulu ortamlara karşı gösterdikleri eylemsizliği ifade etmektedir. Klorokompleksler platin grubu metal kimyasının en önemli alanıdır. Bunun sebebi klorürlü çözeltilerin bütün PGM'lerin çözüldüğü ve zenginleştirmenin gerçekleştirildiği uygun maliyetli tek seçenek olmasıdır. Rutenyum hariç bütün PGM'ler kuvvetli klorürlü ortamda +4 değerlikli formlarında hekza klorokompleksler oluştururlar. Bu hekzakloro türler amonyum tuzu olarak sulu klorür çözeltilerinden çöktürülüp alınabilirler.

Çevresel, ekonomik ve ticari sebepler göz önünde bulundurulduğunda PGM rafinasyonu, önemi gittikçe artan bir süreç haline gelmiştir. Atık ve hurdalardan değerli metal rafinasyonunun pirometalurjik ve hidrometalurjik olmak üzere iki farklı temel yöntemi vardır. Ancak pirometalurjik yöntem PGM'lerin ergime noktalarının çok yüksek oluşunu gereksiz enerji tüketimine yol açarak maliyeti yükseltmesi ve çevre dostu olmaması nedeniyle hidrometalurjik yöntem kadar tercih edilmemektedir. Hidrometalurjik yöntem kapsamında ise hidroliz, destilasyon, organik çöktürme, solvent ekstraksiyon, sıvı membran ekstraksiyonu, katı-sıvı ekstraksiyon, iyon değiştirici reçineler ve selektif çöktürme en çok kullanılan PGM rafinasyon yöntemleridir. Bu çalışmada da hidrometalurjik yöntem tercih edilmiş, çözümlendirme aşamasından sonra selektif çöktürme gerçekleştirilerek platin ve paladyumun rafinasyonu yapılmıştır.

Tez çalışmasında çözümlendirme parametrelerinin incelenmesi için saf platin ve paladyum levhalar, çöktürme parametrelerinin incelenmesi için ise altın rafinasyonu yapan bir işletmenin reçine geri kazanım sisteminden ve gümüş rafinasyon çamurundan oluşan alaşımlar kullanılarak altın, gümüş, platin ve paladyum içeren malzemelerin çözümlendirilmesi sonucu elde edilen çözeltiler kullanılmıştır.

Çözümlendirme deneyleri kral suyunda gerçekleştirilmiştir. İncelenen deneysel parametreler çözümlendirme süresi ve HCl/Me(Pt-Pd) oranı olup, kral suyu içindeki optimum HCl miktarı belirlendikten sonra kral suyu bünyesinde kullanılan HNO₃ miktarının azaltılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Çözümlendirme işlemi için gerekli asit karışım oranının belirlenmesi için HCl/HNO₃ oranına bağlı seri deneyler yapılmış ve kullanılacak asit karışımının HCl/HNO₃ ≥ 4 olması gerektiği görülmüştür. HCl/HNO₃ oranının büyük seçilmesi çöktürme aşamasında gereksiz kaynatma ile nitrat uzaklaştırma aşamasından kaçınmak için de oldukça önemlidir. Endüstriyel uygulamada limitli HNO₃ kullanımından dolayı çözünmeden kalması muhtemel platinin bir sonraki çözümlendirme işlemine girdi olarak kullanılmasıyla bu sorunun çözülebileceği öngörülmüştür. Bunun yanı sıra kral suyunda gerekli HCl miktarı HCl/Pt=12 oranına göre belirlenmiş ve HCl/Pt=24 ve HCl/Pt=36 oranlarında da deneyler gerçekleştirilmiştir. Çevresel faktörler, insan sağlığı ve ekonomik etkenler göz önünde bulundurularak HCl/Pt=12 oranı yeterli görülmüş ve bu değer optimum HCl miktarı olarak belirlenmiştir. HCl/Pt oranı haricinde sıcaklık, HNO₃ miktarı, süre gibi diğer parametreler sabit tutularak yapılan seri deneylerde çözünmenin 6 saatte tamamlandığı tespit edilmiş ve deneyler için 6 saatlik süre optimum kabul edilmiştir.

Paladyum çözümlendirme deneylerinde kral suyu hazırlanırken kullanılan HCl miktarı da platin ile aynı orana göre belirlenmiş, deneysel bütünlüğün sağlanması adına $HCl/Pd \geq 18$ için de deneysel çalışmalar gerçekleştirilerek $HCl/Pd=12$ oranının doğruluğu teyit edilmiştir. Paladyum deneyleri sonucunda çözeltide serbest klor iyonu eksikliğine bağlı herhangi bir çökme davranışı ile karşılaşılmamıştır ancak deneysel çalışmalarda kullanılan paladyumun azlığı sebebiyle ortaya çıkmadığı düşünülen bu risk nedeniyle endüstriyel uygulamalarda çözümlendirme aşamasında sisteme NaCl ilavesi bu riskin bertaraf edilmesi açısından yararlı olacaktır

Platin ve paladyum amonyum tuzları çöktürme deneyleri kapsamında süre, sıcaklık, NH_4Cl miktarı ve çözelti pH değeri parametreleri incelenmiştir. Çöktürme seri deneylerine başlamadan önce altın varlığında paladyum ve platinin amin bileşiği halinde çökmesinin gerçekleşmemesinden dolayı önce sodyum metabisülfid ilavesi katkısı ile altının selektif çöktürülmesi gerçekleştirilmiştir. Altının tamamı çözeltiden uzaklaştırıldıktan sonra platin paladyum çöktürme deneylerine geçilmiş, öncelikle çöktürme için gerekli optimum sürenin belirlenmesi için 24 saatlik bir deney gerçekleştirilmiş ve optimum çöktürme süresi 4 saat olarak belirlenmiştir.

Sıcaklık parametresinin çöktürmeye etkisinin incelenmesi için ilave edilen NH_4Cl miktarı sabit tutularak 4 saat süreyle oda sıcaklığında (25 °C), 50 °C ve 80 °C’de deneyler gerçekleştirilmiş ve yapılan analizler sonucunda maksimum verim oda sıcaklığında (25 °C) elde edilmiştir. Literatürde de benzer sonuçlara rastlanmakla beraber bu durum yükselen sıcaklıkla birlikte platin komplekslerinin çözünürlüğünün de artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

Çöktürme işleminin gerçekleşmesi için içinde platin ve paladyum bulunan kral suyuna doymuş NH_4Cl çözeltisi ilave edilerek platin $(NH_4)_2PtCl_6$ (amonyum heksakloropilatınat) tuzu, paladyum ise $(NH_4)_2PdCl_6$ (amonyum heksakloropaladat) tuzu olarak çöktürülmektedir. Bu işlemlerde ilave edilen NH_4Cl miktarı çöktürme deney parametresi olarak belirlenmiş ve NH_4Cl ’nin stokiyometrik katlarında çöktürme verimi incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda kullanılan NH_4Cl miktarı ile çöktürme veriminin doğru orantılı olarak arttığı görülmüştür. Bu durumda platin için ideal koşullarda [T =oda sıcaklığı, $pH < 1$, $C_{Pt}=2,7$ g/L, $t \geq 4$ saat] optimum NH_4Cl miktarı stokiyometrik miktarının 4 katı olarak belirtilmiştir.

Platin çöktürme aşamasından sonra paladyum çöktürme aşamasına geçilmiştir. Belirlenen optimum sıcaklık, süre ve NH_4Cl miktarları paladyum için de geçerli olup farklı olarak paladyum Pd^{2+} değerliğinden Pd^{4+} değerliğine yükseltgenmiş ve pH ayarlaması yapılmıştır. Paladyumu yükseltgemek için perklorat çözeltisi kullanılmıştır. Çözelti pH değeri 4,8 ve 12’de yapılan deneyler sonucunda en yüksek verim pH 12 değerinde elde edilmesine rağmen, aşırı metal hidroksit oluşumu ve temiz bir çökelti eldesinin laboratuvar şartlarında zor olması nedeniyle çözelti pH değerinin 4’ten büyük olması tercih edilmemiştir.

Tez kapsamında yapılan seri deneyler sonucunda platin-paladyum alaşımlarından rafinasyon yöntemiyle metal eldesine dair parametrelerin optimize edildiği ve geliştirildiği takdirde çok daha umut verici bir yöntem olacağı tespit edilmiştir.

PLATINUM AND PALLADIUM DISSOLVING AND PRODUCTION OF PURE METALS FROM Pt-Pd ALLOYS

SUMMARY

With the improving technology and new environmental regulations, the area of use of PGMs are increasing. The recycling of materials with finished exposure time and including precious metals is of capital importance due to distinctive characteristics of precious metals, their rarity and their high price. However, the number of plants that perform this kind of a refining is too less and academic studies are terrificly limited. Within the scope of this thesis, the dissolution and precipitation characteristics of platinum and palladium were examined and the best method was tried to be developed for both economic and environmental aspects.

Being in the 8B group in the periodic table, PGMs include platinum, palladium, rodium, ruthenium, osmium and iridium. Platinum has been known since 1978 and other metals in the group have been known since the beginning of 1800s. PGMs, which are very similar in terms of physical and chemical properties and exist together in the nature, are rarer than other metals and of capital importance technologically.

PGMs are elements generally with high atomical mass, density, melting point and boiling point. PGMs also have high thermal and electrical conductivity. The EMF values of PGMs clearly show that the ions of these metals are reduced easily and they tend to be at the metallic state.

PGMs resemble to each other in terms of their chemical properties. The basic chemical characteristic of them is their low electron affinity. These PGMs with low electron affinity form some various complex salts. The complex salts formed by PGMs are one of the most important eigen value of this study. Platinum group metals that are malleable and with high corrosion resistance have a high catalytic capability. Platinum and palladium are capable of absorbing very large volumes of hydrogen gas and due to this property of them, they are widely used in automobile catalysts. PGMs with high thermodynamic stability show great resistance to corrosion by becoming passive due to the thin oxide film they form in anodic or oxidizing atmosphere that is formed by oxygen absorption. Therefore, in the absence of complex ions with high solubility, platin group metals are resistant to alkali, salt and acidic solutions.

Platin group metals have started to have a vast area of usage because of their excellent physical and chemical properties. Jewellery sector is a sector in which PGMs are commonly used due to their purity, eaesthetic appearance, colors, endurance, hardness and resistance against rusting and tarnishing. Because of their

catalytic properties, PGMs are most commonly used in automobile catalysts sector. They are also becoming indispensable for electronic sector by being used in the coating of hard disc drivers, fiberoptic cables, thermocouples and ceramic capacitors since they have high electrical and thermal conductivity. Other than that, they are commonly used in medical and dental industry, artificial fertilizers, blasting agents, silicon fabrication in aviation, automotive and construction sectors, coins and LCD display production

PGMs exist in nature together or with nickel or copper and their main source is in South Africa (Bushveld Igneous Complex). The other primary producers of platinum group metals are in Canada, Russia and America. While platinum is the prominent element in South Africa, the biggest producer of palladium is Russia. North America and Zimbabwe are the other PGM producers.

The most remarkable characteristic of platinum group metals is their nobility when their separation chemistry is considered. This represents their resistivity against aqueous solutions which dissolve almost all base metals. Chlorocomplexes are the most significant area of PGM chemistry. The reason for that is chloride solution is the only cost-effective option for performing enrichment. All PGMs except ruthenium form hexachlorocomplexes in chloride solutions by having +4 state. This hexachloro species can be precipitated from their aqueous chloride solutions as ammonium salts. Forming volatile tetraoxides is another option that is being used in PGM separation. Other than these, oxidation states and redox potentials are one of the most distinct characteristics of PGMs both for this study and for general application.

The importance of PGM refining process is on the increase when economic, environmental and commercial subjects are considered. There are two basic methods for the refining of precious metals from wastes and scraps: hydrometallurgy and pyrometallurgy. However, pyrometallurgical method is not mostly preferred due to high melting points of PGMs that result in excessive amounts of energy consuming and high cost and it is not environmental friendly. Within the scope of hydrometallurgical method, hydrolysis, distillation, organic precipitation, solvent extraction, liquid membrane extraction, solid-liquid extraction, ion-exchanger resins and selective precipitation are the mostly used refining methods for PGMs. Hydrometallurgy was preferred in this study too and after dissolving step refining of platinum and palladium was implemented by selective precipitation. In this regard, refining process is started with silver precipitation after the dissolution treatment in aqua regia is finished. After silver, in order to remove the gold from the solution, gold precipitation is achieved by Fe^+ or NaHSO_3 solutions. After this step, in order to discard the existence of excess amount of oxidant, the evaporation of redundant nitric acid is performed. After precipitation of platinum as $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ salt with NH_4Cl addition, palladium is oxidized from Pd^{+2} to Pd^{+4} state and is precipitated as $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ salt with NH_4Cl .

In this thesis study, pure platinum and palladium plaques are used for examining dissolution parameters. For precipitation parameters, alloys from a silver refining mud and resin recovery system of a plant were dissolved and these solutions were used.

Dissolution experiments were performed in aqua regia. Test parameters are dissolution time and HCl/Me(Pt-Pd) rate. After determining the optimum HCl amount in aqua regia, some studies were performed intended to reduce the amount of HNO₃ in aqua regia.

In order to determine the acid mix proportion, a series of experiments were executed reliant to HCl/HNO₃ rate and it was observed that the mixing proportion should be HCl/HNO₃ ≥ 4. It is significant to have this rate higher for avoiding the unnecessary boiling for the evaporation of HNO₃ in the precipitation step. For industrial applications it is recommended to have the platinum, which may not be dissolved due to limited use of HNO₃, as input to next process. Other than this, the necessary amount of HCl in aqua regia was defined according to HCl/Pt=12 rate and experiments were done for HCl/Pt=24 and HCl/Pt=36 rates. HCl/Pt=12 is recognized sufficient for dissolution when environmental and economic factors and human health are considered and this value is accepted as the optimum value. In the experiments achieved by keeping the other parameters except HCl/Pt same, it was seen that dissolution was completed in 6 hours and this time is accepted as the optimum time for the experiments. However, for the industrial applications, 4 hours is recommended by considering granule or popcorn shape material is used instead of plaques as we did in the experiments and because of the increase in the surface area, materials act more reactive which result in a shorter dissolution time.

For palladium dissolution tests, the amount of HCl in aqua regia is accepted the same with the platinum but for the experimental integrity, experiments for HCl/Pd ≥ 18 rate were achieved and the correction of the HCl/Pd=12 rate was practiced. At the end of the palladium experiments, no precipitation action was observed depending on the lack of free chloride ions. However, it is thought that this could be due to the minority of the amount of palladium used in the experiments. Thus, it is suggested in industrial uses to add NaCl in the dissolving step in order to avoid this risk.

Within the scope of precipitation of platinum and palladium ammonium salts experiments; time, temperature, amount of NH₄Cl added and pH value of the solution were examined as the test parameters. Before starting precipitation experiments, the selective precipitation of gold was performed with the addition of sodium metabisulphite since it is not possible to precipitate platinum and palladium as amine compounds in the presence of gold. After the elimination of gold, precipitation experiments was started. First, a series of experiments (1 min, 3 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 24 h) were executed in order to define the optimum time for precipitation. When the analysis results were examined, it was observed that there is not a remarkable change in the amount of precious metal in the solution after 4 hours. Thus 4 hours is accepted as the optimum precipitation time.

In order to examine the effect of temperature to precipitation, experiments were done at room temperature (25 °C), 50 °C and 80 °C by using optimum amount of NH₄Cl for 4 hours. Maximum yield was achieved at the room temperature and this is correlated with the increasing solubility of platinum complexes with the increasing temperature.

For the precipitation process, saturated NH_4Cl solution was added to aqua regia solution with platinum and palladium inside. Platinum was precipitated as $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (ammonium hexachloroplatinate) salt and palladium was precipitated as $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ (ammonium hexachloropalladate) salt. In these treatments, amount of NH_4Cl was examined as a test parameter and in the analysis results, it was observed that precipitation yield is increasing proportionally with the amount of NH_4Cl added. In this case in the ideal conditions for platinum [$T=\text{room temperature}$, $\text{pH}<1$, $C_{\text{Pt}}=2,7 \text{ g/L}$, $t\geq 4 \text{ h}$], optimum NH_4Cl amount was accepted as the 4 times of the stoichiometric amount of NH_4Cl .

After platinum precipitation, palladium precipitation process was started. The defined optimum values for time, temperature and NH_4Cl amount are valid for palladium, too. However, different than the platinum, palladium was oxidized from Pd^{+2} to Pd^{4+} state and pH adjustment was carried out. In order to oxidize palladium, perchlorate solution was used. As a result of the experiments performed for pH 4, pH 8 and pH 12 values, the maximum yield was received at pH 12. However due to excess formation of metal hydroxides and difficulty of achieving a clean precipitate in laboratory conditions, the second best result which is pH 4 was chosen as the optimum value.

As a result of the experiments within the scope of the study, parameters related to platinum and palladium refining were optimised and it was confirmed that this will be a more promising method in case it is developed.

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojiyle ve değişen çevre düzenlemeleriyle birlikte platin grubu metallerin kullanım alanları gittikçe genişlemektedir. Kullanım süresi dolan ve içinde platin grubu metalleri içeren malzemeler, bu metallerin diğer metallerde bulunmayan özelliklerinden, doğada az bulunurluklarından ve bunların sonucu olarak da yüksek fiyatlarından dolayı geri kazanım açısından oldukça büyük önem teşkil etmektedir. Günümüzde teknoloji ve sahip olunan bilginin el verdiği ölçüde geri kazanım çalışmaları yapılmakta, platin grubu metallerin rafinasyonu birbirinden farklı yöntemlerle dünyada sayıca çok az işletmede gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında platin grubu metallerin çözünme ve çökme davranışları incelenerek parametrelerin optimize edilmesi amaçlanmış, gerek ekonomik gerekse çevre açısından en uygun yöntem geliştirilmeye çalışılmıştır.

Platin grubu metaller sahip oldukları üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle diğer metallerden farklı bir yere sahiptirler. Ekonomik değerleri yüksek olan bu metallerin geri kazanımı büyük önem taşımaktadır. Dünyada otokatalizör, dişçilik alaşımları, kuyumculuk, kanser ilaçları, elektronik parçalar gibi çok farklı ve geniş alanlarda kullanılan platin grubu metaller, doğada az bulunmaları ve yüksek fiyatları sebebiyle kullanım süresi dolan malzemelerden geri kazanılmaya çalışılmaktadır. Fakat platin grubu metallerin farklı kimyaları, sürecin zorluğu ve bilgi eksikliği sebebiyle bu alanda yapılan çalışmalar çok sınırlıdır. Bu tez kapsamında platin grubu metallerin diğer metallerden ayrılan farklı çözünme ve çöktürme kimyalarından faydalanılarak platin ve paladyumun ikincil hammadde kaynaklarından rafinasyonundaki parametrelerin optimizasyonu amaçlanmıştır.

1.1 Tezin Amacı

Bu tez kapsamında da ikincil kaynaklı bir hammaddeden değerli metallerin geri kazanımında hidrometalurjik yöntem kullanılarak uygun çözümlendirme ve çöktürme parametrelerinin optimizasyonu amaçlanmıştır.

2. TEORİK BİLGİLER

2.1 Platin Grubu Metaller (PGM)

Platin grubu metaller periyodik tablonun 8B grubunda bulunan; platin, paladyum, rodyum, rutenyum, osmiyum ve iridyumdan oluşan elementlerdir[1]. Platin 1748'ten bu yana, gruptaki diğer metaller ise 1800'lerin başından beri bilinmektedirler [2]. PGM'ler diğer değerli metallere göre daha az bulunmakta ve teknolojik yönden daha çok önem taşımaktadır [3]. Fiziksel ve kimyasal olarak oldukça benzer olan ve doğada genellikle bir arada bulunan platin grubu metaller sahip oldukları farklı ve olumlu özellikleri ile diğer metallerden sıyrılmakta, günümüzde de giderek genişleyen bir kullanım alanına sahip olmaktadır.

2.2 Platin Grubu Metallerin Tarihçesi

Platinin ilk keşfedilmesiyle ilgili net bir tarihe rastlanmasa da 1500 ile 1700 tarihleri arasında Batı dünyası tarafından kendine has özellikleriyle ayrı bir metal olarak yavaş yavaş tanınmaya başlamıştır. İlk kaynak şu an Kolombiya'da olan New Granada'da, altın madeni çıkarma esnasında sorun teşkil eden malzeme olarak bulunmuştur. Ancak 1750'lerden itibaren platin ayrı bir metal olarak elde edilmeye başlanmış ve dekoratif amaçla kullanım alanı bulmuştur[4,5].

1750 ile 1820 yılları arasında çeşitli platin grubu metalleri birbirinden ayırma ve platin grubu metal kimyasının temel özellikleri hakkında büyük ilerleme kat edilmiştir. Bunlardan biri 1751 yılında Scheffer'ın NH_4^+ iyonlarının klorlu çözeltilerdeki platini çözünmez tuz olarak çöktürdüğünü keşfetmesidir. Bu yöntem günümüzde PGM rafinasyonunda hala yaygın olarak kullanılmakta, bu tezin de temel metotlarından birini oluşturmaktadır. Bu yıllar arasında PGM'lerin fiziksel metalurjisine ve üretim yöntemlerine de ağırlık verilmiştir[4,5].

1820 ile 1900 arasında platin grubu metallerle ilgili 4 önemli gelişme meydana gelmiştir. Bunlardan ilki bu metaller için endüstriyel ölçekli entegre rafinasyon

proseslerin geliştirilmesidir. Bu prosesler kral suyu liçi, Os distilasyonu, platinin $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ olarak çöktürülmesi ve paladyumun $\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2$ olarak çöktürülmesi gibi yöntemleri içermektedir. İkinci büyük gelişme platin grubu metallerin ekstraksiyonunu, üretimini ve rafinasyonunu yapan endüstrilerin kurulmasıdır. Bunlar arasında Johnson Matthey, Hereaus, Desmontis Quennesen, Bishop ve Baker-Engelhard bulunmaktadır. Üçüncü gelişme platin grubu metallerin ve madenlerinin uluslararası ticaretine başlanmasıdır. Bu, önce Kolombiya ile başlamış, daha sonra Rusya'daki kaynaklarla devam etmiştir. Son olarak dördüncü büyük gelişme bu metallerin üretiminde daha gelişmiş tatmin edici yöntemlerin bulunması ve korozyona dirençli hatlarda ve benzeri yerlerde kullanılmaya başlanmasıdır [4,5].

1900 ile 1960 yılları arasında platin grubu metallerin oldukça fazla miktarda yeni kaynağı keşfedilmiştir. Kolombiya ve Rusya'daki kaynaklar hala kullanılmaktadır. Ancak Kanada Sudbury'deki Cu-Ni maden yatakları 1920'lerden 1930'ların başına kadar çok önemli bir kaynak haline gelerek piyasada bir hayli baskın olmuştur. Bu dönemde rafinasyon yöntemleri geliştirilmeye devam edilmiştir. 1970'lere kadar dünyaca kullanılan Inco Prosesi bunun iyi örneklerinden biridir. Bunun yanı sıra PGM'lerin katalitik özellikleri de bu periyotta keşfedilmeye başlanmıştır[4,5].

Modern döneme bakıldığında PGM kullanımı aralığında ve miktarında aşırı bir büyüme olduğu görülür. Bu dönemdeki belki de en önemli gelişme PGM'lerin ikincil kaynaklardan kazanımı, yani geri dönüşümün yapılmaya başlanmasıdır. İkincil rafinasyon endüstrisi, en az birincil kaynaktan PGM eldesi kadar büyümüş ve gelecekte de hızla büyümeye devam edecektir. 1970'ten başlayarak modern inorganik kimya teknikleri konsantrelerin rafinasyonunda kullanılmaya başlanmış ve bu yöntemler geliştirilmiştir. Solvent ekstraksiyon ve iyon değiştirme yöntemleri yeni rafinasyon prosesleri olarak endüstriye girmiştir ve bu teknikler yakın geleceğin en çok kullanılacak yöntemleri olarak görülmektedir [4,5].

2.3 Platin Grubu Metallerin Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

2.3.1 Platin grubu metallerin fiziksel özellikleri

Platin grubu metaller genel olarak atom ağırlıkları, yoğunlukları, ergime noktaları ve kaynama noktaları yüksek elementlerdir. Demirli metallerle aynı grupta bulunan PGM'lerin bu metallere benzerlikleri oldukça az olmasına rağmen doğada bir arada

bulunma eğilimleri kuvvetlidir [6]. PGM'ler genel olarak ikili grup halinde sınıflandırılır ve incelenirler. Bunlar rutenyum-osmiyum, rodyum-iridyum ve platin-paladyum şeklindedir. Bu gruplardan rutenyum ve osmiyum diğerlerine göre daha az soy davranış gösterip çok çeşitli valans değerliklerine sahip olurken rodyum ve iridyum +3 değerlikli hallerinde daha kararlıdır. Bunun yanı sıra rutenyum ve osmiyum sert ve yüksek mukavemetli ve biraz kırılga, platin ve paladyum daha yumuşak ve sünek ancak daha düşük mukavemetlidir [7]. PGM'lerin sahip olduğu diğer fiziksel özellikler Çizelge 2.1'de gösterilmiştir.

Çizelge 2.1 : PGM'lerin fiziksel özellikleri [1].

Özellik	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Atom numarası	44	45	46	76	77	78
Atom ağırlığı [g]	101,7	102,9	106,7	190,2	192,2	195,1
Kristal yapısı	HSP	YMK	YMK	HSP	YMK	YMK
Yoğunluk [g/cm ³]	12,4	12,4	12,02	22,6	22,6	21,4
Ergime noktası [°C]	2334	1964	1554,9	3033	2466	1768
Kaynama noktası [°C]	4150	3695	2963	5012	4428	3825
Direnç [$\times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$]	6,8	4,33	9,93	8,12	4,71	9.85
Isıl iletkenlik [$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$]	105	150	76	87	148	73

PGM'ler yüksek termal iletkenliğe ve yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir. Bu durum elektronik parçalarda kullanımlarını yaygınlaştırmıştır. PGM'lerin EMF değerleri bu metallerin iyonlarının kolayca redüklenbildiğini ve sonuç olarak metalik halde kalmaya çalıştıklarını göstermektedir. Bu sebeple PGM'ler yer kabuğunda metalik halde veya osmoiridyum, sisserskit gibi alaşımlar olarak bulunurlar [7]. Bunun yanı sıra elektron afiniteleri düşük olan PGM'ler çeşitli kompleks tuzlar meydana getirirler [6]. Platin grubu elementlerinin oluşturduğu kompleks tuzlar bu çalışmanın özgün değerlerini oluşturan etkenlerden biridir.

2.3.2 Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri

Platin grubu metaller kimyasal özellikleri bakımından birbirlerine çok benzerler. En temel ortak kimyasal özellikleri sahip oldukları zayıf elektroafiniteleridir. Bu nedenle bu gruptaki metaller basit katyonlar oluşturamazlar ancak çok çeşitli kompleksler oluştururlar [2]. Oluşturdukları bu kompleksler sayesinde platin grubu metallerin rafinasyonunda günümüzde yaygınca kullanılan modern yöntemler gelişmiştir ve bu kompleks tuzlar bu çalışmanın da özgün değerlerini oluşturan etkenlerden biridir.

Korozyon dirençleri yüksek olan ve kolay işlenebilir özellikteki PGM'lerin hepsi çok yüksek bir katalitik kabiliyete sahiptirler. Katalitik kabiliyeti sağlayan en önemli faktör gaz absorpsiyonlarının kuvvetli oluşudur [2,6]. Platin grubu metallerin en önemli özelliklerinden biri M-H bağı ile hidrit kompleksleri oluşturmalarıdır. PGM'ler arasında birinci olarak paladyum, ikinci olarak da platin çok büyük hacimlerde hidrojen emilimi yapmalarıyla bilinirler. Her ne kadar hidrojen emişleri kaplamalarda "hidrojen kırılmalı" olarak da bilinen yüksek bir iç gerilime sebep olduğu için dezavantaj olarak görülebilse de bu özellikleri sayesinde PGM'lerin geçmişte ve günümüzde en önemli kullanım alanları otomobil katalizörleri olmuştur [7].

Platin grubu metaller sahip oldukları yüksek termodinamik kararlılıkları ile nitelendirilirler. Bu açıdan altına benzeseler de altının havalandırılmış sulu çözeltilerde oksitlenmeden kalması, PGM'lerin ise pasifliklerine de katkıda bulunan ince bir oksit film oluşturma özellikleri altını ve platin grubu metalleri birbirinden ayırmaktadır [1].

Uzun yıllar boyunca platin ve diğer PGM'lerin havada ve havalandırılmış çözeltilerde oksitlenmediği varsayılmıştır. Ancak gelişen teknolojilerle birlikte bu durum aydınlatılmış ve ilk olarak Conway tarafından 1995 yılında genişçe incelenmiştir. Oksijen içeren türlerin yüzeyine tutunduktan sonra Pt ve O arasında bir yer değiştirme mekanizması gerçekleşir ve önce 2 boyutlu daha sonra da 3 boyutlu bir oksit film tabakası oluşur. Oluşan bu film tabakası yüzeyleri kolayca pasifleştirir ve bu da metalin yüksek potansiyellerde düşük çözünürlüğe sahip olmasına yol açar. Altın dışındaki diğer platin grubu metaller, anodik veya oksitleyici ortamlarda üzerlerinde oksijen emilimiyle oluşan bu ince bir oksit tabakası sayesinde pasifleşerek korozyona karşı direnç gösterirler. Bu nedenle çözünürlüğü yüksek karmaşık iyonların yokluğunda, platin grubu metaller alkali, tuz ve asidik çözeltilerde korozyona karşı dirençlidir. PGM'lerin çözünürlüğü hakkında da fikir veren çeşitli ortamlardaki korozyon dirençleri Çizelge 2.2'de gösterilmiştir [1]. Çizelgede A metalin hiçbir şekilde korozyona uğramadığını, B biraz etkilendiğini ancak yine de kullanılabilir durumda olduğunu, C büyük ölçüde korozyona uğrayıp kullanılamayacak durumda olduğunu ve D ise hızlı bir korozyona uğradığını temsil etmektedir.

Çizelge 2.2 : PGM’lerin çeşitli ortamlardaki korozyon dirençleri [1].

Ortam	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
HF (%40, 20°C)	A	A	A	A	A	A
HCl (%36, 100°C)	A	A	B	A	A	B
H ₂ SO ₄ (%96, 100°C)	A	B	C	A	A	A
HNO ₃ (%62, 100°C)	A	A	D	D	A	A
HCl+HNO ₃ (kral suyu, 100°C)	A	A	D	D	A	D
H ₃ PO ₄ (100°C)	A	A	B	D	A	A
HClO ₄ (100°C)			C			A
KCN (100°C)			D			C
NaOCl (100°C)	D	B	C	D		A

2.4 Platin Grubu Metallerin Kullanım Alanları

Platin grubu metaller farklı ve üstün fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı geniş bir kullanım alanında yer almaya başlamışlardır. Yüksek ergime noktası, düşük buhar basıncı ve düşük termal genleşme katsayısı gibi endüstriyel kullanım için çok değerli niteliklere sahiptirler. Kusursuz mekanik özelliklerinin ve korozyon ve oksidasyon dirençlerinin yüksek sıcaklıklarda da geçerli olması PGM’lerin ve alaşımlarının yüksek sıcaklıklarda çalışılan endüstrilerdeki talebini arttırmıştır [8].

Saflikları, estetik görünüşleri, renkleri, dayanıklılıkları, sertlikleri, paslanmaya ve kararmaya karşı dirençleri sebebiyle kuyumculuk sektörü PGM’lerin en çok kullanıldığı alanlardan biridir. Ancak katalitik özellikleri sebebiyle PGM’lerin en geniş uygulama alanı bulduğu sektör otomobil katalizörleridir. 2000 yılında dünyada üretilen toplam platin grubu metallerinin %60’ının otomobil egsoz katalizörü endüstrisinde kullanıldığı tespit edilmiştir. Platin grubu metal tabanlı katalizörler, birçok endüstriyel prosesten salınan uçucu organik bileşikler tasfiye etmek için de uygun olduğundan çevre için olumlu etkisi büyüktür [8].

Elektrik ve termal iletkenlikleri yüksek olan PGM’ler hard disk sürücülerin kaplamalarında, fiber optik kablolarda, termokupullarda ve seramik kapasitörlerde kullanıldığından elektrik elektronik sektöründe de gittikçe daha fazla ihtiyaç duyulan elementler haline gelmişlerdir [9].

Platin grubu metallerin günümüzdeki en geniş kullanım alanlarından biri de tıp ve dişçilik endüstrisidir. Dolgu malzemeleri ve implantlarda kullanılan PGM alaşımları,

kanser ilaçlarında ve kanser tedavisinde de kullanılarak tıp alanında da büyük gelişmelere yol açmıştır [6,8].

Bunların yanı sıra suni gübre ve patlayıcılarda, havacılık, otomotiv ve inşaat sektörlerindeki silikon fabrikasyonunda, madeni paralarda ve petrol endüstrisindeki katalizörlerde kullanılan PGM'ler fiberglas destekli plastik ve LCD ekran üretiminde de yer alarak cam endüstrisine de dahil olmuştur [9].

2.5 Dünya'da Platin Grubu Metaller

Dünyada ekonomik olarak işleme uygun platin grubu metal kaynakları oldukça sınırlıdır. PGM'ler doğada diğer platin grubu metallerle bir arada veya bakır ve nikelde birlikte bulunurlar [4]. Dünyadaki en temel PGM kaynağı Güney Afrika'daki Bushveld Volkanik Kompleksi'dir (Bushveld Igneous Complex). Bunun dışındaki diğer birincil kaynaktan üretim bölgeleri sülfürlü minerallerden üretim yapan Kanada, Rusya ve Amerika'dır [5]. Güney Afrika ve Rusya'da bulunan kaynaklar en büyük PGM kaynakları olarak bilinmektedir. Dünyada platin grubu metal madenciliği yapan önemli firma sayısı toplamda 10'dan azdır. PGM'ler arasında ekonomik açıdan en büyük öneme sahip olanlar platin ve paladyumdur. Diğer 4 metal (osmiyum, iridyum, rutenyum, rodyum) platin ve paladyumla birlikte üretilir [5]. Kuzey yarımkürede paladyum daha bol bulunurken Güney Afrika'da ön plana çıkan metalin platin olduğu bilinmektedir. Güney Afrika'daki yataklardan temel olarak PGM madenciliği yapılırken Kanada ve Rusya'da PGM'ler nikel ve bakır minerallerinin yan ürünü olarak üretilir [6].

Günümüzde dünyanın en büyük platin üreticisi Güney Afrika'dır. Bushveld Volkanik Kompleksi bölgesinde platin madenciliğine ve paladyum ve rodyumun yan ürün olarak çıkarılmasına 1925 yılında başlanmıştır. Bu kompleksten sağlanan platin üretimi dünya üretiminin %75'i paladyum ise %40'ıdır [4,5].

En büyük paladyum üreticisi olarak Rusya görünmektedir. Norilsk Nickel (Rusya'da nikel ve paladyum madenciliği yapan firma) 1935 yılında nikel ve bakır üretimine başlamış, yan ürün olarak da platin ve paladyum çıkarmaya başlamıştır [5].

Kuzey Amerika (Kanada) PGM'leri 1908 yılından beri nikel madenciliğinin yan ürünü olarak üretmektedir. Amerika'daki paladyumca zengin Stillwater madeni üretime 1987 yılında başlamıştır [5].

Zimbabve de önemli platin grubu metal üreticilerinden biridir. Platin ilk olarak Great Dyke'da 1918'de keşfedilmiş ancak bu kaynaktan önemli ölçüde çıkış 1990'ların başından itibaren gerçekleşmiştir [5].

Dünyada bulunan platin grubu metal rezervleri tahmin edilenden daha fazla olmasına rağmen bu metallerin madencilikleri her zaman maliyetli olacaktır. Bunun sebebi 6 metali birbirinden uygun saflıkta ayırmanın oldukça karmaşık olması, insan bilgisi ve gücüne çok ihtiyaç duyulması ancak bu ihtiyacın günümüzde bile hala yeterli düzeyde olmamasıdır [6].

Türkiye'de platin ve paladyum üretimi henüz yapılmamakla birlikte son yıllarda talebin artmasıyla ikincil kaynaklardan PGM rafinasyonu ön plana çıkmış ve işletmelerin bu alanda atılım yapmaları gündeme gelmiştir.

2.6 Platin ve Paladyum

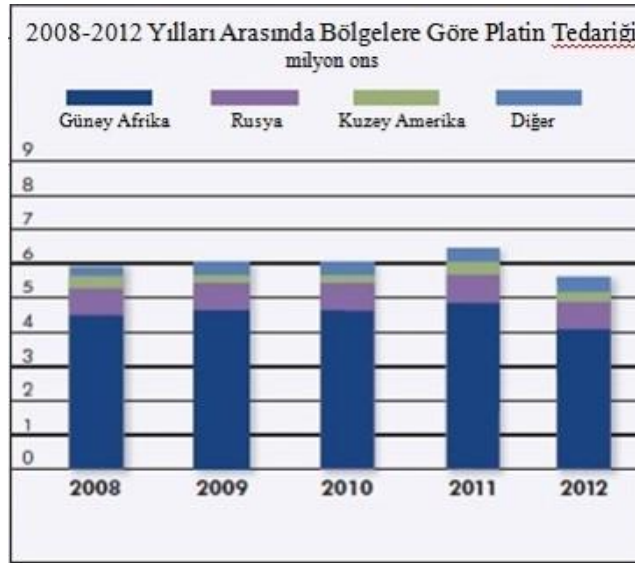
Platin grubu metaller birincil ve ikincil olmak üzere temel olarak iki alt başlığa bölünerek gruplandırılır. Platin ve paladyum birincil grup platin grubu metalleriyken, rutenyum-osmiyum ve rodyum-iridyum ikincil gruba girerler. Hidrometalurjik yöntemin ve cevherin işleme özelliğinin farkı bu şekilde yapılan sınıflandırmanın sebepleridir. Sulu bir fazla ayırma yapıldığında çözünen ve çözünmeden çöken kısım olarak iki ayrı faz oluşur. Çözünebilenler altın ve birincil platin grubu metalleriyken çözünmeyenler gümüş ve ikincil platin grubudur [2].

Platin ve paladyum diğer platin grubu metaller arasında hem en fazla bulunanlar hem de ekonomik olarak en fazla öneme sahip olanlardır. Diğer dört metale kıyasla daha yumuşak ve daha sünek olmalarının yanı sıra oksidasyon ve yüksek sıcaklık korozyonuna daha dayanıklıdır [2]. Platin ve paladyum bu çalışmanın da bileşenlerini oluşturduklarından bu iki metalin özelliklerine yakından bakmak oldukça önemlidir.

Platin ilk olarak 1735'te İspanyol bilim adamı Antonio de Ulloa tarafından Kolombiya'daki altın madeni yataklarında keşfedilmiştir. İlk saf platin eldesi İngiliz kimyacı William Hyde Wollaston tarafından 1803'te gerçekleştirilmiştir. Sembolü Pt, atom numarası 78 ve atom ağırlığı 195,08 olan platin, periyodik tabloda VIII-B grubunun içinde yer alır. 1768 °C'de eriyen 3825 °C'de kaynayan platinin yoğunluğu 21,4 g/cm³'tür. Platin hava ortamında oksijen ve kükürt bileşikleriyle

reakasyona girmediginden gümüş gibi parlaklığını kaybedip kararmaz. Bu nedenle de kuyumculukta gittikçe daha fazla tercih edilen bir metal haline gelmektedir. Çizelge 2.2’de de görüldüğü üzere oda sıcaklığında çoğu asit ve alkaliden etkilenmez ancak sıcak kral suyunda çözünür [10].

Dünya platin üretiminin %75’ine yakını Güney Afrika’da gerçekleştirilmektedir. Güney Afrika’yı çok daha düşük oranlarla Rusya ve Kuzey Amerika takip etmektedir. Dünya platin üretiminin % dağılımı Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1 : 2009-2013 yılları arasında dünyada platin üretimi[11].

Dünyadaki en büyük platin tüketicisi otomobil katalizörü endüstrisidir. Zararlı emisyonları engelleyebilmek için, günümüzde Avrupa’da üretilen her araba egzoz gaz katalizörüyle birlikte üretilmektedir. Her araba sahip olduğu motor tipine göre farklı miktarlarda platin içermektedir. Dizel araba katalizörleri Avrupa pazarının %52’sini oluşturmakta ve benzinli arabalara göre daha çok platin içermektedir. Benzinli arabalarda platin yerine paladyum ve rodyum ön plana çıkmış, önümüzdeki yıllarda da paladyumun bu konuda platinin yerini dolduracağı ön görülmüştür. Katılan Avrupa emisyon yönetmelikleri ve buna bağlı olarak artan dizel araba üretimine bakıldığında otokatalizör sektörünün önümüzdeki yıllarda da platinin en çok kullanılacağı alanlardan biri olacağı aşikardır [11]. Bunun yanı sıra saflığı, estetik görünümü, rengi, dayanıklılığı, sertliği ve pas veya kararmaya karşı direnci sebebiyle platin kuyumculuk alanının da en çok tercih edilen metallerinden biridir. Elektrik-elektronik endüstrisi, kimya sektörü, petrol endüstrisi, tıp ve dişçilik

uygulamaları, cam sanayii gibi farklı birçok alanda kullanılan platinin sektörlere göre talebi Şekil 2.2’de gösterilmiştir.



Şekil 2.2 : 2009-2013 yılları arasında sektörlere göre platin talebi [11].

Platin üstün fiziksel ve kimyasal özellikleri ve doğada az bulunması sebebiyle fiyatı oldukça yüksek bir metaldir. Platine olan talebin her geçen gün daha da artması ve fiyatının yüksekliği sebebiyle platin geri dönüşümü ve rafinasyonu son yıllarda büyük önem kazanmıştır. Günümüzde platin üretimi yapan başlıca ülkeler Amerika, Almanya, Güney Afrika, İngiltere, İsviçre, İtalya, Japonya ve Rusya’dır [11].

Paladyum ilk olarak William Hyde Wollaston tarafından 1803 yılında Güney Afrika’da ham platin cevherinden ayrılarak keşfedilmiştir. Wollaston’un paladyum rafinasyon prosesi platini kral suyunda çözmesiyle başlamış, daha sonra bu çözeltiyi sodyum hidroksit (NaOH) ile nötrleştirmiş ve amonyum klorür (NH_4Cl) ekleyerek platini amonyum kloroplatinat olarak çöktürmüştür. Wollaston demir ekleyerek ve daha sonra çökteltiyi kral suyuyla tekrar işleme sokarak deneyine devam etmiş ve demiri ikinci kez ekleyişinde öncekilerden farklı bir çökteltiyle karşılaşmıştır. Nitrik asit ilave edilen bu çöktelti kırmızımsı bir çözelti haline gelmiş, amalgam oluşturmak için cıvayla birleştirilmiş ve sıcaklıkla ayrıştırıldığında yeni beyaz bir metal ortaya çıkmıştır [12].

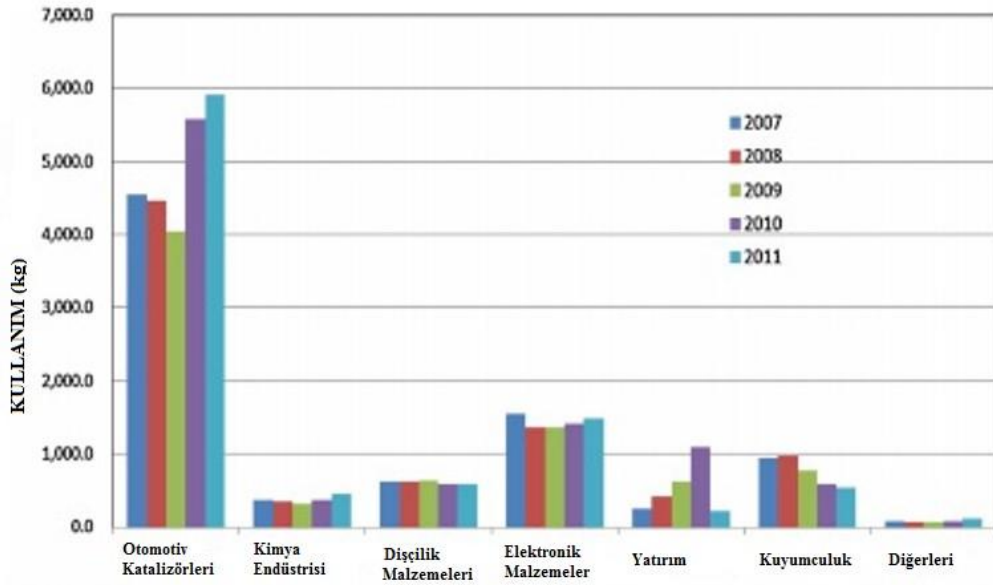
Paladyum atom numarası 46 olan, Pd sembolü, yumuşak ve sünek bir metaldir. En sık rastlanan valans değerlikleri 0, +1, +2 ve +4’tür. Normal sıcaklıklarda oksidasyon direnci olan paladyum, özellikle hidrojenleşme ve oksidasyon reaksiyonlarında çok

yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Paladyum, tüm platin grubu metaller arasında en düşük yoğunluğa ve ergime noktasına sahip olan ve gruptaki en reaktif metaldir. Tavlama esnasında yumuşak ve sünek hale gelmesi sebebiyle soğuk işlem sırasında sertliği ve mukavemeti artar. Paladyumu en ilginç kılan özelliklerden birisi de, katalizör endüstrisinde platinin yerine kullanılmasına da olanak veren, oda sıcaklığındayken hidrojeni kendi hacminin 900 kat fazlasına kadar soğurma yeteneğidir [12].

Paladyum yer kabuğunda en nadir bulunan 10 elementten biridir. Paladyumun ana cevherleri Rusya ve Güney Afrika'da bulunmaktadır. Bunun yanı sıra paladyum Ural Dağları, Avustralya, Etiyopya, Güney Amerika ve Kuzey Amerika'daki plaser yataklarda diğer platin elementleri veya altınla alaşımlı bir şekilde de bulunabilir. Güney Afrika, Ontario ve Sibirya'daki nikel-bakır yataklarından da yan ürün olarak ticari kullanıma uygun bir şekilde üretilebilir. 2006 yılında dünyadaki toplam Pd madeni üretimi 219248 kg olmakla birlikte ilk sırayı 98400 kg ile Rusya almakta, onu 86265 kg ile Güney Afrika, 14401 kg ile Amerika, 14000 kg ile Kanada, 4022 kg ile Zimbabwe, 1438 kg ile Kolombiya ve 722 kg ile Avustralya takip etmektedir [12]. Ancak son verilere ve güncel yayınlara bakıldığında paladyum rezervleri en çok Güney Afrika'da bulunmasına rağmen paladyum üretimi Rusya'da daha fazladır [13].

Paladyum platinden daha yumuşak ve sünek olmakla beraber oksidasyona ve yüksek sıcaklıklarda korozyona karşı olan direnci sebebiyle içten yanmalı motorların zararlı emisyonlarının giderilmesinde oldukça faydalıdır. Platine benzer fiziksel ve kimyasal özellikleri, şu an için platinden daha ekonomik olması ve yüksek sıcaklıkta gösterdiği üstün özellikleri sebebiyle bilhassa katalizör endüstrisinde yüksek sıcaklık uygulamaları gerektiren alanlarda platinin yerine geçmeye başlanmıştır. Paladyumun en geniş uygulama alanı bulunduğu sektör otomobil katalizörleridir. Otomobil katalizörlerinde dünyadaki paladyum talebi 1993 yılında 23,5 tonken 2007 yılında 126 tona ulaşmıştır. Elektronik endüstrisinde yaygınca kullanılan paladyum; diyot, transistör, mikroçip, karma devreler, yarıiletken bellekler gibi hemen hemen bütün elektronik parçalarda kullanılmaktadır. Tek tek bakıldığında miktarı her birinde çok az olsa da toplamda önemli bir miktar paladyumun bu sektörde kendine yer bulduğu görülmektedir. Kuyumculuk sektöründe gerek beyaz altın alaşımlarında gerekse paladyum mücevheri üretiminde değerli metal olarak bulunan paladyum, platinden

daha hafif olması sebebiyle kolye ve bileziklerde toplam ağırlıkta artışa sebebiyet vermeksizin kullanılmaktadır. Bunların yanı sıra paladyum, son zamanlarda dişçilikte, prostat ve göğüs kanseri gibi tümörlerin tedavisinde, boya ve yapıştırıcı üretiminde, iki reaksiyon arasında hidrojen değişimi gerektiren kimyasal proseslerde kullanılmakta, günümüzde su arıtımında kullanılması ile ilgili araştırmalar yapılmaktadır [1,12]. Paladyumun kullanım alanları ile ilgili genel bilgi Şekil 2.3'te gösterilmiştir.



Şekil 2.3 : Paladyumun kullanım alanları [13].

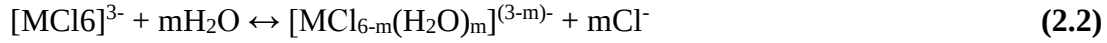
2.7 Platin Grubu Metalleri Ayırma Kimyası

Konsantre içinden her bir PGM'in ayrılmasındaki temel mantığı anlayabilmek için PGM kimyasının kilit noktalarına göz atmak oldukça önemlidir. Platin grubu metalleri ayırma kimyasına bakıldığında göze çarpan ilk özellikleri soy metal olmalarıdır. Burada soyluluk, hemen hemen bütün baz metalleri (Fe, Cu, Ni gibi) çözen sulu ortamlara karşı gösterdikleri eylemsizliği ifade etmektedir. $M^0 \leftrightarrow Mn^+ + ne^-$ reaksiyonunun potansiyel değerinin yüksekliği kinetik olarak inert bir oksit ya da klorür tabakasının metal yüzeyinde oluşması bu metallerin soyluluğuna katkıda bulunan diğer etkenlerdir. Bu özellikten baz metallerin PGM'ce zengin sülfürlü cevherlerden selektif liçinin yapılmasında faydalanılır. Pratikte çözünmeyen PGM'ler olarak da bilinen Ir, Ru, Rh ve Os, platin ve paladyuma kıyasla daha yavaş çözündüğünden bu sayede uygun koşullar altında kısmi bir ayrılma sağlanır [8].

Kloro kompleksler platin grubu metal kimyasının en önemli ve bugüne kadar üzerinde en çok çalışılan alanıdır. Çünkü klorürlü çözeltiler bütün PGM'lerin çözüldüğü ve zenginleştirmenin yapıldığı uygun maliyetli tek seçenektir. Rutenyum hariç bütün PGM'ler kuvvetli klorürlü ortamda +4 değerlikli formlarında hekza klorokompleksler oluştururlar. Bütün heksakloro türler amonyum tuzu olarak sulu klorür çözeltilerinden çöktürülüp alınabilirler. Bu durumun denklemi aşağıda verilmiştir [8]:



Bunun yanı sıra +3 değerliğinde kararlı olan PGM'ler, birbirleriyle dengede olan farklı sulu kompleksler oluştururlar.

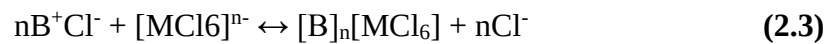


+3 değerlikli türlerin amonyum tuzları +4 değerlikli olanlara göre daha çözünürdür. Bu sayede +4 değerlikli olanların selektif çöktürmesi yapılabilir. Çizelge 2.3'de PGM türlerinin sulu klorürlü ortamdaki halleri verilmiştir [8].

Çizelge 2.3 : PGM'lerin sulu klorürlü ortamda bulunan bileşikleri [8].

Rutenyum		Rodyum		Paladyum	
Ru(III)	$[\text{RuCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $[\text{RuCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, $[\text{RuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$	Rh(III)	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Pd(II)	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
Ru(IV)	$[\text{RuCl}_6]^{2-}$, $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ $[\text{Ru}_2\text{OCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$	Rh(IV)	$[\text{RhCl}_6]^{2-}$	Pd(IV)	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$
Osmiyum		İridyum		Platin	
Os(IV)	$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	Ir(III)	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ $[\text{IrCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$	Pt(II)	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
		Ir(IV)	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	Pt(IV)	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$

Uçucu tetraoksitlerin oluşumu PGM ayrılmasında faydalanan diğer bir önemli özelliktir. Hem rutenyum hem de osmiyum kuvvetli yükseltgeyici ortamlarda uçucu tetraoksitler oluşturur ve bu da bu metallerin distilasyonla diğer metallerden ayrılmasını sağlar [8]. Çizelge 2.3'de görülen PGM kloro kompleksleri genelde anyoniktir. Bu nedenle de bu anyonikler çeşitli organik bazların tuzlarıyla anyon değişim reaksiyonları verebilmektedir.



Metallerin klorokomplekslerinin reaksiyonu gerçekleştirme eğilimleri $[\text{MCl}_6]^{2-} > [\text{MCl}_4] >> [\text{MCl}_6]^{3-}$ şeklindedir. Bu sıralamayı belirleyen etkenler yükün

iyon boyutuna oranı ve de yük yoğunluğudur. Düşük yük yoğunluklu iyonlar daha yüksek yoğunluklu oranlara göre daha kolay iyon çifti oluşturma eğilimindedirler [8].

Son olarak oksidasyon durumu hem çözümlendirme hem de çöktürme açısından PGM ayırma kimyası için oldukça önemlidir. Şekil 2.4'te sulu klorürlü çözeltilerde bulunan PGM'lerin redoks potansiyel değerleri verilmiştir. Soldan sağa doğru gidildikçe daha yüksek oksidasyon durumunda bulunma kararlılığı azalmakta, yukarıdan aşağıya doğru ise artmaktadır. Bu durumda platini +4 formunda tutmak paladyuma kıyasla daha kolaydır [8].

Rutenyum		Rodyum		Paladyum	
Ru(III)	$[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$	Rh(III)	$[\text{RhCl}_6]^{3-}$	Pd(II)	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$
	$\updownarrow 0.83\text{V}$		$\updownarrow >1.4\text{V}$		$\updownarrow 1.29\text{V}$
Ru(IV)	$[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4+}$	Rh(IV)	$[\text{RhCl}_6]^{2-}$	Pd(IV)	$[\text{PdCl}_6]^{2-}$
	$\updownarrow >1.4\text{V}$				
Ru(VIII)	RuO_4				
Osmiyum		İridyum		Platin	
Os(IV)	$[\text{OsCl}_6]^{2-}$	Ir(III)	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$	Pt(II)	$[\text{PtCl}_4]^{2-}$
	$\updownarrow 1.0\text{V}$		$\updownarrow 0.96\text{V}$		$\updownarrow 0.74\text{V}$
Os(VIII)	OsO_4	Ir(IV)	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	Pt(IV)	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$

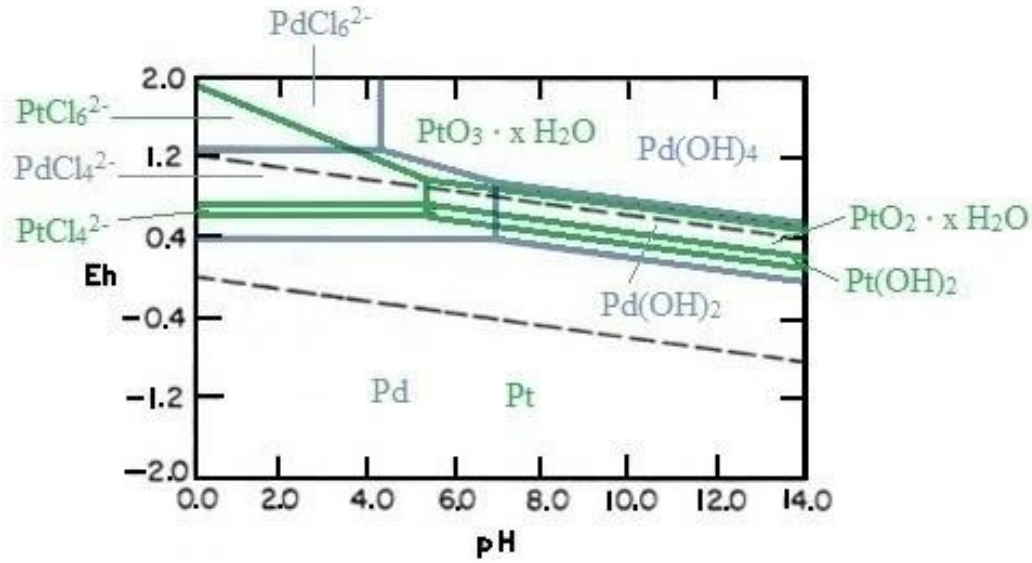
Şekil 2.4 : Sulu çözeltilerde bulunan PGM'lerin redoks potansiyel değerleri [8].

Ancak çözeltideki konsantrasyonları belirlemek için redoks potansiyelleri tek başına yeterli değildir. Bunun yanı sıra kinetik ve termodinamik faktörler de önemlidir. Örneğin redoks potansiyel değerlerine bakıldığında platin ve iridyumun potansiyellerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı selektif redüksiyonun yapılamayacağı düşünülebilir. Ancak Ir'ın redüksiyonu platine kıyasla oldukça hızlı olduğundan selektif redüksiyon gerçekleştirilebilmektedir. Kinetik ve termodinamik faktörler de göz önüne alındığında platin grubu metallerin oksidasyon basamakları selektif oksitleme veya redükleme ile ayarlanabilir. Çizelge 2.4'te de görüldüğü üzere çok çeşitli oksidasyon değerlerinden dolayı çeşitli kombinasyonlar da mevcuttur [8].

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Redüksiyon	+3	+3	+2	+3	+3	+2
↑	+3	+3	+2	+4	+3	+4
	+4	+3	+2	+6	+4	+4
↓	+6	+4	+4	+8	+4	+4
Oksidasyon	+8	+4	+4	+8	+4	+4

Şekil 2.5 : 1 M HCl içinde PGM'lerin oksidasyon durumları [8].

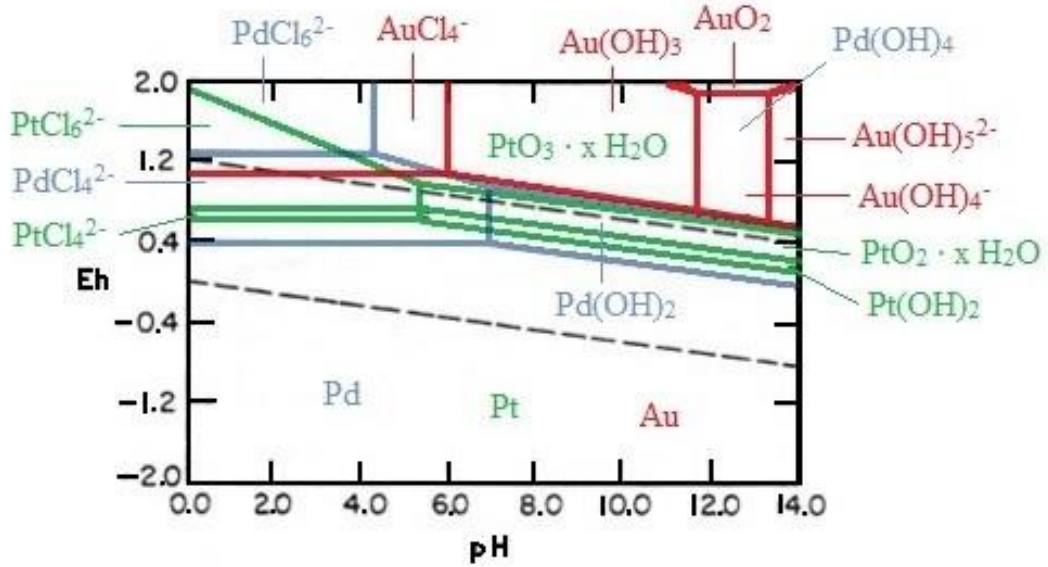
Bu çalışmada değerli metallerin çöktürülme sırasına oksidasyon durumlarından ve Eh-pH diyagramlarından yararlanılarak karar verilmiştir. Şekil 2.5'te görüldüğü üzere platinin kararlı olduğu oksidasyon durumu +4 iken paladyumun kararlı olduğu değerlik +2'dir. Ancak platin ve paladyumun kompleks tuz halinde çökmesi ikisinin de +4 değerlikte olduğu durumlarda mümkündür. Selektif çöktürmenin gerçekleşebilmesi için bu değeriğe ikisi aynı anda değil sırayla ulaştırılmalıdır. Bunu yapabilmek için gerekli şartın oksidasyon ilavesiyle potansiyel değerini değiştirmek olduğu ise şekil 2.6'daki Pt-Cl-H₂O ve Pd-Cl-H₂O sistemine ait Eh-pH diyagramında görülmektedir.



Şekil 2.6 : Pt-Cl-H₂O - Pd-Cl-H₂O sistemine ait Pourbaix diyagramı [14].

Çöktürme yapılacak çözeltinin içinde altın olması durumunda ise platin ve paladyumdan önce çöktürülmesi gereken öncelikli metal altındır. Bunun sebebi şekil 2.7'deki diyagramdan da görüldüğü üzere altını çöktürmek için gerekli Eh değerinin platin ve paladyumunkinden düşük olması ve bu nedenle paladyumu +4 değerine

oksitleyecek oksidan ilavesinden önce altın çöktürme işleminin tamamlanmasının şart olmasıdır.



Şekil 2.7 : Pt-Cl-H₂O - Pd-Cl-H₂O - Au-Cl-H₂O sistemine ait Pourbaix diyagramı [14].

2.8 .Platin Grubu Metallerin Rafinasyon Yöntemleri

Çevresel, ekonomik ve ticari sebepler göz önünde bulundurulduğunda platin grubu metallerin rafinasyonu önemi gittikçe artan bir süreç haline gelmiştir. Fiyatlarının yüksek olması sebebiyle bu metallerin rafinasyonunu yapmak işletmecilere de cazip gelmekte ancak dünyada bu işlemi yapan hala az sayıda rafineri bulunmaktadır. Çok fazla bilgi ve tecrübe gerektirmesinin yanı sıra platin grubu metal rafinasyonunu zorlaştıran birçok neden vardır. Bunlardan bazıları şu şekilde sıralanabilir.

- Değerli metal bulunduran atık ve hurda malzemelerde değerli metal oranının çok düşük olması
- Bu ürünlerde değerli metalin tek başına bulunmaması (genelde diğer PGM'lerle bir arada bulunurlar)
- Ana malzemenin fiziksel ve kimyasal özelliklerindeki değişimlerin çok çeşitlilik göstermesi (metalik veya değil, katı veya çözelti gibi)

Atık ve hurdalardan değerli metal kazanmanın pirometalurjik yöntem ve hidrometalurjik yöntem olmak üzere iki tane temel teknolojisi vardır. [7]. Ancak pirometalurjik yöntem PGM'lerin ergime noktalarının çok yüksek olmasından dolayı

fazlasıyla maliyetli olmakta, rafinasyon için gerekli enerji miktarını çok arttırmaktadır. Bu da hem çevresel hem de ekonomik sebeplerden dolayı zamanla tercih edilmemesine, hidrometalurjik yöntem kullanılarak yenirafinasyon yolları keşfedilmesine yol açmıştır. Hidrometalurjik yöntem günümüzde baskın olan temel yöntem olmakla birlikte, bu çalışmanın temelini de oluşturmaktadır. Her iki yöntem de işletmenin tercihin, hurdanın durumuna, içindeki PGM türü ve miktarına göre kendi içinde birçok farklı alt yönteme ayrılmıştır.

Yakma, plazma ark fırını veya ergitme ocağında eritme, droslama, sinterleme ve yüksek sıcaklıklarda gaz fazındaki reaksiyonları içeren pirometalurjik proses geçtiğimiz 20 yıl boyunca özellikle elektronik atıklardan değerli metal geri kazanımında geleneksel yöntemlerden biri haline gelmiştir [15].

Pirometalurjik uygulamada en çok kullanılan yöntemlerden biri Noranda Prosesidir. Noranda prosesiyle geri kazanımı yapılabilen başlıca metaller Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te ve Ni'dir. Bu prosesle her yıl yaklaşık 100.000 ton kadar elektronik atık geri dönüştürülür. Reaktöre giren malzemeler ergimiş metal banyosuna (1250°C) daldırılarak hava karışımıyla (%39'a kadar oksijen içeren) köpürtülür. Enerji maliyeti, beslemenin içindeki plastik ve diğer patlayıcı malzemeler sebebiyle düşmektedir. Köpürtülmüş oksidasyon bölgesi, demir, kurşun ve nikel gibi empüriteleri oksitleyerek silika curufun içine alır. Curuf soğutulur ve tasfiye edilmeden önce daha fazla metalin geri kazanımı için öğütülür. Daha sonra değerli metalleri içeren bakır matı alınır ve konvertere yüklenir. Konverter içinde gerçekleşen iyileştirmeden sonra sıvı blister bakır anot fırınlarında rafine edilir ve anotlara %99,1 saflıkla dökülür. Geri kalan %0,9'luk kısım selenyum, tellür ve nikelin yanı sıra altın, gümüş, platin ve paladyum gibi değerli metalleri içerir. Bu anotların elektrolitik rafinasyonu ile bu metaller geri kazanılır. Noranda prosesinde hem bakır hem de değerli metallerin geri kazanımı yüksektir [15].

Elektronik atıklardan metal geri kazanımında diğer bir yöntem İsveç'te, Boliden Ltd. Rönnskar ergitme ocağında uygulanmaktadır. Bu prosesle geri kazanımı gerçekleştirilirebilen metaller Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se, Zn ve Pb'dir. Hurdalar saflıklarına göre farklı adımlarda sisteme beslenirler. Bakır konsantresi yüksek olanlar direkt olarak dönüşüm prosesine beslenirken, düşük konsantreli atıklar Kaldo fırınına beslenirler. Her yıl elektronik atıklardan gelen 100.000 ton hurda Kaldo fırınına beslenmektedir. Kaldo fırını metallerin (Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se ve Zn) ve

tozun (Pb, Sb, In ve Cd'yi içeren) geri kazanımı için karışık bir bakır alaşımı üretir. Bakır ve değerli metal geri kazanım verimi oldukça yüksek olan bu prosesin çevreye olan zararlı etkisi günümüzde de hala tartışılan bir meseledir [15].

Son yıllarda Umicore Belçika Haboken'de elektronik atıklardan kendi değerli metal rafinasyonu prosesini kurmuştur. Bu proseste geri dönüştürülen metaller; baz metaller, değerli metaller, platin grubu metaller, selenyum, tellür ve iridyumdur. Tesis yıllık olarak farklı kaynaklardan 250.000 ton malzemeyi işleme sokar ve bu malzemenin %10'unu elektronik atıklar oluşturur. Değerli metal işlemleri için ilk aşama IsoMelt fırını kullanarak ergitme yapmaktır. Beslemede bulunan plastik ve diğer organik maddeler redüklemeye ajanı ve enerji kaynağı olarak kömürün yerini tutarlar. İzabe fırını bakır külçedeki değerli metalleri kurşun curuf içinde konsantre olan diğer metallerden ayırır ve bu metallere baz metal işlemleri uygulanır. Bakır külçeye, değerli metal geri kazanımı yapabilmek için bakır liçi, elektrolitik kazanım ve değerli metal rafinasyonu uygulanır. Bu proseste hem baz metaller, hem değerli metaller, hem de Sb, Bi, Sn, Se, Te, In gibi özel metallerin geri kazanımı gerçekleştirilir [15].

Dunn ve arkadaşları tarafından tanımlanan metalurjik bir proseste altın hurda 300-700°C aralığındaki bir sıcaklıkta klorla reaksiyona sokularak metalik altın, gümüş klorür ve diğer metallerin klorürlerini içeren bir karışım hazırlanır. Karışım empürite metal klorürleri çözmek için hava üflenerek hidroklorik asitle yıkanır. Daha sonra gümüş klorür çözebilmek için altın/gümüş klorür karışımı önce amonyum hidroksitle, daha sonra da nitrik asitle yıkanır. Altın hurdalardan %99.9 saflıkta altın geri kazanılır. Ancak bu proses yalnızca yüksek oranda (%80'den fazla) altın içeren malzemeler için uygulanabilmektedir [15].

Day, refrakter malzemelerden değerli metal eldesi için bir proses geliştirmiştir. Hurda en az 1400 °C'de plazma ark fırınına yüklenerek seramik artıkları içeren curuf fazının yanı sıra değerli metalleri ve toplayıcı metali içeren bir eriyik faz oluşturulur. Uygun toplayıcı metaller gümüş ve bakırdır. Ergime noktasını düşürmek ve dolayısıyla harcanan enerji ve maliyeti biraz azaltmak için ağırlığın %7-10'u kadar fluks yeterlidir. Platin ve paladyum geri kazanım verimleri yaklaşık olarak sırasıyla %80 ve %95 civarındadır [15].

Pirometalurjik proseslerde değerli metalleri bakır ve nikel içine toplamak kullanılan yaygın yöntemlerdendir. PGM'lerin nikel sülfür içinde toplanması (boraks, sodyum karbonat, nikel karbonat ve sülfür karışımıyla) bakır içine toplanmasına göre daha geniş bir uygulama alanına sahiptir. Ancak PGM'lerin bakır içinde toplanmasının nikel sülfür içinde toplanmasına göre çeşitli avantajları vardır. Bunlardan birincisi altının bakır içinde daha verimli toplanması, diğer ise bakırın hidrobromik asitte çözünmesi ve böylece çok fazla platin grubu metalinin gümüş ve kurşundan ayrılmasıdır [16].

Pirometalurjik yöntemle kıyaslandığında hidrometalurjik yöntemin sonuçları daha hatasız, daha tahmin edilebilir ve daha kolay kontrol edilebilir olmaktadır. Hidrometalurji en genel ifadesiyle katı hurdaya asit ve kostik liç uygulanmasıdır. Daha sonra çözeltiler ayırıştırma ve saflaştırma adımlarına tabi tutlur. Hidrometalurjik metod içindeki farklı yöntemler de burada ortaya çıkar. Saflaştırma adımlarında çözme, çöktürme, hidroliz, distilasyon, organik çöktürme, solvent ekstraksiyon, katı-sıvı ekstraksiyon, sıvı membranlar ve iyon değişimi gibi farklı seçenekler veya bunların çeşitli kombinasyonları (çözme ve çöktürme, çözme ve solvent ekstraksiyon gibi) maliyetlerine ve hurdaya uygunluklarına göre işletmeler tarafından tercih edilebilir [15].

Platin grubu metaller oksitleyici asitler içinde farklı davranışlar gösterirler. Bu asitlerden en çok kullanılanı kral suyudur. Kral suyunda veya HCl içine klor gazı verilerek uygulanan çözme işlemi birincil grup değerli metaller (Pt, Pd, Au) ile ikincil grup değerli metaller (Rh, Ir, Ru, Os, Ag) arasında kaba bir ayırma sağlar. Konsantre kral suyunda çözülmeden önce ısıtılır. Böylece Ir, Rh ve Ru oksitlenerek kral suyunda çözünmeyen formlarına getirilirler. Bu aşama atlandığı takdirde bu metallerin de önemli bir kısmı kral suyunda çözünür. Klor iyonu tedarigi için HCl içinden klor geçirmek yerine kral suyu daha çok tercih edilir. Bu tercihin sebebi kral suyunun klorunu kendisinin oluşturması ve bunun daha agresif bir oksidan sağlamasıdır. Bunun yanı sıra çözeltide kalan nitrik asitin PGM'lerin geri kazanımını engellemesi, fazla nitrik asitin buharlaştırılmasını gerektirmekte, bu da enerji tüketen bir işlem olduğundan dezavantaj olarak görülmektedir. Bu nedenle oksidan seçimi bu dezavantajı dengeleyecek şekilde olmalıdır ve de çok önemlidir [16]. Kral suyunda çözünme sırasında PGM'ler klor iyonlarıyla birleşerek kararlı kompleksler oluştururlar ($PtCl_6^{2-}$ gibi) [18]. Bu aşamadan sonra PGM'ler çözelti içindeki kloro

kompleksleri sayesinde diğ er saflaştırma yöntemleri kullanılarak ticari kullanıma uygun saflıkta elde edilirler.

Platin grubu metaller çözündükten sonra, metaller tek tek geri kazanılmalıdır. Hammaddeye bağılı olarak çözelti bütün platin grubu metalleri veya birkaçını altın, gümüş ve bazı metallerle birlikte içerebilir [19]. Bugüne kadar çok sayıda ayırma yöntemi geliştirilmiş ve kullanılmıştır. Ayırma prosesleri, kaba ayırmayı saflaştırma adımı takip edecek şekilde gerçekleştirilir. Saflaştırma adımı mutlaka gereklidir çünkü birkaç istisna dışında bir platin grubu metalinin karmaşık çözeltiler içinden ticari olarak kabul edilebilir saflıkta ayrılması tek bir adımda gerçekleştirilemez. Bu bölümde günümüzde en çok tercih edilen ayırma proseslerine yer verilmiştir.

Nikel, bakır, demir gibi bazı metaller pH artırılıp bu metallerin hidroksitleri oluşturularak çöktürülür. Bu yöntem hidroliz olarak bilinmektedir. Rodyum ve iridyumun hidrolizi de bu metalleri çözeltilerden uzaklaştırmak için sıklıkla kullanılır. Rodyum ve iridyum, rutenyum distilasyonundan sonra pH değeri 5 ile 6 arasına yükseltilip $\text{Ru}(\text{OH})_4$ ve $\text{Ir}(\text{OH})_4$ şeklinde çöktürülerek çözeltilerden uzaklaştırılırlar [18].

Distilasyon, rutenyumu ayırmanın en önemli yöntemi olarak bilinmektedir. Sulu çözeltilerden uçucu rutenyum(VIII) oksitinin (RuO_4) damıtılması ile sağlanır. Bu bileşik potasyum rutenat ($\text{K}_2[\text{RuO}_4]$) ve hegzakloro rutenat (III) ($\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$) çözeltilerinde nötr pH değerinde klorürle yükseltgenme sağlayarak oluşur. Uçucu RuO_4 seyreltilmiş hidroklorik asit (HCl) tarafından emilerek suda çözünen kloro rutenat kompleksine dönüştürülür. Osmiyumun ayrılmasında da aynı şekilde distilasyonla gerçekleştirilir. Platin grubu metallerin kimyası bölümünde de bahsedilen rutenyum ve osmiyumun oluşturduğu uçucu oksitler bu iki metali distilasyona uygun kılmaktadır. Çözeltinin CrO_3 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ve HNO_3 gibi oksidanlarla seyreltik sülfürik asit içinde işlem görmesi osmiyum (VIII) oksitinin oluşmasına ve damıtılmasına sebep olur. Bu damıtılmış sudan, OsO_4 suda çözünmeyen bir yağ olarak alınabilir. Alternatif olarak bu damıtılmış sıvı potasyum hidroksit çözeltisine absorbe edilerek K_2OsO_4 oluşturulabilir veya formaldehit çözeltisiyle reaksiyona sokularak metalik osmiyum elde edilebilir. OsO_4 'ün zehirliliğı göz önünde bulundurularak, bu gazın atmosfere yayılması mümkün olan en iyi adsorpsiyon teçhizatı kullanılarak engellenmelidir [19].

Organik çöktürme organik reaktanlar kullanılarak seçici çöktürme yapılmasıdır. Örneğin paladyum, dimetil gloksim kullanılarak çöktürülebilir. Bu reaksiyon platin saflaştırma işlemi sırasında paladyumu uzaklaştırmak için kullanılır. Bunun yanı sıra iridyum ve rodyum, dietilen triaminle çöktürülebilir. Bu çöktürme reaksiyonları rodyumla iridyumu birbirinden ayırmak için de kullanılır [18].

Sıvı-sıvı ekstraksiyon olarak da bilinen solvent ekstraksiyon, sulu çözelti organik faz olmak üzere birbirine karışmayan iki faz arasındaki dağılım bileşenlerini içerir [19]. PGM'lerin solvent ekstraksiyonu aktif olarak 1970'lerden beri çalışılmakta ve hala da çalışma alanı olmaktadır. Solvent ekstraksiyon kimyasında asit ortamının konsantrasyonu ve sıcaklık olmak üzere iki temel değişken vardır [3]. Solvent ekstraksiyon hemen hemen her zaman PGM'lerin klorürlü çözeltilerine uygulanır. Bu çözeltilerde metaller hep anyonik kompleksler halinde bulunduğu için kullanılan temel teknik iyon değişimidir [4]. Solvent ekstraksiyon prosesi üç temel adımı içerir:

- (1) Seçilmiş bir metalin çekildiği ekstraksiyon adımı
- (2) Beraberinde gelen metalin uzaklaştırıldığı yıkama adımı
- (3) Çekilen metalin organik fazdan uzaklaştırıldığı sıyırma adımı [8].

Organik faz, sulu fazda yer alan metal iyonlarıyla kompleks oluşturan lipofilik ekstraktanttan oluşmuş kısımdır. Gerçekleşen reaksiyon geri çevrimlidir. Böylece kimyasal koşulları değiştirerek, organik fazdan sulu faza sıyırma evresinde metal geçişi sağlanabilir [19,20]. Solvent ekstraksiyonun çeşitli avantajları mevcuttur:

- Solvent ekstraksiyonla daha yüksek bir seçicilik elde edilir.
- Yıkama teknikleriyle yüksek saflıkta metal eldesi gerçekleştirilir.
- Birçok aşamalı ekstraksiyonla daha karmaşık metallerin uzaklaştırılması mümkündür.

Bütün bu avantajlar gereğinden fazla geri dönüşüm ihtiyacını ve rafinasyon süresini önemli ölçüde azaltmış, üretim maliyetlerini düşürmüştür. Yöntemin bu pozitif yanlarına rağmen düşük zenginleştirme kabiliyeti, çöktürme yöntemine kıyasla daha seyreltik olmasından dolayı kullanılan çözelti hacminin fazlalığı, çözeltilerin solvent kayıpları, solventlerin yanıcılığı, organiklerin sulu çözeltiliye karışması riski ve fazlar ayrılırkenki zorluklar dezavantajları olarak sıralanabilir [18,21].

Sıvı membran ekstraksiyonunda ekstraksiyon ve sıyırma işlemleri tek bir adımda yapılarak solvent kullanımı azaltılır. Bunun yanı sıra yüksek oranda zenginleştirme tek bir adımda sağlanabilir. Sıvı membran kullanımı ekstraksiyon sırasında organik faz oranını önemli ölçüde azalttığından solvent ekstraksiyonda ekonomik olmayan ancak yüksek seçicilik sağlayan pahalı ekstraktantlar bu yöntemde kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan iki tip membran vardır. Bunlardan ilki mikroporoziteye sahip ince polimer filminden oluşmuş taşıyıcı metalle empenyelenmiş olan katkılı sıvı membranlar (SLM) diğeri ise sıvı yüzey aktif membranlardır [19].

Katı sıvı ekstraksiyon benzer kimyasal prensipler içerir ancak teknolojik açıdan farklılık gösterir. Katı veya reçine olan faz, solvent ekstraksiyondaki organik faz görevini görür. Metallerin geri kazanımını sağlayan katı faz, sentetik polimer yapısında veya organik esaslı olabilir, nadiren de doğal inorganik katkılar kullanılabilir. Bu ekstraksiyon tipinde kullanılan ancak malzeme bakımından farklılık gösteren yöntemlerden biri de iyon değişimidir [19].

İyon değiştirici reçinelere dayanan proseslerde sulu çözeltide bulunan metal iyonlarının anyonik ve katyonik grupları içeren çözünmez polimerlerin zıt iyonlarıyla yer değiştirmesi gerçekleşir. Reçine iyon değişimi solvent ekstraksiyonla kıyaslandığında daha düşük malzeme transferi oranlarıyla sonuçlandığı gibi daha büyük ebatlarda teçhizata ve daha uzun işlem süresine ihtiyaç duymaktadır. Buna karşın düzenek basittir, işletmesi kolaydır, faz çözülmesi ve reaktif kaybı gibi problemler yoktur [19]. PGM liçi genellikle yüksek konsantrasyonlarda Pt, Pd ve Ru içerir. İyon değişim yöntemi bu yüksek konsantrasyonlu metallerin çözeltilerine uygun değildir. İyon değişimi özellikle Au ve Ir'ın düşük konsantrasyonlarda bulunduğu çözeltilere uygulanır [4].

Çöktürme, amonyum hekzakloro komplekslerin çöktürülerek ayrılmasından beri büyük miktarlarda platin grubu metallerinin ayrılmasında temel yöntem haline gelmiştir. Bu çalışmada da kullanılan temel ayırma yöntemi çözme ve çöktürmenin kombinasyonudur. Çöktürme prosesi iyonların valans değeri değiştirilerek, ortak iyon eklenerek, sıcaklık veya çöktürme hızı değiştirilerek optimize edilebilir [20]. Platini ayırmada kullanılan ilk adım öncelikle platini NH_4Cl kullanarak $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ kompleksi olarak çöktürmektir. Bunun için platinin çözündüğü koşullar oldukça önemlidir. Eğer platin çözünme işlemi esnasında Pt(II) formunda kaldıysa öncelikle çeşitli oksidanlarla (Cl_2 , ClO_2^- , O_2 vb.) Pt(IV)'a yükseltgenmeli ve

oksidan olarak fazladan ilave edilen Cl⁻ kaynatılarak çözeltiden uzaklaştırılmalıdır. Bu işlemler yapılırken oksidanın etkisiyle paladyum da Pd(IV) formundan Pd(II) formuna indirgenir ve çökmesi engellenmiş olur. Çünkü paladyum Pd(II) halindeyken çözeltide kalırken Pd(IV) formundayken NH₄Cl varlığında (NH₃)₂PdCl₂ tuzu olarak çökmektedir [19]. Çözme esnasında oksitleyici koşullar altında %90'ın üstünde Pt, %70-80 arasında Pd ve %10-20 arasında çözünmeyen PGM olarak bilinen ikincil grup platin grubu metaller çözündüğünden birincil ve ikincil grup metaller arasında kaba bir ayırım gerçekleşmiş olur [8]. Ancak çözeltide yine de Ir (IV) mevcutsa, demir (II) tuzlarıyla Ir (III)'e indirgenmelidir. Daha sonra çözeltiye amonyum klorür (NH₄Cl) ilave edilerek amonyum hekza kloroplatinat ((NH₄)₂[PtCl₆]) tercihtli olarak çöktürölür. Bu işlemin gerçekleşebilmesi için HCl konsantrasyonu 1M ve çözeltideki platin içeriğı de 50-200 g/L olmalıdır [20]. İridyumu (NH₄)₂[IrCl₆] olarak çöktürebilmek için iridyum tekrar Ir(III) formundan Ir(IV) formuna çeşitli oksidanların yardımıyla 100 °C'de dönüştürölür. Bu sıcaklıkta paladyum +2 durumunda kararlı olarak kalmaya devam ettiğinden hala çözelti içindedir. Siyah (NH₄)₂[IrCl₆] tuzu soğuk çözeltiden süzölerek ayrılır. Doğru bir ayırmanın gerçekleşebilmesi için, NH₄Cl konsantrasyonu 0,5-1,0 mol/L arasında tutulmalıdır. Önceki çözeltiden oda sıcaklığında klor geçirilerek Pd(II) Pd(IV)'a yükseltgenir. Bu şartlarda NH₄Cl>1 mol/L olduğı takdirde paladyum kiremit kırmızısı amonyum hekza kloropaladat (IV) (NH₄)₂[PdCl₆] olarak çöker [19].

Klasik çöktürme metotları rodyum için artık tatmin edici olark görölmemektedir. Rodyum çöktürmek için çöktürme prosesi oldukça yorucu olmakta nihai ürünün kabul edilebilir saflıkta olması için çöktürme birkaç defa tekrarlanmalı bu nedenle de hem maliyetli olmakta hem de çok emek gerektirmektedir.

3. KONUYLA İLGİLİ YAPILMIŞ ÇALIŞMALAR

İTÜ kütüphane olanaklarında yer alan elektronik kaynaklar, internet üzerinden erişilebilir açık veri tabanları, mevcut kütüphane kaynakları ve patentler de dahil olmak üzere yapılan araştırmalarda, ikincil hammadde kaynaklarından platin paladyum rafinasyonu çalışmalarının oldukça kısıtlı olduğu görülmüştür. Mevcut olanlara bu bölümde yer verilmekle birlikte bu çalışmada kullanılan yöntemle yapılan sadece iki adet rafinasyon çalışmasına rastlanmıştır.

Chung ve arkadaşları (1999) tarafından yapılan çalışmada paladyumun temsili bir radyoaktif sıvı atıktan askorbik asit kullanılarak çöktürülmesi incelenmiştir. Paladyum, askorbik asitle redüksiyon reaksiyonu sonucu selektif olarak çöktürülür. Çalışmada kullanılan temsili radyoaktif atık sırasıyla bir bileşenden (Pd), üç bileşenden (Pd, Rh ve Ru) ve sekiz bileşenden (Pd, Rh, Ru, Cs, Sr, Ni, Fe, Ba) oluşmaktadır. Sekiz bileşenli sistemde nitrik asit konsantrasyonu 2.0 M'in altında olduğunda ve askorbik asit konsantrasyonu 0,06 M'nin üstünde tutulduğunda diğer elementler çözeltinin içinde kalırken Pd'nin %99,5'in üzerinde seçicilikle çöktürüldüğü gözlemlenmiştir. Pd'nin askorbik asitle çökme verimi nitrik asit konsantrasyonunun artmasıyla azalmıştır [22].

Kantam ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan çalışmada alüminyum, magnezyum ve demir içeren klorürlü çözeltilerden solvent ekstraksiyon ve çöktürme yöntemleriyle platinin ve rodyumun ayrılması çalışılmıştır. pH 3,4'te tutularak ağırlıkça %10 Na₃PO₄.12H₂O kullanılarak Al ve Fe'nin kantitatif çöktürmesi ~%4 Pt ve Rh kaybı ile sağlanmıştır. Pt ve Rh'deki bu kaybın sebebi adsorpsiyon olarak belirlenmiştir. Platinin selektif ayrılması 0,01 M Aliquat 336 (dörtlü amonyum tuzu) ile çözelti/organik oranı 3.3 olacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Platinin yüklü organikten sıyrılması organik/çözelti oranı 6 olarak, 0,5 M tiyoüre ve HCl ile gerçekleştirilmiş ve yaklaşık %99,9 sıyırma verimi elde edilmiştir. Sıyırma sonrası iğnemsî kristal yapılar bulunarak incelenmiş ve bu yapıların tetrakis (tiyoüre) platin (II) klorür ([Pt(tu)₄]Cl₂) olduğu belirlenmiştir. Rodyumun selektif çöktürülmesi

platinsiz arıttıktan $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ile gerçekleştirilmiş ve %99 oranında geri kazanılmıştır [9].

Azaroual ve arkadaşları (t.y) platinin 25 °C'deki çözünürlüğünü Pt-K- $\text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ (pH 4.02), Pt-Na- $\text{HCO}_3\text{-Cl-H}_2\text{O}$ (pH 6.40), Pt-Na-K- $\text{H}_2\text{PO}_4\text{-HPO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (pH 6.90), Pt-Na- $\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (pH 8.30), Pt-Na- $\text{OH-H}_2\text{O}$ (pH 8.54) ve Pt-Na- $\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (pH 9.91) ortamlarında incelenmişlerdir. Deneyler yükseltgen ortamlarda, +280 ile +590 mV arasında değişen Eh değerleriyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada platin tozu ve platin tel kullanılmış pH aralığı 4 ile 10 arasında tutularak platin çözünürlüğü gözlemlenmiştir. Ancak sıcaklığın 25 °C'de olmasından ve sistemlerdeki klor eksikliğinden dolayı çözünme süresi 210 ile 567 gün arasında değişmiştir. Bu nedenle de çalışma endüstriye uygun bir inceleme olmak yerine bir akademik bir çalışma olarak kalmıştır [23].

McCrindle and Juising (2000) değerli metallerin asidik atıklardan sodyum format kullanılarak geri kazanımlarını incelemişlerdir. Güney Afrika'da bulunan Batı Platin Rafinerisindeki (Western Platinum Refinery) asidik atıklardan PGM geri kazanımı için çinko ile redüksiyon yöntemi kullanılmakta ancak çinko fiyatlarının artması ve çinkonun da redüklenmiş PGM'lerle beraber çökmesi üzerine alternatif geri kazanım yöntemlerine gidilmiştir. Bu sebeple alternatif redükleyici olarak sodyum format kullanılmıştır. Yapılan deneylerde sodyum format redüksiyonunun başlaması için ideal pH değerinin 1.5 olduğu belirlenmiştir. İşlemin tamamlanmasının 5 saat sürdüğü ve sıcaklığın yaklaşık olarak 100 °C'de olduğu deneylerde ideal sodyum format konsantrasyonunun 18 g/dm³ olduğu görülmüştür. Sodyum formatın eklenmesi nihai reaksiyonların gerçekleştiği çözeltinin pH'ını 4.5'e yükseltmiştir. Ortalama olarak %98 bir verimle çöken paladyum, redüksiyonu en verimli olan PGM olmuştur. Ancak platinin çöktürülmesinde nispeten zorluklar yaşanmış ve platin çöktürme verimi yaklaşık olarak %47'de kalmıştır. Çökmüş PGM'ler 6 M'lık HCl ve %2'lik sodyum klorat içinde 70 °C'de çözünmektedir. Sonuç olarak redüksiyon için çinko kullanılmaması maliyette %53 oranda bir azalma sağlamış bunun yanı sıra sodyum format redüksiyonunda kullanılan çinko, çinko redüksiyon yönteminde kullanılabileceği için 100 kat daha az olduğundan çinkonun PGM çöktürmelerinde meydana getirdiği kirliliğin önüne geçilmiştir [24].

Baba ve Kaikake (2001), teofilin ürünlerini kullanarak paladyumun selektif ekstraksiyonunu incelemişlerdir. Teofilin ve türevleri, paladyumun diğer PGM'ler

baz metaller arasından yüksek selektiflikle elde edilmesini sağlar. Bu çalışmada da paladyumun (II), klorürlü asidik ortamlardan teofilin ürünleri kullanılarak $\text{PdCl}_2 + 2\text{RN} \leftrightarrow \text{PdCl}_2(\text{RN})_2$ reaksiyonuna göre çıkarılması araştırılmıştır. Çalışmada HCl konsantrasyonunun etkisi, klor iyonu ve hidrojen iyonu konsantrasyonunun ve ekstraktant konsantrasyonunun verime etkileri parametre olarak incelenmiştir. Çalışma sonucunda paladyumun sıyrılması $1,0 \text{ mol/dm}^3$ amonyum çözeltisiyle yapılan işlem sonucu %100'e kadar gerçekleştirilmiştir [25].

Yapılan literatür taramasına göre bu tezde yapılan çalışmaya en yakın araştırma Belaid ve arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilmiştir. Belaid ve arkadaşları içinde rutenyum, rodyum, iridyum, platin, paladyum ve altın bulunan cevherden amonyum klorürle redükleyerek platini çöktürmeyi incelemiş; sıcaklık, indirgeyici madde, akış hızı ve potansiyel farkı optimize edilecek parametreler olarak seçmişlerdir. Platin ilk olarak hidroklorik asit içine redükleyici olarak klor gazının verilmesiyle çözündürülmüş ve süzme işleminden sonra $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ veya $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ kloro platinik asit (CPA) formunda elde edilmiştir. Bu çözelti çok asidik olduğundan ve diğer reaktanlarla olan reaksiyonların da gerçekleşebilmesi için sodyum hidroksit (NaOH) kullanılarak pH ayarlaması yapılmıştır. İridyum ve rodyumun çözeltiden çıkarılması için çözelti pH değeri 3 olana gelene kadar oksitleyici olarak sodyum bromat (NaBrO_3) kullanılmıştır. Daha sonra çözelti sıcaklığı 100°C 'ye çıkarılarak pH 8 olana kadar sodyum bikarbonat ilave edilmiştir. Sodyum bikarbonat eklenmesinin sebebi rodyumve iridyumun çöktürülmesini sağlamaktır. Ancak fazla eklendiği takdirde bir miktar platinin de çökmesine sebebiyet verebilir. Daha sonra paladyumun çöktürülerek çözeltiden uzaklaştırılması için DMG olarak bilinen tuzlar kullanılmıştır. Bu işlemten sonra çözelti içinde kalan paladyum konsantrasyonu 5 ppm'den daha az olmalıdır. $\text{Pt}^{4+}\text{Cl}_6$ formundaki çözelti süzülerek platinin hidrojen peroksit kullanılarak yükseltgendiği bir sonraki adıma geçilmiştir. Redoks potansiyel değeri 700 mV'u geçene kadar hidrojen peroksit ilavesine devam edilmiştir. Daha sonra amonyum klorür ilave edilerek platinin çöktürülmesi sağlanmıştır. Elde edilen çökelti neminin giderilmesi için yakılarak nihai ürün olan platin elde edilmiştir. Hedeflenen değer çözeltide kalan platinin 300 ppm'den az olmasıdır ve bu hedefe ancak 50°C 'nin üstündeki sıcaklıklarda ulaşılmıştır. Bunun yanı sıra eklenen NH_4Cl miktarı arttıkça çöken platinin arttığı ve hedeflenen değer (300 ppm) altına inildiği görülmüştür. İdeal pH değeri 2-4 olarak belirlenmiş ve daha yüksek redoks

potansiyel değerinin $Pt^{4+}Cl_6$ formunun oluşumuna sebebiyet verdiği belirtilmiştir. Yani Pt^{2+} 'den Pt^{4+} 'e geçiş hidrojen peroksit eklenmesiyle gerçekleşmektedir. İdealize edilmiş parametrelerin uygulanmasıyla hedefe ulaşılmış, çözelti içinde kalan Pt miktarı 300 ppm'in altına dūřürölmüřtür [20].

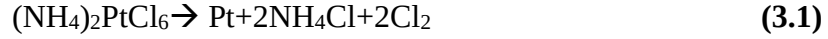
Gilchrist (1934) platin, paladyum, rodyum ve iridyumun birbirlerinden ayrılması için yöntemler incelenmiştir. Platinin üç metalden analitik olarak ayrılması için sodyum bromat içeren ve pH'ı 6 olan kaynayan bir çözelti kullanılarak hidratlı oksitleri öktürölmüştür. Bunun yanı sıra dimetil gloksim kullanılarak Pd'nin Rh ve Ir'dan ayrılması çalışılmış, rodyumun iridyumdan titan klorür kullanılarak ayrılmasına da kısaca değinilmiştir. İlk aşamada platinin diğer üç metalden ayrılması için bu metallerin hidroksitlerinin öktürölmesi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra öktürölmüş paladyum dioksit hidroklorik asitle tekrar özönmüş dimetil gloksimle öktürölmüş ve bu çökelti yakılarak paladyum metali elde edilmiştir. Platinin amonyum klorürle, paladyumun da dimetil gloksimle öktürölmesi esnasında çözeltide kalan Pt ve Pd'ye rastlanmamıştır [26].

Mahmoud ve Barakat'ın (2003) yaptığı çalışmada platinin atık katalizörlerden geri kazanımı incelenmiştir. Platin töl, nitrik asit üretiminde amonyağın oksidasyonunu katalize etmek için kullanılmaktadır. İşlem sırasında, yüksek sıcaklık ve basınç sebebiyle platinin bir kısmı ince toz olarak kaybedilmektedir. Bu ince toz, reaktörün i duvarlarında ve soğutma bobinlerinde birirmektedir. Biriken bu tozlar fabrikanın kapalı olduğu bir dönemde yıllık olarak duvarlardan toplanır ve bobindekiler seyreltilmiş hidroklorik asitle yıkanır ve kurutulur. Çalışmada kullanılan tozun konsantrasyonu biraz farklıdır. Toz çok fazla demir oksit ve diğer maz metallerin oksitlerini içermektedir. Çalışmanın amacı platinin nitrik asit üretim tesislerinde harcanmış katalizörlerden platin geri kazanımında liç ve ayrılma şartlarını incelemektir. İncelenen parametreler zaman, sıcaklık, asit konsantrasyonu ve katı/sıvı oranıdır. Deneysel çalışmalarda numuneyi daha küçük parçalara öğütmenin platin liindeki etkisinin ihmal edilebilecek kadar az olduğu görölmüştür. Ayrıca toz numunenin ön liçi, demiri çözmesine rağmen platin kaybına sebebiyet verdiği için uygun bulunmamıştır. Li deneyleri 250 mL'lik cam kap içinde termostatik olarak kontrol edilen su banyosu ortamında manyetik karıştırıcı ile gerçekleştirilmiştir. Kral suyu hazırlamak için %36'lık hidroklorik asit ve %65'lik nitrik asit 3:1 oranında karıştırılmış, toz numune için liç ajanı olarak kullanılmıştır. Sistemden sızan HCl ve

NO_x gazlarının geri kazanımı için ise geri akış sistemi oluşturması için cam kondansatör kullanılmıştır. Saf platinin ayrılmasında ve çözültiden eldesinde iki alternatif yöntem kullanılmıştır. Bunlardan birincisi platinin diamonyum heksakloropilatinat (NH₄)₂PtCl₆ olarak çöktürülmesi, diğeri ise solvent ekstraksiyondur. Solvent ekstraksiyon deneylerinde kerosin içinde %10 trioctylamine (TOA) kullanılmış ve deneyler 250 ml'lik silindirik cam kaplarda eşit hacimde organik ve sulu çözelti fazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Faz ayrımı gerçekleşikten sonra kimyasal analiz için sulu çözeltiden numune çekilmiştir. Amonyum hidroksit ve amonyum klorürün sulu çözeltileri hemen çöktürülen diamonyum heksakloropilatinat ile birlikte sıyırma ajanı olarak kullanılmıştır. Platinin Pt-yüklü TOA'dan sıyırılma verimini arttırmak için çöktürme sıyırması önerilmiştir. Her iki yöntemde de çözelti doymuş amonyum klorür çözeltisi ile yıkanarak süzülür ve kurutulur. Kurutulmuş çökelti sünger platin tozu elde etmek için yakılır [27].

Deney sonuçları incelendiğinde 15 dakika sonra bile platin geri kazanımı %72'lik oranla oldukça yüksektir. Geri kazanım oranı geçen zamanla birlikte artmış, maksimum değerine (%98) 1,5 saat sonra ulaşmıştır. Katı/sıvı oranının 109°C'de 2 saat boyunca incelenmesi sonucu katı/sıvı oranı 2,5 iken platinin %77 oranında geri kazanıldığı, maksimum geri kazanımın (%98) katı/sıvı oranı 10'ken olduğu gözlemlenmiştir. Katı/sıvı oranı 10 alınarak 2 saatlik süre boyunca sıcaklık parametresi incelendiğinde liç reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı olduğu, geri kazanımın artan sıcaklıkla beraber arttığı ve maksimum değere kaynama noktası olan 109°C'de ulaştığı belirtilmiştir. Hekzakloropilatinik asit içeren liç likörüne diamonyum heksakloro pilatinatı çöktürmek için "doymuş" amonyum klorür çözeltisi ilave edilir. Sıcaklığın çöktürmeye etkisi de incelenmiş ve %99,5'lik oranla en iyi sonucun 25°C'de elde edildiği gözlemlenmiştir. 60°C'de ve 80°C'de yapılan deneylerde çöktürme verimi düşmüş, sırasıyla %97,2 ve %81,9 verim elde edilmiştir. Bunun sebebi platin komplekslerinin çözünürlüğünün artan sıcaklıkla beraber artmasıdır. Çöktürme esnasında amonyum klorür ilavesinin 25 °C'deki etkisi de incelenmiştir. Çöktürme veriminin artan amonyum klorür miktarıyla birlikte keskin bir artış gösterdiği, stokiyometrik oran 2 iken %96'lık verime ulaştığı görülmüştür. %99,5'lik verim için stokiyometrik oranın 4 olması gerekmektedir. Bu fazla amonyum klorür liçten kalma fazla HCl'in negatif etkisinden kurtulmak için

gereklidir. Platin çökeltisi aşağıdaki denkleme göre yakılarak platin tozu elde edilmiştir [27].



İdeal yakma sıcaklığı platin tuzunun ağırlık kaybı yüzdesi ile ölçülmüş ve 350°C olarak belirlenmiştir. Son olarak HCl konsantrasyonu ile metal ekstraksiyonu arasındaki logaritma ilişkisi incelenmiş ve Pt(IV)'ün kantitatif ekstraksiyonu seyreltik veya konsantre HCl ile yapılırken Fe(III)'ün seyreltik HCl içinden ekstraksiyonu ihmal edilebilir ölçüde düşük olduğu görülmüştür. Fe(III)'ün ekstraksiyonu artan HCl ile artmış ve 1-3M aralığında %99'dan daha büyük bir değere ulaşmış, daha yüksek konsantrelerde ise düşmüştür. Bu nedenle Pt(IV)'ün Fe(III)'ten kusursuz ayrılması çok seyrek HCl konsantrasyonlarında (0,01M) gerçekleşmektedir [27].

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan deneysel çalışmaların amacı elektronik parçalar, dişçilik alaşımları, otokatalizör veya kuyumculuk kökenli atıklardan platin ve paladyumun kimyasal yöntemlerle geri kazanılmasıdır. Bu çalışmada yaklaşık %99 saflıktaki platin, paladyum ve atıklar hammadde olarak kullanılmış, bu hammaddelerden platin ve paladyum geri kazanımı hidrometalurjik metodla gerçekleştirilmiştir.

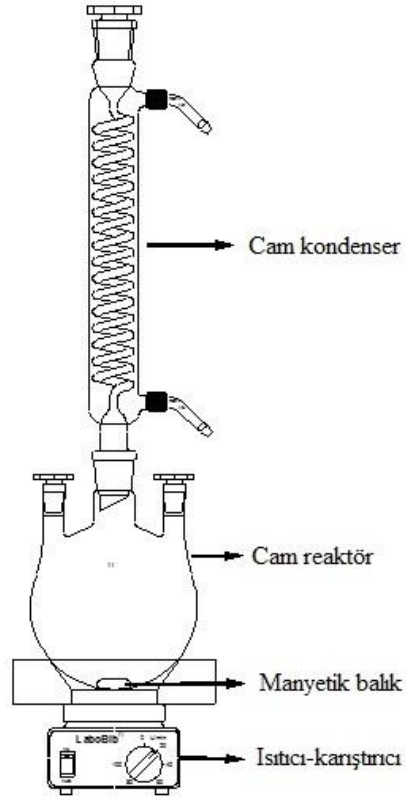
4.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Cihaz ve Malzemeler

Deneysel çalışmalar 2 ana başlık altında toplanmıştır. Bunlar çözündürme ve çöktürme aşamalarıdır. Çözme işlemi özel olarak dizayn edilmiş cam reaktörde gerçekleştirilmiştir.

Deneyler klor gazı salınımından dolayı çeker ocağın içinde gerçekleştirilmiş, çözeltiyi kaynama sıcaklığına getirmek için Yellowline marka ısıtıcı karıştırıcı kullanılmış ve buharlaşmanın engellenmesi için reaktörün üstüne cam kondenser takılmıştır. Deney düzeneğinin çizimi Şekil 4.1’de deney düzeneği ise Şekil 4.2’de gösterilmiştir.

Çöktürme deneyleri için standart laboratuvar malzemeleri (beher, cam huni, cam baget, filtre kağıdı vs.) kullanılmıştır. Çöktürme esnasında pH değerini kontrol edebilmek ve sistemin potansiyel değerini ölçmek için pH metreden ve oksidasyon redüksiyon (ORP) potansiyel ölçerden yararlanılmıştır. Kimyasal prosesler için HCl, HNO₃, NH₄Cl tuzu, NaOH, ClO₂⁻, FeSO₄/NaHSO₃ ve SnCl₂ kimyasalları kullanılmıştır. Numunelerin tartılması esnasında Sartorius marka hassas terazi kullanılmıştır.

Çöktürme sonucunda elde edilen tuzların kurutulması için Test marka etüvden ve kimyasal analizler için de Perkin Elmer AAnalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi cihazından faydalanılmıştır.



Şekil 4.1 : Deney düzeneğinin şematik çizimi.

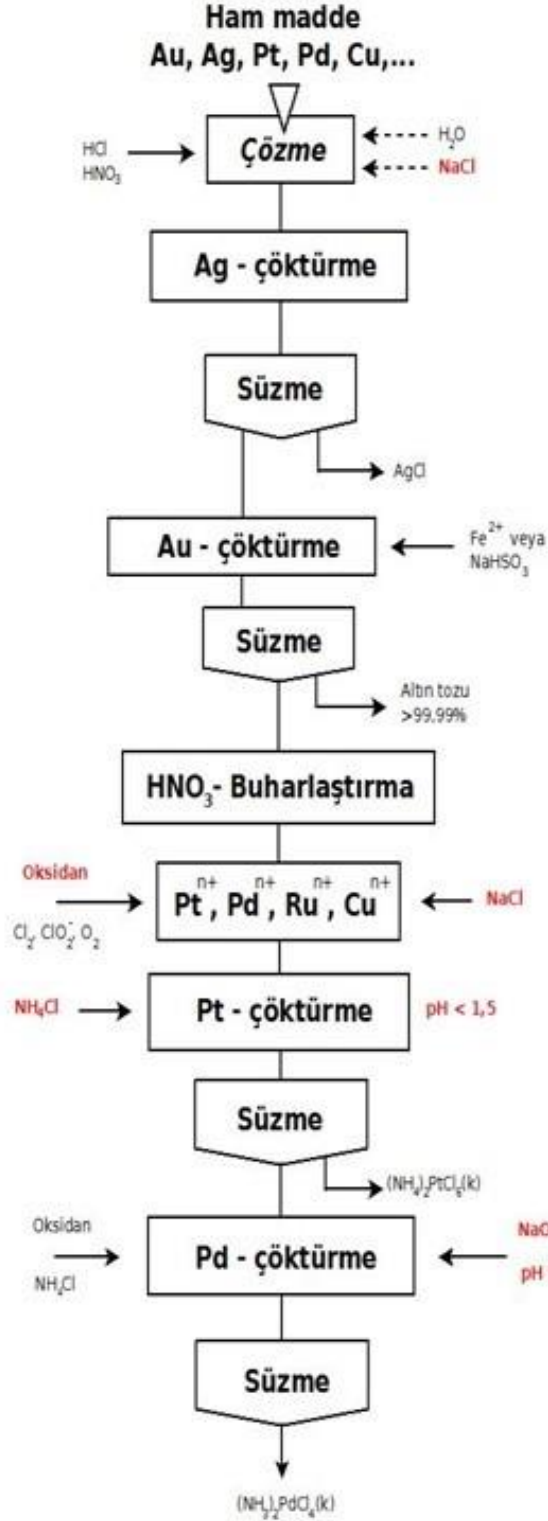


Şekil 4.2 : Çözme deneylerinin gerçekleştirildiği deney düzeneği.

Çöken platin ve paladyum tuzlarının XRF ve XRD analizleri yapılmıştır.

4.2 Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Yöntemler ve Deneylerin Yapılışı

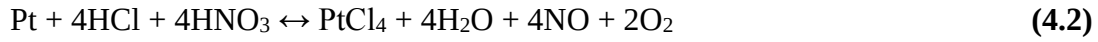
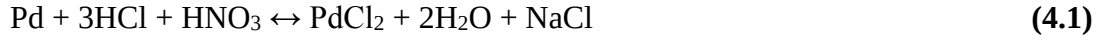
Deneysel çalışmalarda uygulanan yöntemler ve talep edilen aşamalar akım şeması halinde Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3 : Platin grubu metalleri içeren ikincil hammadde kaynaklarından platin ve paladyum rafinasyon prosesi.

4.2.1 Çözömlendirme

Katı hammaddenin çözömlendirilmesi işlemleri için kral suyu çözeltisi kullanılmış, HCl ve HNO₃ miktarları optimize edilecek parametreler olarak belirlenmiştir. Bunun yanı sıra klor iyonu kaynağı olarak kral suyuna NaCl eklenmiş, eklenen miktar da aynı şekilde deney parametresi olmuştur. Çözömlendirme aşamasında gerçekleşen deneyler aşağıda verildiği gibidir:



4.2.2 Gümüş (Ag) çöktürme

Hammadde içinde bulunan gümüş, klorla sementasyonu yapılarak çözeltiden ayrılmış, $\text{Cl}^- + \text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{AgCl}$ denklemline göre çöktürölerek süzülmüş ve uzaklaştırılmıştır.

4.2.3 Altının (Au) ayrılması

Altının çözeltiden uzaklaştırılması için Fe²⁺ veya NaHSO₃ kullanılabilmektedir;

$\text{Au}^+ + \text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Au} + \text{Fe}^{3+}$ denklemline göre altın tozu olarak çöktürölerek uzaklaştırılmıştır. Altın çöktürme işlemi sırasında kullanılan kimyasal miktarları, parametre olarak incelenmemiştir.

4.2.4 HNO₃ buharlaştırma

Platin ve paladyum çöktürme işlemine geçilmeden önce çöktürmenin gerçekleşebilmesi için fazla nitrik asitin buharlaştırılması işlemi yapılmıştır.

4.2.5 Pt(II) → Pt(IV) oksidasyonu

Platinin (NH₄)₂PtCl₆ tuzu olarak çökebilmesi için çözelti içinde +4 formunda bulunması gerekmektedir. pH<1 iken Pt zaten Pt(IV) olarak çözeltide bulunduğundan platinin oksidasyonuna ihtiyaç duyulmamış, çöktürme asidik koşullarda gerçekleştirilmiştir.

4.2.6 (NH₄)₂PtCl₆ çöktürmesi

(NH₄)₂PtCl₆ tuzunun çöktürölmesi NH₄Cl katkısı ile gerçekleştirilmiştir. (NH₄)₂PtCl₆ yani amonyum hekza kloroplatinat sarı renkli bir tuzdur. Bu adımda çöktürme süresi,

NH_4Cl miktarı ve sıcaklık optimize edilmesi gereken parametreler olarak belirlenmiştir. Çöken platin tuzu filtre kâğıdından süzülerek çözeltiden ayrılmıştır.

4.2.7 Pd(II) → Pd(IV) oksidasyonu

Çizelge 2.4'te de görüldüğü üzere paladyumun daha kararlı bulunduğu hal +2'dir. Ancak paladyumun $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ olarak çökmesi için +4 değerlikte olması gerekmektedir. Bu nedenle kuvvetli bir oksidan olan ve çözelti içinde serbest klor iyonun artmasına katkı sağlayan perklorat yardımıyla Pd +2'den +4'e yükseltgenir.

4.2.8 pH ayarlama

$(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ 'nın çöktürülmesi için çözeltinin pH değeri oldukça önemlidir. İdeal çökmenin hangi pH değerinde gerçekleştiğini belirlemek adına pH ayarlama parametre olarak belirlenmiş, pH metre kullanılarak farklı pH değerlerinde çöktürme verimi hesaplanmıştır.

4.2.9 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ çöktürme

Paladyumun Pd^{2+} değerinden Pd^{4+} değerine yükseltgenmesi cve pH ayarlaması tamamlandıktan sonra NH_4Cl ilavesiyle $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ çöktürmesi gerçekleştirilmiştir. $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ kiremit kırmızısı bir tuzdur. Çöktürme işlemlerinde süre, sıcaklık ve NH_4Cl miktarının optimum değerleri paladyum için de geçerli olmaktadır. Ancak pH ayarlaması bu deneyde optimize edilmesi gereken parametre olarak belirlenmiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR VE İRDELEMELER

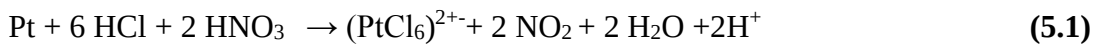
Yapılan deneysel çalışmaların amacı; ikincil kaynaklı hammaddelerin bünyesinde bulunan platin ve paladyumun kloro kompleksli tuzlar halinde çöktürülerek rafinasyonlarının gerçekleştirilmesidir. Deneysel çalışmalar temel olarak çözümlendirme ve çöktürme olarak iki temel başlık altında toplanmıştır. Çözümlendirme deneylerinde, saf platin ve paladyumunkral suyu ortamında çözümlendirme parametreleri incelenirken, çöktürme seri deneylerinde ise Fe, Cu, Ni, Zn, Au, Pt ve Pd içeren çözeltiler kullanılarak etkin parametreler incelenmiştir.

5.1 Çözümlendirme Deneylerine Ait Sonuçlar ve Parametrelerin İncelenmesi

Çözümlendirme deneyleri kral suyu ortamında yapılmış olup optimum çözümlendirme süresi ve HCl/Pt-Pd oranı deneysel parametreler olarak incelenmiştir. Bunun yanı sıra optimum HCl miktarı belirlendikten sonra, kral suyu bünyesinde kullanılan HNO₃ miktarının azaltılmasına yönelik çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

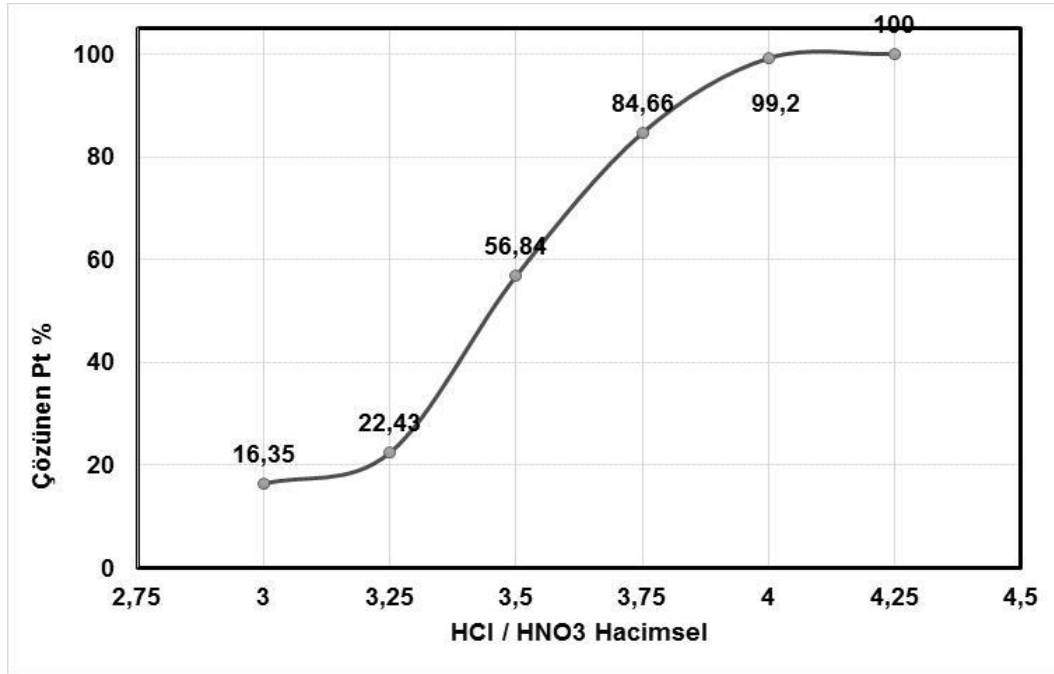
5.1.1 Asit karışım oranının belirlenmesi

Deneysel çalışmalarda öncelikle platin içeren alaşımların çözümlendirilmesinde kral suyu bileşiminin belirlenmesine yönelik çalışmalar yapılmıştır. Bu deneysel çalışmalarda alaşımların daha kolay çözüneceği dikkate alınarak saf plaka platin kullanılmıştır. Gerçekleşen reaksiyon;



Bu temel reaksiyon uyarınca, platini çözmek için teorik olarak standart kral suyu (1:3) yeterli olmakla beraber, Şekil 5.1’de verilen HCl/HNO₃ oranına bağlı olarak çözünen platin miktarındaki değişim, kullanılacak asit karışımının HCl/HNO₃ ≥ 4 olması gerektiğini açıkça ortaya koymaktadır.

Diğer taraftan platin ve paladyum çöktürmede çözelti içinde nitrik asit fazlası bulunmasının platinin çökme verimi üzerinde önemli bir etkisi olduğu literatürde belirtilmektedir. Bu nedenle HCl/HNO₃ oranının 4 ten büyük seçilmesi ve böylece çöktürme aşamasında gereksiz kaynatma ile nitrat uzaklaştırma aşamasından imtina edilmesine karar verilmiştir. Teknolojik uygulamada limitli HNO₃ kullanımına bağlı olarak çözünmeden kalması olası platin söz konusu olsa dahi, bu çözünmeyen kısmın işletmelerde bir sonraki çözündürme işleminde girdi olarak kullanılmasının çökme işlemi aşamasında platin kaybı oluşması yerine tercih edilmesinin daha uygun olacağı sonucuna varılmış ve HCl/HNO₃ oranına bağlı olarak çözünen Platin oranı değişimi Şekil 5.1 'de verilmiştir.



Şekil 5.1 : HCl/HNO₃ oranına bağlı olarak çözünen Platin oranı değişimi.

5.1.2 HCl/Pt oranının platin çözündürmeye etkisi

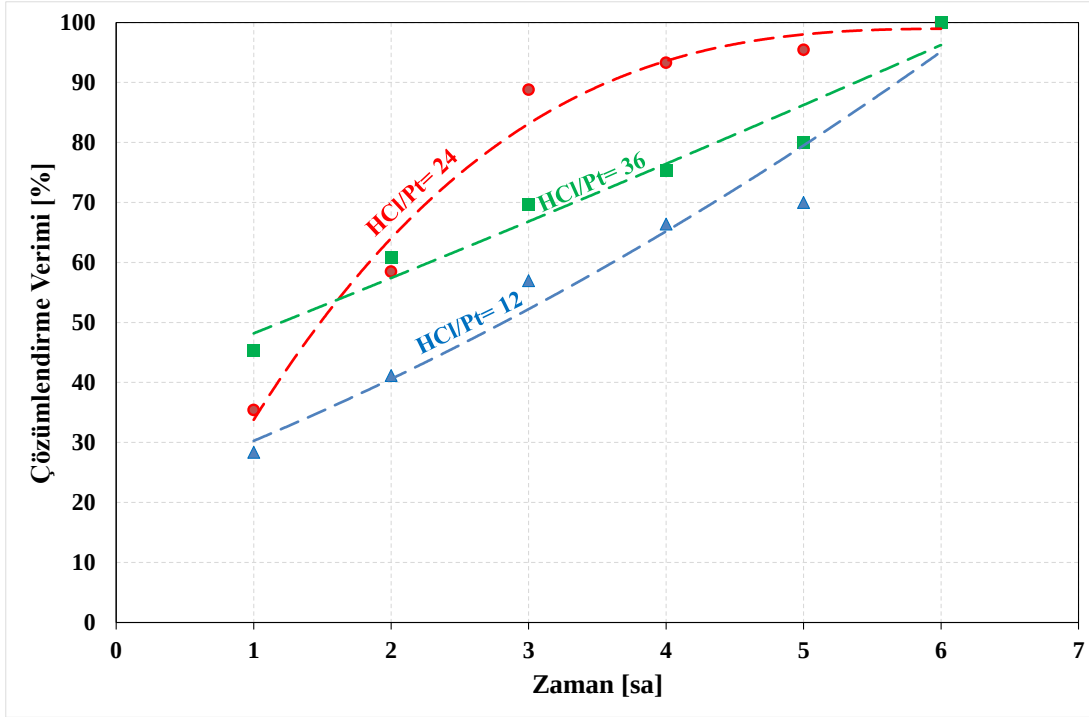
Tez danışmanı tarafından gerçekleştirilen ve özel bir şirket için gerçekleştirildiğinden dolayı yayınlanmamış araştırma sonuçlarına göre platin çözündürmek için kral suyunda gerekli HCl miktarının HCl/Pt=12 oranına göre belirlendiği belirtilmiştir [28]. Bu kapsamda daha düşük oranların yeterli çözünme sağlamadığı ve daha düşük oranda asit kullanımı koşullarında çözünmeden kalan küçük partiküllerin üretim kayıplarına neden olacağı gerekçesi ile amaca yönelik olarak bahsi geçen oran ile tez kapsamında çözündürme deneyleri gerçekleştirilerek ortalama değerlerden hareketle HCl/Pt oranı haricinde sıcaklık, HNO₃ miktarı, süre gibi diğer parametreler

sabit tutularak yapılan seri deneylerde çözünmenin 6 saatte tamamlandığı tespit edilmiştir. Plaka halinde platin kullanılarak elde edilen bu verinin endüstriyel uygulamada granül ve/veya mısır patlağı formunda malzeme ile uygulanacağı ve dolayısı ile bu girdilerin plaka platine göre çok daha reaktif davranarak hızlıca çözüneceği de dikkate alınarak platin çözündürme süresi 6 saat olarak belirlenmiş ve tüm deneyler bu süre baz alınarak gerçekleştirilmiştir. Çözündürme işlemi sonucunda elde edilen çözelti resmi Şekil 5.2’de verilmiştir.



Şekil 5.2 : Platin çözündürme işlemi sonunda elde edilen çözelti.

Şekil 5.3’te ise farklı HCl/Pt oranlarında yapılan deneylere ait süreye bağlı çözündürme verimi grafiği verilmiştir. Grafikten de açıkça görüldüğü üzere, ilk bir saat içindeki en fazla çözünme HCl/Pt=36 oranında gerçekleşmesine rağmen, 6 saat sonunda her üç deneyde de hedeflenen sonuca ulaşılmaktadır. Çevresel faktörler, insan sağlığı ve ekonomik etkenler göz önünde bulundurulduğunda, kullanılan asit miktarının en az seviyede olması istendiğinden HCl/Pt=12 oranı yeterli görülmüş ve bu değer optimum HCl miktarı olarak belirlenmiştir. Çözündürme işleminin endüstriyel uygulamalarda 4 saat uygulandığı bilinmektedir. Deneysel çalışmalarda tespit edilen 6 saatlik süre ile arada oluşan farkın, endüstriyel uygulamalarda kullanılan platin yapısının geniş yüzey alanlı olması ve ayrıca alaşım halinde hurda kullanımından kaynaklandığı düşünülmektedir.

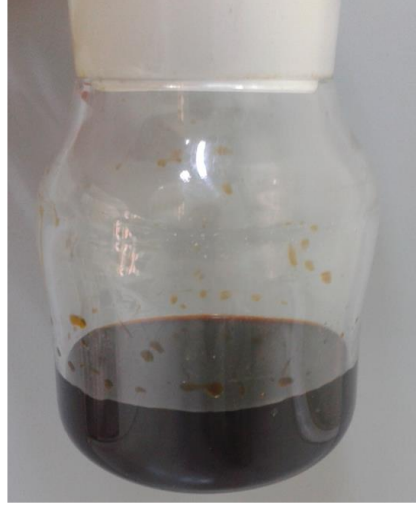


Şekil 5.3 : Farklı HCl/Pt oranlarında zamana bağlı çözömlendirme verimi grafiği.

5.1.3 HCl/Pd oranının paladyum çözömlendirmeye etkisi

Paladyum çözömlendirme deneylerinde kral suyu hazırlanırken kullanılan HCl miktarı da platin ile aynı orana göre belirlenmiş ve standart kabul edilen koşullarda zamanabağlı olarak HCl/Pd=12 oranında çözönmeye davranışı incelenmiştir. Çözömlendirme işlemi sırasında ilk bir saat içerisinde turuncu olan çözelti rengi, çözönmeye devam ettikçe koyu kahverengiye dönmüş ve nihai çözelti görseli Şekil 5.4'te gösterilmiştir.

Çözömlendirme deneyleri sonucunda herhangi bir çökme davranışı ile karşılaşılmamıştır. Bazı kaynaklarda çözömlendirme aşamasında aşırı HCl buharlaşmasına bağlı olarak çözeltide serbest Cl^- eksikliği nedeni ile oluşması muhtemel risk olarak değerlendirilen bu çökme davranışı deneysel çalışmalarda gözlenmemiştir. Ancak deneysel çalışmalarda kullanılan paladyum miktarının azlığı nedeni ile ortaya çıkmadığı düşünölen bu risk nedeni ile endüstriyel uygulamalarda çözömlendirme aşamasında sisteme NaCl ilavesi ile bu riskin bertaraf edilmesi yararlı olacaktır. Ancak yukarıda da ele alındığı üzere, çözömlendirme deneylerinde herhangi bir çökme davranışı gözlemlenmediğinden dolayı NaCl katkılı deneysel çalışmalar yapılmasına rağmen etki deneysel verilerle teyit edilememiştir.

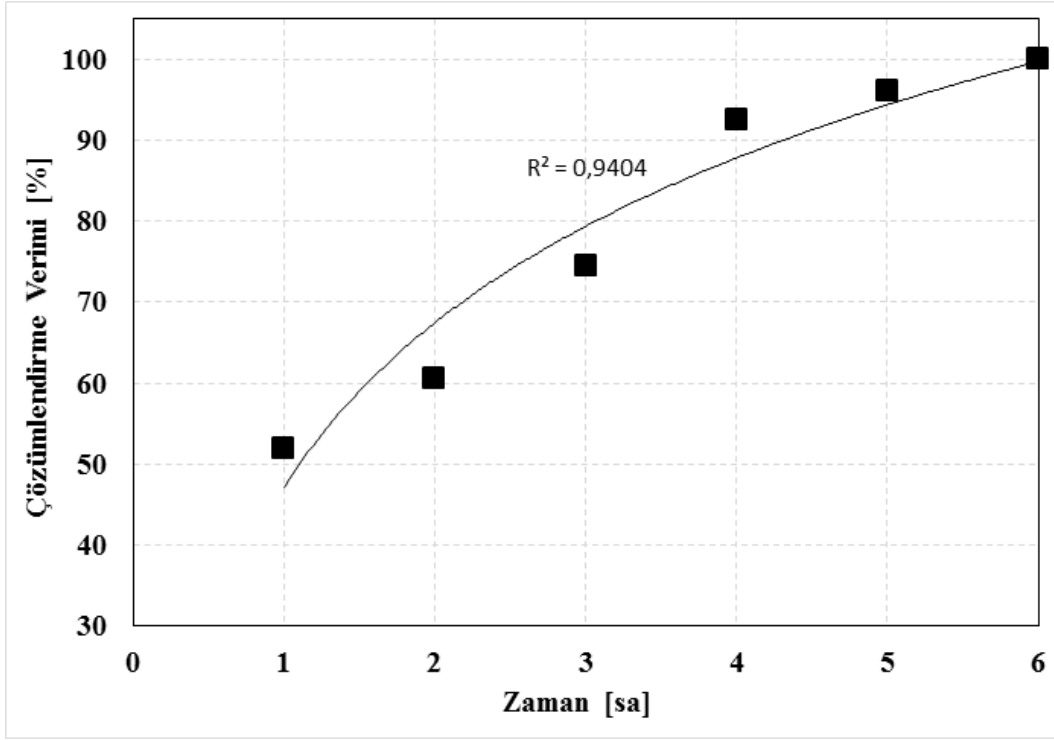


Şekil 5.4 : Paladyum çözündürme işlemi sonunda elde edilen çözelti.

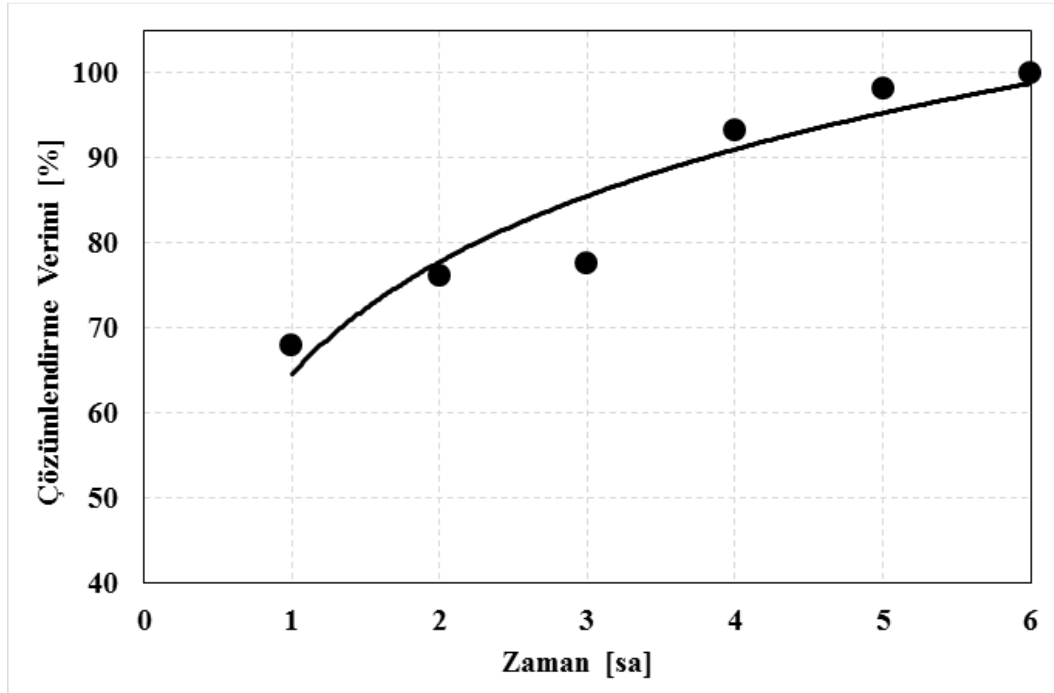
Paladyumun zamana bağlı çözünme davranışı incelendiğinde beklentilerin aksine paladyum çözünmesinin de platine benzer bir zamana bağımlılık gösterdiğive dolayısı ile platin ve paladyum içeren alaşımların çözündürülmesinde alaşım bileşiminden bağımsız olarak azami çözündürme veriminin eldesi için 6 saatlik çözündürme süresinin uygun olduğu sonucuna varılmıştır.

Platin ve paladyum içeren alaşım hurdalarının genellikle beraber işleme alınması özellikle dişçilik ve elektronik atık hurdalardan elde edilen geri kazanım alaşımlarında çok tipiktir. Bu nedenle yukarıda da ele alındığı üzere platin için belirlenmiş çözündürme koşulları paladyum içinde uygulanmak zorunda olduğundan dolayı plaka halindeki saf paladyumun $HCl/HNO_3=4$ koşullarında çözünme davranışı tekrarlı deneysel çalışmalar ile belirlenmiştir.

Tez kapsamında deneysel bütünlüğün sağlanmasına yönelik olarak HCl/Pd deneysel çalışmaları yapılmış ve platin için uygulanmış olan $HCl/Pd \geq 12$ koşulu dikkate alınarak $HCl/Pd \geq 18$ için gerçekleştirilen deneysel çalışmada zamana bağlı elde edilen çözünme davranışı Şekil 5.5 te verilmiştir.



Şekil 5.5 : Zamana bağlı Pd çözündürme verimi değişimi.



Şekil 5.6 : HCL/Pd ≥ 12 koşulunda plaka paladyumun zamana bağlı çözünme davranışı.

Şekil 5.5 ve Şekil 5.6’da verilen çözündürme koşullarında uygulanan farklılığa rağmen elde edilen çözünme davranışı açısından incelendiğinde tipik bir çözünme davranışı ortaya konulduğu ve 6 saatlik deney süresi sonucunda incelenen

parametrelerden bağımsız tam çözümlendirme elde edilebildiği açıkça görülmektedir. Benzer çözünme davranışları platin içinde geçerli olduğundan dolayı sonuç olarak saf plakalarla yapılan çözümlendirme deneyleri sonucunda platin ve paladyum için de geçerli olmak üzere, $t \geq 6$ saat, $T \geq 80$ °C, $HCl/HNO_3 = 4$, $Me (Pt, Pd) / HC l \geq 12$ koşullarının optimal koşullar olarak uygulanmasının uygun olacağı sonucuna ulaşılmıştır. Özellikle çözümlendirme işlemleri sonrasında uygulanacak çöktürme sürecinde sistemde kalacak tüm serbest HNO_3 'ün kaynatılarak uzaklaştırılması zorunluluğu dikkate alınarak $HCl/HNO_3=4$ oranına sadık kalınması proses maliyeti açısından gerekli şartı oluşturmaktadır.

5.2 Platin ve Paladyum Amonyum Tuzları Çöktürme Deneylerine Ait Sonuçlar ve Parametrelerin İncelenmesi

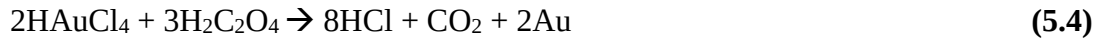
Çöktürme deneyleri kapsamında platin çöktürme için ideal süre, sıcaklık ve NH_4Cl miktarı, paladyum çöktürme için ise ilave olarak pH değeri de parametre olarak incelenmiştir. Çöktürme deneylerinde kullanılan çözeltiler özellikle altın rafinasyonu yapan bir işletmenin reçine geri kazanım sisteminden ve gümüş rafinasyon çamurundan elde edilen alaşımlar kullanılarak altın, gümüş ve platin ve paladyum içeren malzemelerin çözümlendirilmesi sonucu elde edilen çözeltilerden hareketle gerçekleştirilmiştir ve çözeltinin analiz sonuçları Çizelge 5.1'de gösterilmiştir. Başlangıç ana çözeltisinde bulunan yüksek miktarda platin ve paladyum konsantrasyonu deneysel çalışmaların sonunda 75 ppm'in altına düşürülmesi amaçlanmıştır.

Çizelge 5.1 : Başlangıç ana çözeltisinin konsantrasyonu.

Element	Konsantrasyon [ppm]
Platin (Pt)	2046,24
Paladyum (Pd)	1990,66
Altın (Au)	1411,2
Gümüş (Ag)	0
Demir (Fe)	1538,4
Bakır (Cu)	23685,6
Nikel (Ni)	52,4
Çinko (Zn)	838,8

Literatürde verilmiş olan, soy metal içeren dorelerden rafinasyon şeklinde akış şeması farklı kaynaklarda yayınlanmış olmakla beraber uygulamalar genellikle ticari olarak büyük anlam taşıdığından ve dünyada soy metal rafinasyonu yapan işletme

sayısının fazla olmamasından kaynaklanan gerekçeler ile uygulama pratiğine yönelik veriler çok sınırlı ve ulaşılabilir detaylı bilgi ise hemen hemen hiç yoktur. Bu nedenle bu tez çalışmasında endüstriyel uygulamaya yönelik işlem adımları da uygulanmıştır. Çözeltiye alınan Au, Pd ve Pt yapısında altın varlığında platin ve paladyumun amin bileşiği halinde çöktürülmesi gerçekleştirilemez. Bu nedenle çözeltiye alınan altının öncelikle çözeltilerden uzaklaştırılması zorunluluktur. Altınsızlaştırma olarak adlandırılan bu işlem kademesinde çok farklı uygulamalar mevcuttur. Genellikle organik esaslı veya gaz (SO₂) türü redüktan kullanımına rastlanmaktadır. En yaygın olanları, sülfür dioksit, sodyum sülfid, katı halde ya da çözelti halinde sodyum meta bisülfid gibi sülfid esaslı redüktanlar kullanılmaktadır. Oksalik asit ve formiyatlar ise kullanılan diğer organik redüktanlardır. Bunların dışında, yaygın olarak kullanılan diğer redüktanlar arasında demir sülfat, kalay klorür, tartaratlar, sitratlar, asetatlar, bazı şekerler, odun kömürü, hidrojen ve hidrojen sülfür sayılabilir. Redüksiyon için pek çok seçenek olmasına rağmen en tercih edilebilir ve kullanımı kolay olanın sodyum bisülfid ve demir sülfat olduğu bilinmektedir. Çeşitli redüktanlar ile altın redüksiyonu aşağıdaki reaksiyonlarda gösterilmektedir:



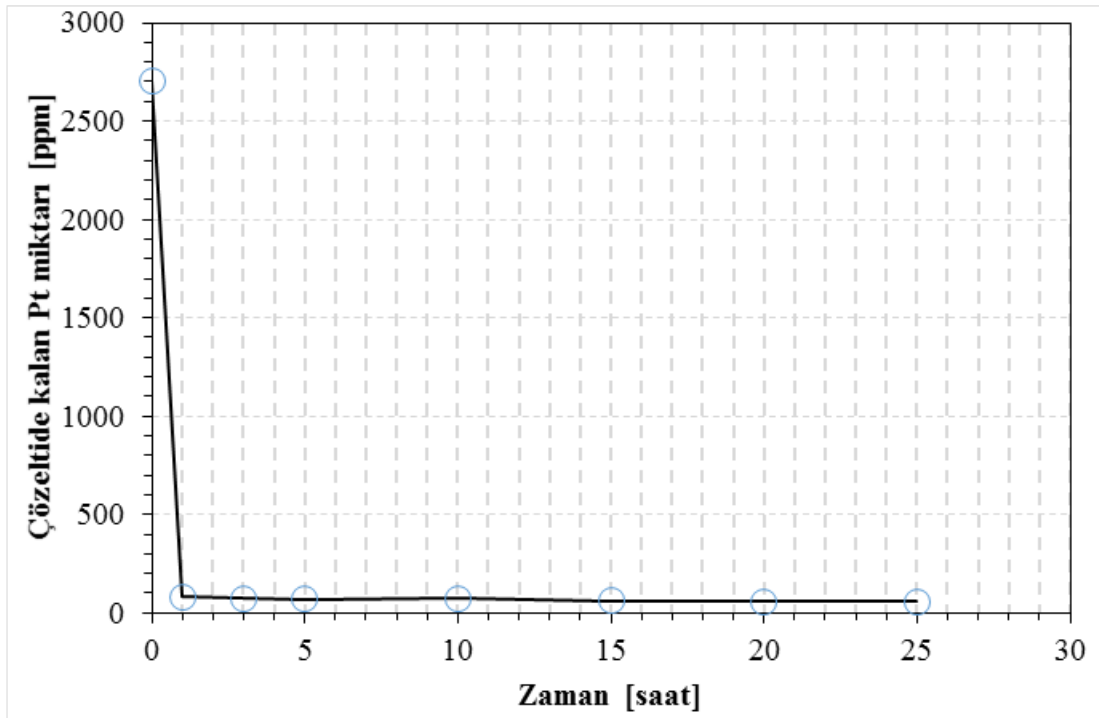
Bu çalışmada sodyummetabisülfid katkısı ile selektif çöktürme uygulanmasına karar verilmiştir. Altın çöktürme adımı iki kademeli çöktürme işlemi uygulanmıştır. Kimyasal redüksiyon adımı çözelti içinde mümkün olduğu kadar az yabancı madde oluşmasını sağlamak için ilk kademede stokiyometrik x 1,02 NaHSO₃ kullanılırken ikinci kademede yapılan analiz sonrasında sadece çözeltilerde kalan altın için gerekli ilave yapılmış ve süzme işlemi tek kademede gerçekleştirilmiştir. Elde edilen altınsız çözelti kullanılarak platin ve paladyum çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir.

5.2.1 Süre parametresinin incelenmesi

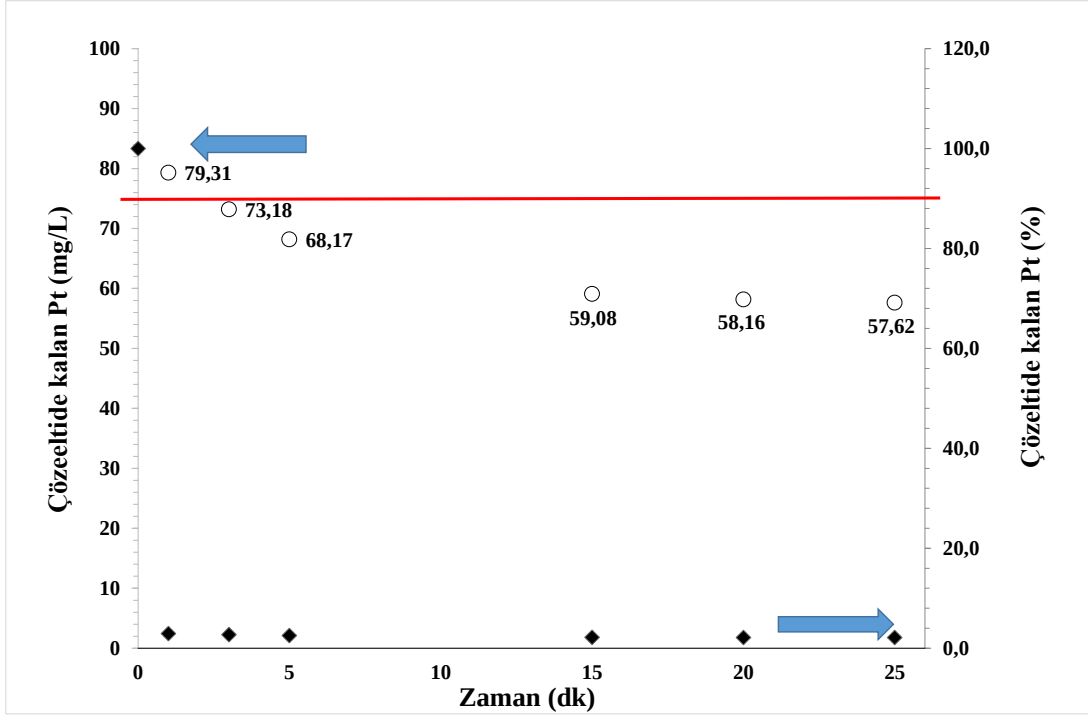
Platin çöktürme deneylerinde çöktürmenin tamamlanması için gerekli sürenin belirlenmesi için 24 saatlik bir deney gerçekleştirilmiş; 1 dakika, 3 dakika, 5 dakika,

10 dakika, 15 dakika, 20 dakika, 25 dakika, 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 4 saat ve 24 saatin sonunda numune alınarak çökme miktarı incelenmiştir. Şekil 5.7’de verilen diyagramda ilk 1 dakika içerisinde çökmenin hızlı bir şekilde gerçekleştiği gözlenmiştir. Diğer taraftan 4 saatten sonra ise çözeltide kalan platin miktarında çok belirgin bir değişme gözlenmediği anlaşılarak, ideal çöktürme süresi 4 saat olarak belirlenmiştir. Phetla’nın platin çöktürme prosesinin optimizasyonu incelediği çalışmasında platin çöktürmek için 30 dakikalık bir süre yeterli görülmüş, ancak süre bir parametre olarak incelenmediği ve de süreye bağlı numune analizi gerçekleştirilmediği için bu sürenin ideal olup olmadığı konusunda yorum yapmak pek mümkün olmamaktadır [20].

Endüstriyel uygulamada baz işletmelerde platin ve paladyum çöktürme aşamalarının arasında ara bir çöktürme ile platin giderimi tamamlandığı bilindiğinden dolayı bazı işletmelerin çöktürme süresinin kısa tutularak saf platin eldesi yoluna gitmeleri muhtemeldir.



Şekil 5.7 : Çöktürme sürecinin tamamlanması için gerekli sürenin optimizasyonu.



Şekil 5.8 : Çözelti içerisindeki Pt miktarının endüstriyel uygulama miktarının altına düşürülmesi ve ideal çöktürme süresinin karşılaştırılması.

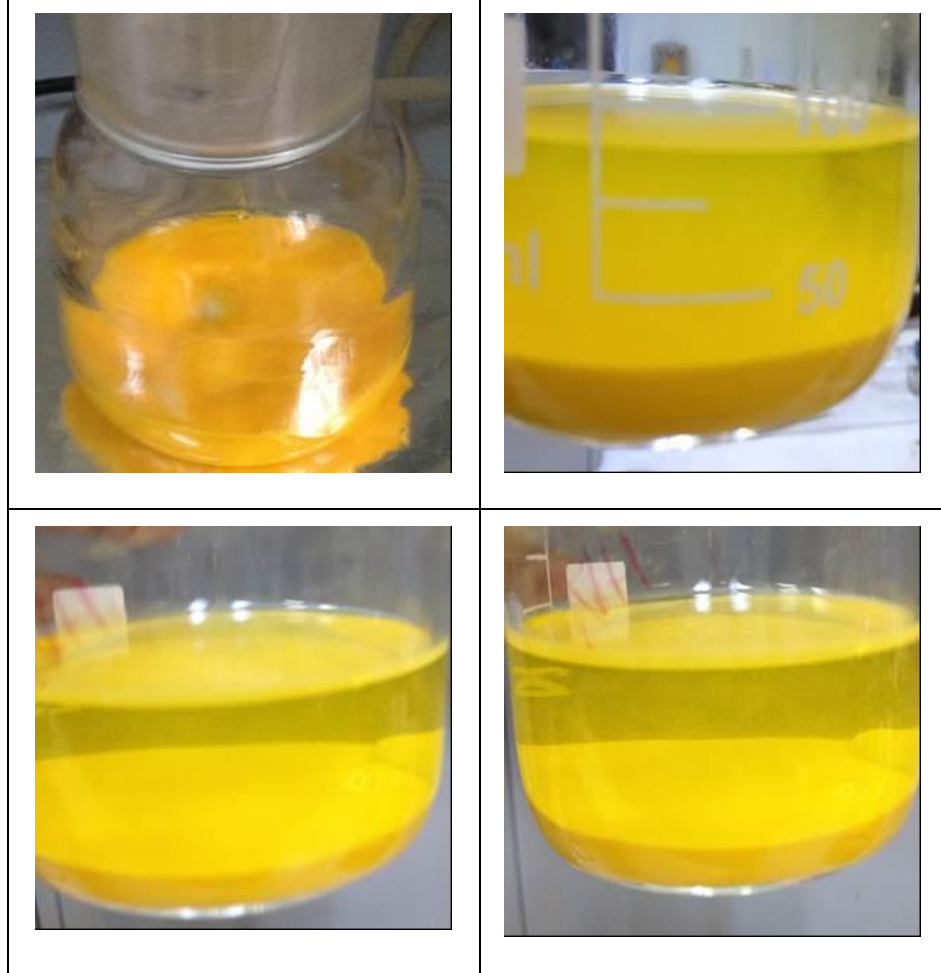
Çöktürme deneylerinde çözeltide 75 ppm platin kalma koşulu endüstriyel uygulama için yeterli süre olarak kabul edilmiştir. Bu değer işletmeden işletmeye değişmekle beraber genellikle 50-100 ppm seviyelerindedir. Çözeltide çökmeden kalan bu platin, paladyum çöktürme aşamasında paladyum ile beraber çökmekte veya çökmeden çözeltide kalarak işlemler sonrası uygulanan reçine ile geri kazanım aşamasında geri kazanılmaktadır.

Şekil 5.8’de görüldüğü üzere yaklaşık 4 saat sonrasında çözeltide kalan platin konsantrasyonu 60 ppm seviyelerine ulaşmaktadır. Ancak platinin fiyatının yüksekliği ve proses süresinin artmasına bağlı olarak işletme sermayesinde yaşanacak yükseliş nedeni ile 4 saat optimum çöktürme verimi için yeterli kabul edilmiştir. Diğer taraftan aşılama kullanımı ile 4 saat sonunda da 50 ppm seviyelerine inilebildiği bilinmektedir. Şekil 5.8’de ortalama değerler verilmiş olmasına karşın tekrarlı bazı deneylerde benzer koşullar altında 40 ppm seviyelerine kadar da başarılı çökme sonuçları elde edilebilmiştir.

Çözeltide kalan platin miktarının başlangıç konsantrasyonuna oranı ise çökmenin ne kadar başarılı olduğunu ortaya koymaktadır. Ayrıca endüstriyel uygulamalarda genellikle 40 g/L ve üzeri konsantrasyonlar ile platin çöktürmeye başlandığı da

dikkate alındığında çözeltide kalan platin miktarının kabul edilebilir seviyelerde olduğu açıkça görülebilmektedir.

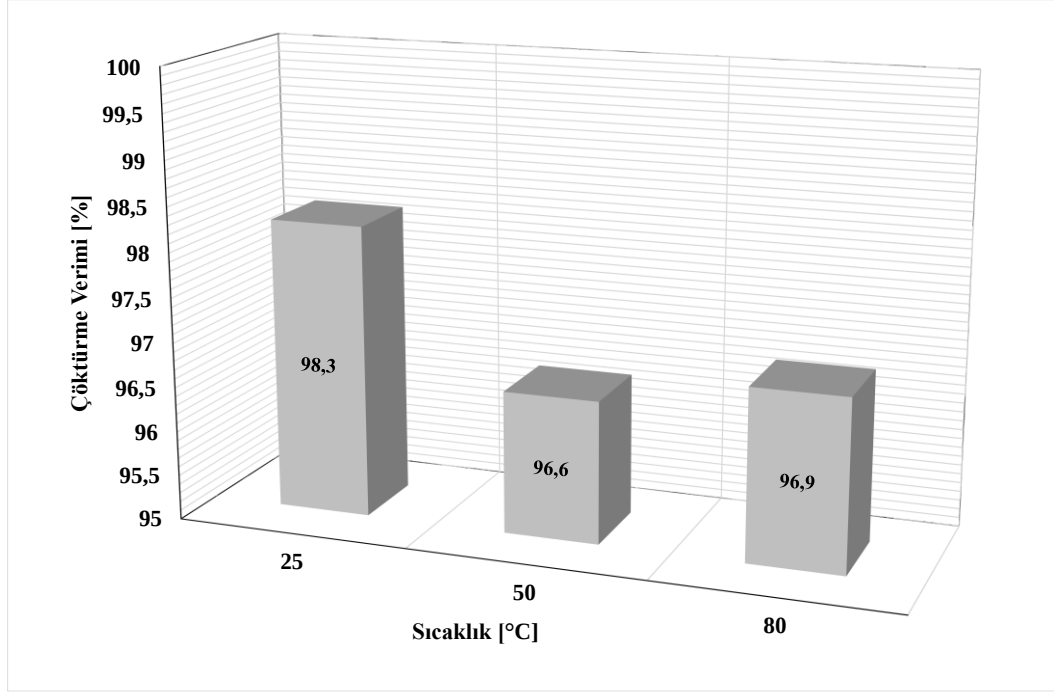
Amonyumplatinklorür çöktürme aşamalarına ait görseller Şekil 5.9'da verilmiştir.



Şekil 5.9 : Amonyumplatinklorür tuzunun selektif çöktürme aşamalarına ait görseller.

5.2.2 Sıcaklık parametresinin çöktürmeye etkisi

Sıcaklığın çöktürmeye etkisi çökmenin gerçekleşmesi için ilave edilen NH_4Cl miktarı sabit tutularak 25 °C, 50 °C ve 80 °C'de 4 saat süreyle deneyler yapılmış ve yapılan analizler sonucunda maksimum verime oda sıcaklığında (25°C) ulaşılmıştır. 50 °C ve 80 °C'ye çıkıldıkça çökme verimi düşmekte olduğu tespit edilmiştir. Yapılan deneylere ait sıcaklığa bağlı çöktürme verimi değişimi Şekil 5.10'da verilmiştir.



Şekil 5.10 : Sıcaklığın çöktürme verimine etkisi.

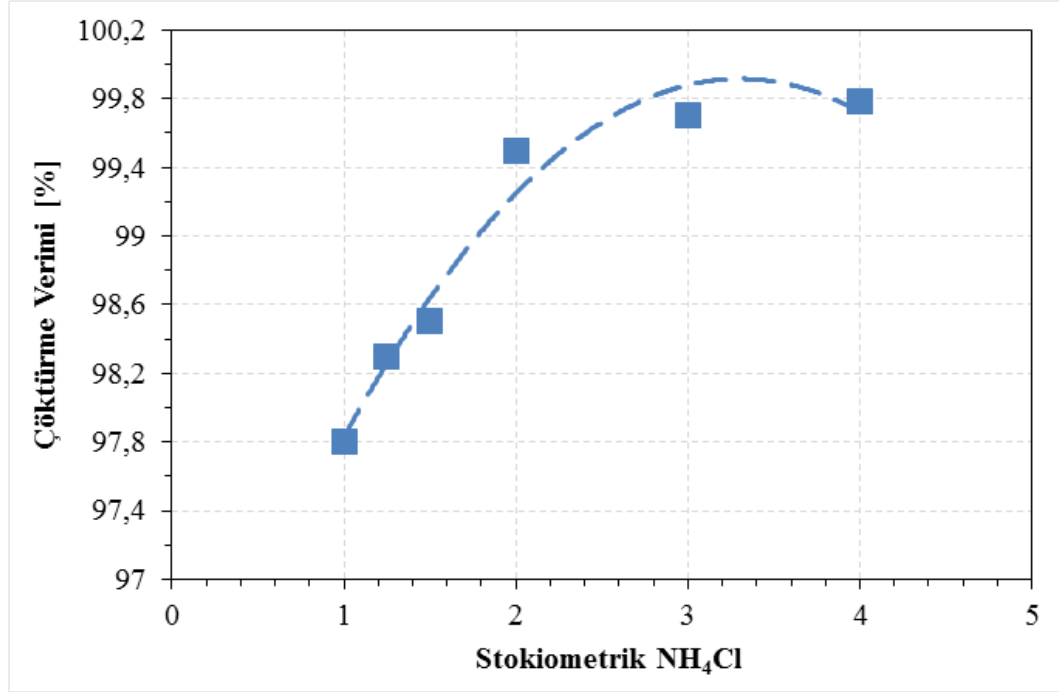
Phetla tarafından yapılan çalışmada platin çöktürme sonrası çözeltide kalan platin miktarının 300 ppm değerine inmesi hedeflenmiş ancak bu değere 50 °C'nin üzerinde yapılan çöktürme deneyinde de ulaşılmıştır [20]. Artan sıcaklıkla çökme veriminin arttığını savunan bu çalışmanın aksine, Barakat'ın katalizörlerden platin geri kazanımını incelediği çalışmasında da sıcaklığın NH_4Cl ile çöktürmeye etkisi 25 °C, 60 °C ve 80 °C'de deneyler yapılarak incelenmiş ve sırasıyla %99,5, %97,2 ve %81,9 verim elde edilmiştir. Yani yükselen sıcaklıkla verim düşmekte ve bu durum platin komplekslerinin çözünürlüğünün sıcaklıkla doğru orantılı olmasıyla ilişkilendirilmiştir. Barakat'ın sonuçları ile benzer sonuçlara ulaşılan bu tez çalışmasında da platin çöktürmek için ideal sıcaklık oda sıcaklığı (25 °C) olarak belirlenmiştir. Çözeltinin daha da soğutulması verimin artırılması olası görünmekle beraber endsütriyel uygulamalar dikkate alınarak oda sıcaklığının ekonomiklik açısından uygun olduğu sonucuna varılmıştır [27].

5.2.3 NH_4Cl miktarının çöktürmeye etkisi

İçinde platin ve paladyum bulunan kral suyuna doymuş NH_4Cl çözeltisi ilave edilerek platin $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (amonyum heksakloroplatinat) tuzu, paladyum ise $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ (amonyumpaladinatklorür) tuzu olarak çöktürülmektedir. Platinin kararlı halde bulunduğu değerlik +4 olduğu ve çözelti pH değeri 1'den küçük olduğunda

çöktüğü için amonyum klorür ilavesinden önce herhangi bir işleme gerek duyulmamıştır.

Çöktürme deneyleri doymuş NH_4Cl çözeltisi ile gerçekleştirilmiş, kullanılan NH_4Cl miktarı deney parametresi olarak incelenmiştir. Bu bağlamda stokiyometrik olarak hesaplanan NH_4Cl miktarının 1 katı, 1.25 katı, 1.5 katı, 2 katı ve 4 katı ile deneyler yapılmıştır. Farklı NH_4Cl oranına göre verim değişimi şekil 5.11’de gösterilmiştir.



Şekil 5.11 : Stokiyometrik fazla NH_4Cl kullanımının çöktürme verimine etkisi.

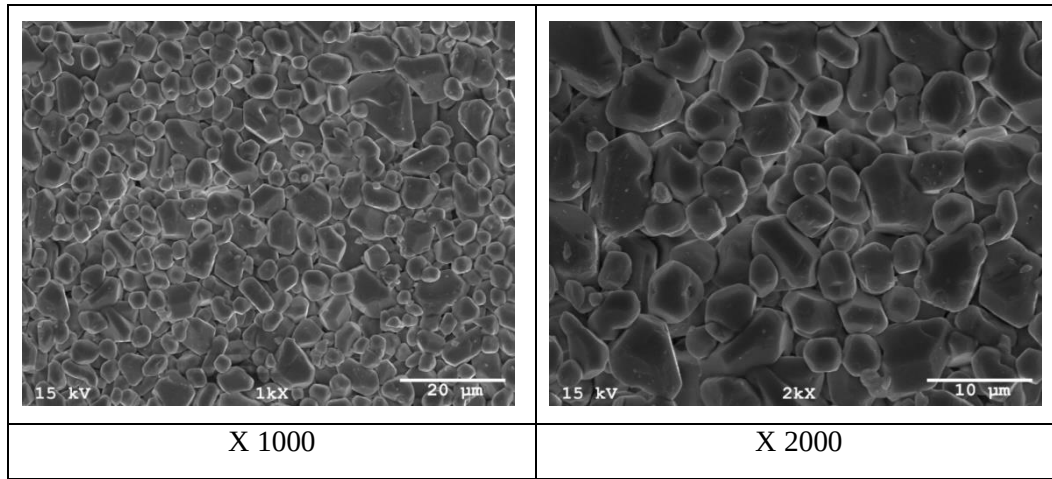
Yapılan deneyler sonunda elde edilen veriler dikkate alındığında, çöktürme için kullanılan amonyum klorür miktarı ile verimin doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Barakat’ın katalizörlerden platin geri kazanımını gerçekleştirdiği çalışmasında da oldukça benzer bir sonuca rastlanmıştır; 2 kat stokiyometrik oranda %96 verim elde edilirken, 4 kat oranda %99,5 verime ulaşılmıştır [27]. Sistemde fazla NH_4Cl kullanımı ilerleyen aşamalarda paladyum çöktürme işleminde de kullanılacağından dolayı ekonomik olarak ve atıklarda iyon yükü olarak negatif bir etki oluşturmamasına karşın özellikle paladyum oksidasyon aşamasında istenmeyen çökmelere engel olmak adına ideal miktar olarak stokiyometrik miktarın 4,00 kat fazlasının kullanılmasına karar verilmiştir.

İdealize koşullarda [$T = \text{Oda sıcaklığı}$, $\text{pH} < 1$, $C_{\text{Pt}} 2,7 \text{ g/L}$, $t \geq 4 \text{ saat}$] çöktürülen saf amonyumplatinklorür tuzuna ait SEM fotoğrafları Şekil 5.13’de verilmiştir. Sarı

renkli bir kompleks tuz halinde çöken platinin çöktürme işlemi sonrası resmi Şekil 5.12’de görülmektedir.



Şekil 5.12 : Çöktürülen amonyum hekzakloroplatinat tuzu.

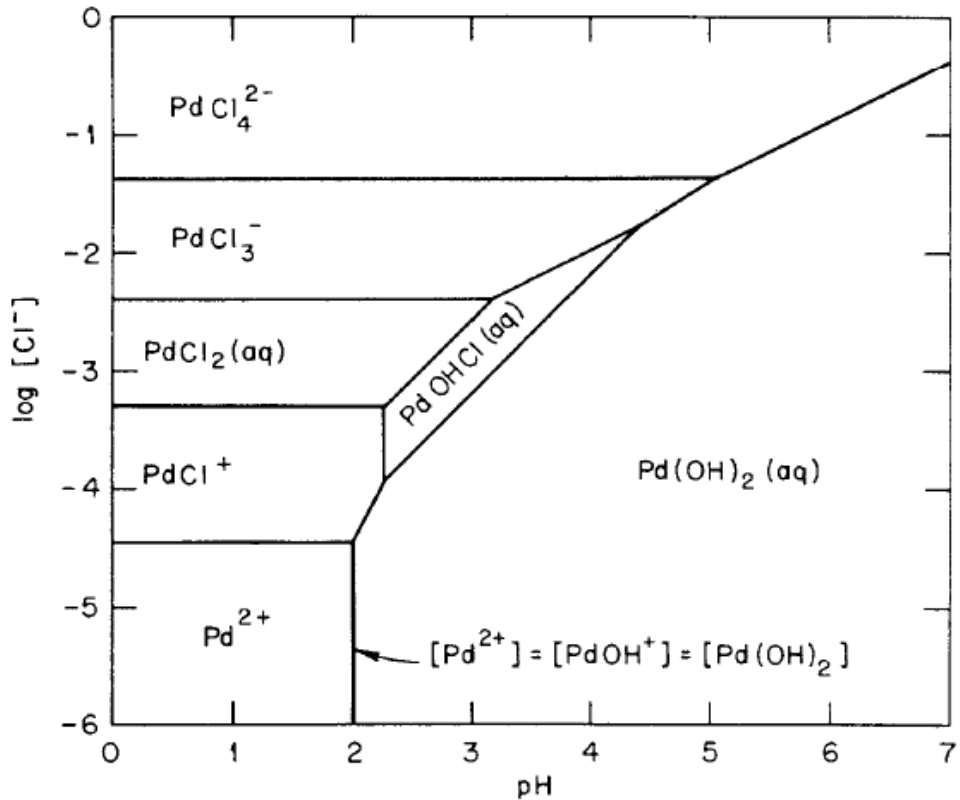


Şekil 5.13 : İdealize edilmiş koşullarda çöktürülmüş saf $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ tuzuna ait SEM fotoğrafları [Oda sıcaklığı, $\text{pH} < 1$, $C_{\text{Pt}} = 2,7 \text{ g/L}$, $t \geq 4 \text{ saat}$].

Şekil 5.13’ de verilen SEM görüntülerinden de görüleceği üzere çöktürülen tuzların tane boyutu 2 -6 mikron civarında olup tipik bir yapıya sahiptirler. Elde edilen tuzlar kolay süzülebilen ve kolay yıkanabilen karakteristiktirler. Bu özellikleri ile çöktürme sonrası kısa süreli soğuk saf su ile yıkama ardından çözeltilerden gelecek olası yabancı iyonlarla kirlenmeyi engellemek adına aseton, alkol vb. kolay buharlaşan ve amonyumplatinklorür çözünürlüğü düşük organik çözeltiler kullanarak da tuzları yıkamak mümkündür. Ancak bu tez kapsamında organik esaslı sıvılar ile yıkama işlemi uygulanmadan sadece soğuk saf su (yakl. 4 °C) ile yıkama gerçekleştirilmiştir.

5.2.4 Paladyum çöktürme için pH değerinin belirlenmesi

Platin çöktürme aşamasından sonra paladyum çöktürme aşamasına geçilir. Çözeltiye alınmış olan paladyumu kloro kompleks halinde çöktürebilmek için, paladyum, çözeltiye bir oksidan ilavesiyle Pd^{2+} 'dan Pd^{4+} 'ya yükseltgenmek zorundadır. Bu nedenle paladyum çöktürmek için önce oksidan ilavesi (perklorat) yapılarak ve kuvvetli asidik ortamda çökme işlemi gerçekleştirmediğinden çözelti pH ayarlaması yapılmıştır. Oksidan tercihleri farklı kaynaklara göre çeşitlilik göstermekle birlikte çözeltideki klor konsantrasyonunun artırılması da dikkate alınarak oksidan olarak perklorat (hipklorit) belirlenmiştir. Çözeltideki klor konsantrasyonunun yeterli olmaması durumunda paladyum farklı değerlikler almakta ve oluşan farklı klorür kompleksleri Şekil 5.14'te görülmektedir.



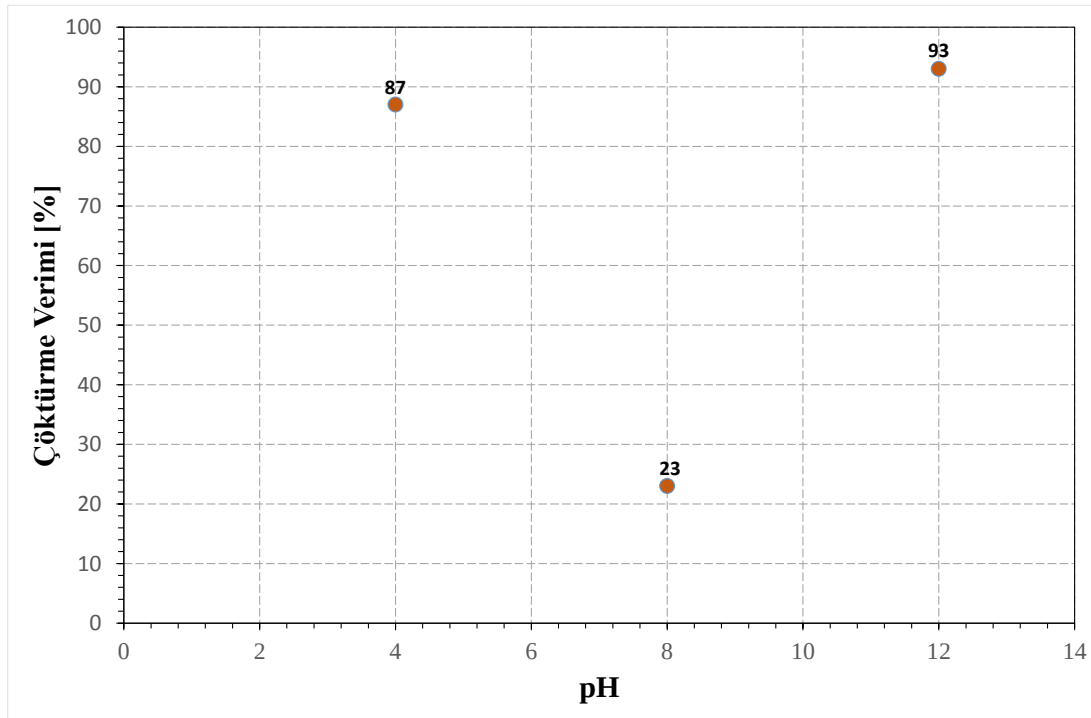
Şekil 5.14 : Çözelti pH değeri ve çözelti serbest klorür iyon konsantrasyonuna bağlı olarak Pd-Cl çözünürlük değişimi ve oluşan bileşikler [14].

Süre, sıcaklık ve NH_4Cl miktarı parametreleri hem paladyum hem de platin için aynıdır. Ancak platin çöktürmek için pH değerinin 1'den küçük olması yeterli olduğundan pH ayarlanmasına gerek olmazken, paladyum çöktürmek için oksidan ilavesi yapılarak paladyum önce +4 değerliğine yükseltgenip daha sonra NaOH ile

pH ayarlaması yapılmıştır. Platin çöktürme sonrası çözeltiye ilave edilen perklorat çözeltisi sonrası elde edilen yüksek değerlikli (+4) paladyum kompleksi, NH₄Cl veya pH ayarlamadan önce kontrollü olarak NH₄OH ilave edilerek hem çözelti pH değeri ayarlanır hem de çözelti içinde amonyumklorür oluşturarak aşağıdaki denklem gereğince katı amonyumpaladinatklorür tuzu çöktürülmüştür.



Çözelti pH değerine bağlı olarak paladyum çöktürme işlemi gerçekleştirilmiş ve Şekil 5.15'te farklı çözelti pH değerlerinde elde edilen paladyum çöktürme verimi gösterilmiştir.



Şekil 5.15 : Çözelti pH değerine bağlı olarak çöktürme verimi.

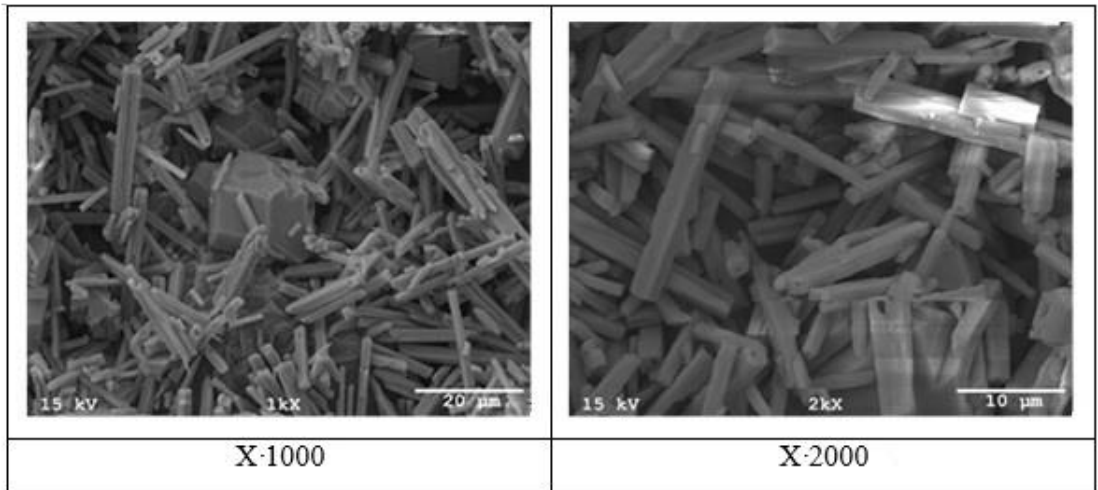
Şekil 5.15'ten görüleceği üzere maksimum çöktürme verimi pH 12 değerinde elde edilmesine rağmen çözeltideki konsantrasyonu yüksek diğer metalik değerler (Cu, Fe, Ni, Zn...) nedeni ile pH 6-8 aralığında yaşanan aşırı metal hidroksit oluşumunu bertaraf etmek açısından uygulamanın çözelti pH değeri 4'e eşit olduğu koşullarda gerçekleştirilmesi tercih edilmiştir. Endüstriyel uygulamada çözelti pH 8 değerine getirilip metal hidroksit süzülüp yıkanır ve bu metal hidroksitlerden kurtulduktan sonra çözelti pH değeri 12'ye getirilerek paladyum çöktürme gerçekleştirilir. Ancak bu uygulama küçük ölçekli olarak laboratuvar koşullarında ve düşük konsantrasyonlu çözeltilerle gerçekleştirilen deneylerde paladyum kaybını çok artıracığından tez

kapsamında tercih edilmemiş, optimum pH değeri 4 olarak belirlenmiştir. Çözeltide kalan nispeten yüksek paladyum nedeni ile çöktürme sonrası çözeltinin iyon değiştirici reçineden geçirilmesi ve/veya dimetil gloksim ile çöktürme gerçekleştirilmesi tavsiye edilmektedir.

Selektif çöktürme işleminin ardından elde edilen paladyum tuzuna ait görsel Şekil 5.16'da, bu tuza ait SEM görüntüleri ise Şekil 5.17'de verilmiştir.



Şekil 5.16 : Çöktürme yapılan çözeltiye, filtrasyon ve kurutma sonrasına ait görsel.

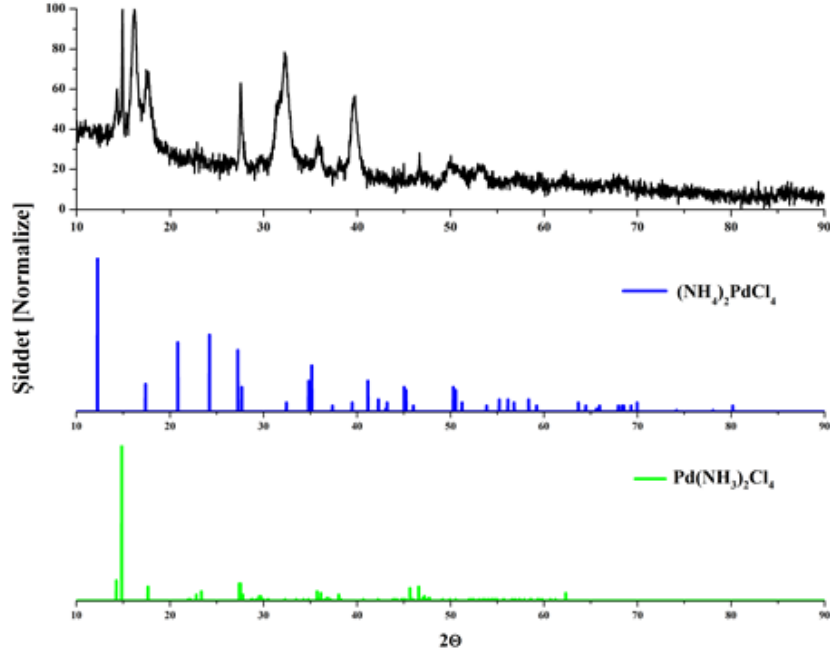


Şekil 5.17 : İdealize edilmiş koşullarda çöktürülmüş $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$ tuzuna ait SEM görüntüleri.

Çöktürülen amonyumpaladatklorür tuzları genel olarak iğnesel karakterli olmakla beraber Şekil 5.17'den de açıkça görülebildiği üzere yapıda polimorfolojili tanelerde oluşmaktadır. Elde edilen tuzlar kolay süzulebilen ve kolay yıkanabilen karakteristiktirler.

Yetersiz oksidasyon sonucu paladyum çöktürmede oluşan yapının XRD diyagramı Şekil 5.18'de verilmiştir. XRD difraktogramından elde edilen sonuçlara göre platin çöktürme aşamasından sonra uygulanan yetersiz oksidasyon ilavesi nedeni ile çöken tuz bileşimi $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ formundadır ve ayrıca çözelti pH ayarlamasında sistemde

teorik olarak oluşmaması gerekirken yine de çok düşük miktarda da olsa $2\text{NiO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $[\text{2Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ çökmektedir.



Şekil 5.18 : Yetersiz oksidasyon uygulanması durumunda çöken $\text{Pd}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_4$ tuzuna ait XRD difraktogramı.

6. GENEL SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRMELER

Bu tez çalışmasında platin ve paladyum çözümlendirme ve platin paladyum alaşımlarından rafinasyon yöntemi ile metal eldesi çalışılmıştır. Çalışmalarda çözümlendirme işlemleri için plaka halinde saf platin ve paladyum, çöktürme işlemleri için ise altın rafinasyonu yapan bir işletmenin reçine geri kazanım sisteminden ve gümüş rafinasyon çamurundan elde edilen alaşımlar kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda yaşanan en önemli problem, çöktürme için kullanılan çözeltilerin platin ve paladyum konsantrasyonlarının çok düşük olması ve bu durumun verimi olumsuz etkilemesidir.

Kral suyunda gerçekleştirilen çözümlendirme deneylerinden elde edilen sonuçlar ışığında platin ve paladyum çözümlendirmek için optimum HCl miktarının HCl/Me(Pt-Pd) şeklinde belirlendiği, ideal asit oranının ise çöktürme aşamasında nitrat buharlaştırmak için kaynatma yaparak gereksiz enerji tüketimini azaltmak adına $\text{HCl}/\text{HNO}_3 \geq 4$ olması gerektiği tespit edilmiştir. Düşük miktarlarda çalışıldığından bu çalışmada gözlenmeyen ancak endüstride karşılaşılabilecek çözümlendirme esnasında meydana gelen olası bir çökme sorunu için kral suyuna NaCl ilavesi yapılarak serbest klor iyonu miktarının artırılması tavsiye edilmiştir.

Çözümlendirme deneyleri 6 saat süreyle gerçekleştirilmiş, bu sürenin sonunda çözelti içinde çözünmeyen metal parçalarına rastlanmamıştır. Ancak tez kapsamında çözümlendirme işlemi için plaka halinde metal kullanılmasına karşın endüstride granül kullanıldığından yüzey alanı daha fazla olacak, metalin reaktifliği arttığından çözünme hızı da artacaktır. Bu nedenle endüstriyel uygulamalar için 4 saatlik çözümlendirme süresi yeterli görülmüş, karşılaştırılması muhtemel çözünmeyen parçaların bir sonraki prosese girdi olarak eklenmesi tavsiye edilmiştir.

Çöktürme deneylerinde kullanılan çözeltinin değerli metalce düşük konsantrasyonlu olması sebebiyle hedef değer endüstriyel hedefin biraz daha üstüne çekilmiş ve 75 ppm olarak belirlenmiştir. Optimum sürenin belirlenmesi için yapılan 24 saatlik

deneyde 4 saatten sonra çözültide kalan değerli metal miktarında önemli bir değişim görülmemiş, 4 saat optimum çöktürme süresi olarak tespit edilmiştir.

Sıcaklığın çöktürmeye etkisi 4 saatlik seri deneylerle incelendiğinde, sıcaklıkla beraber platinin amonyum tuzunun çözünürlüğü de arttığından, sıcaklık yükseldikçe verimde düşüş görülmüş, maksimum verime oda sıcaklığında (25°C) ulaşılmıştır. Laboratuvar koşullarında zor olması sebebiyle denenmemiş ancak endüstriyel uygulamalar için çözeltinin oda sıcaklığının da altına soğutularak çöktürme veriminin artırılması tavsiye edilmiştir.

Çöktürme için ilave edilen NH_4Cl miktarının stokiyometrik olarak çöktürme verimine etkisinin incelenmesi için stokiyotmetrik oranın 1.25 katı, 1.5 katı, 2 katı ve 4 katı ile deneyler gerçekleştirilmiş ve NH_4Cl miktarı arttıkça verimin de arttığı gözlenmiştir. Sistemde bulunan fazla NH_4Cl 'nin negatif bir etki oluşturmaması ve ekonomik olması sebebiyle verimi yükseltmek adına 4 kat fazlası tercih edilmiştir.

Endüstriyel uygulamada platin ve paladyum prosese birlikte alınıp beraber işleme tabi tutulduklarından platin çöktürme için belirlenen süre, sıcaklık ve NH_4Cl miktarı parametreleri paladyum çöktürme için de optimum kabul edilmiştir. Ancak paladyumu çöktürebilmek için kuvvetli bir oksidan olan perklorat ilavesi yapılarak paladyum önce yükseltgenmiş daha sonra farklı pH değerlerinde çöktürme verimi incelenerek çözelti pH değerinin 4 olması optimum değer olarak tespit edilmiştir. Yetersiz oksidasyon olması durumunda paladyum çökme verimi düşmekte, temiz bir çökme gerçekleşmemektedir. Bu nedenle paladyum çöktürme işleminden önce oksidasyonun efektif bir şekilde gerçekleştiğinden emin olunmalı, gerekirse oksidasyon şartlarını geliştirmek için çalışmalar yapılmalıdır.

KAYNAKLAR

- [1] **Lyon, S. B.** (2010). Corrosion of Noble Metals. *Elsevier B.V.*, 3-27, UK.
- [2] **Hisar, R.** (1964). Metal Kimyası Dersleri Bölüm II, *Platin Grubu Metaller*, 266-274, İstanbul.
- [3] **Brits, J. H.** (2007). Palladium Stripping Rates in PGM Refining, *Hydrometallurgy*, **89**, 253-259, South Africa.
- [4] **Bernfeld, G., J.** (1985). Technology of the Platinum Group Metals, *Gmelin Handbook*, **1**, 1-21.
- [5] **Url-1.** <<http://www.platinum-matthey.com>>, alındığı tarih: 20.04.2014.
- [6] **Steel, M.C.F.,** (1991). Supply and demand of precious metals for automotive and other uses, *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, Johnson Matthey PLC, London, United Kingdom.
- [7] **Rao, C.R.K, Trivedi, D.C.** (2004). Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, *Coordination Chemistry Reviews*, **249**, 711-734.
- [8] **Bernardis, F.L., Grant, R.A., Sherrington, D.C.** (2005). A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *Reactive&Functional Polymers*, **65**, 205-217.
- [9] **Raju, B., Kumar, R.J., Lee, J., Kwone, H., Kantam, M.L., Reddy, R.B.** (2012). Separation of platinum and rhodium from chloride solutions containing aluminum, magnesium and iron using solvent extraction and precipitation methods, *Journal of Hazardous Materials*, **227-228**, 142,147, India.
- [10] **Lide, D.R.** (2005). CRC, *Handbook of Chemistry and Physics*, Boca; Raton, FL.
- [11] **Gelder, J.W., Kammeraat, K.** (2008). Platinum from Angloplatinum in catalysts of European car manufacturers, *A research paper prepared for Netherlands institute for Southern Africa (NiZA)*.
- [12] **Iavicoli, I., Fontana, L., Bergamaschi, A.** (2011). Palladium: Exposure, Uses and Human Health Effects, *Elsevier*, 307-3014.
- [13] **Kim, J.G.** (2013). Material flow and industrial demand for palladium in Korea, *Resources, Conservation and Recycling*, **77**, 22-28, Republic of Korea.
- [14] **Url-2** <http://www.docencia.izt.uam.mx/gtll/procesamiento_acuoso>, alındığı tarih: 13.01.2014.
- [15] **Cui, J., Zhang, L.** (2007). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review, *Journal of Hazardous Metals*, **158**, 228-256, Norway.

- [16] **Kallmann, S.** (1987). A survey of the determination of the platinum group elements, *Talanta*, **34**, 677-698, USA.
- [17] **Hoffmann, J. E.** (t.y). Recovery of platinum group metals from automotive catalyst, Texas.
- [18] **Crundwell, F., Moats, M., Ramachandran, V., Robinson, T., Davenport, W. G.** (2011). *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*, Chapter 37.
- [19] **Planas, R. M.** (2002). *Development of techniques based on natural polymers for the recovery of precious metals*, Doktora Tezi, Universitat Politècnica de Catalunya.
- [20] **Phetla, T., Muzenda, E., Belaid, M.** (2010). A study of variables in the optimisation of a platinum precipitation process, *World Academy of Science, Engineering and Technology*, **45**, 248-254, Johannesburg.
- [21] **Yılmaz, G. M.** (2005). *Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Soymetallerin Geri Kazanımı*, Yüksek Lisans Tezi, İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul
- [22] **Chung, H., Lee, S. H., Kim, K. R., Shon, S. J., Yoo, H. J.** (1999). Precipitation characteristics of palladium from a simulated radioactive liquid waste by ascorbic acid, *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 166-169, Korea.
- [23] **Azaroual, M., Romand, B., Freyssinet, P., Disnar, J.** (t.y). Solubility of platinum in aqueous solutions at 25 °C and pHs 4 to 10 under oxidizing conditions, France.
- [24] **Julsing, H. G., McCrindle, R. I.** (2000). The recovery of precious metals from acidic effluents using sodium formate, *Water Science and Technology*, **42**, 63-69, South Africa.
- [25] **Kaikake, K., Baba, Y.** (2001). Selective extraction of palladium (II) with theophylline derivatives, *Analytical Sciences*, **17**, 411-415, Miyazaki, Japan.
- [26] **Gilchrist, R.** (1934). Methods for the separation of platinum, palladium, rhodium and iridium from one another and for their gravimetric determination, *Bureau of Standards Journal of Research*, **12**, 291-303, US.
- [27] **Barakat, M. A., Mahmoud, M. H. H.** (2003). Recovery of platinum from spent catalyst, *Hydrometallurgy*, **72**, 179-184, Egypt.
- [28] **Timur, S.** Tez danışmanı Prof. Dr. Servet Timur tarafından sözlü olarak beyan edilen bilgi.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Yasemin KILIÇ

Doğum Yeri ve Tarihi: Eminönü 20.05.1990

E-Posta: ysmnklc@gmail.com

Lisans: İstanbul Teknik Üniversitesi
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği

