

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NİKEL SÜLFÜR ATEŞ ANALİZİ METODU İLE KATALİTİK
KONVERTÖRLERDEKİ PLATİN, PALADYUM VE RODYUM
METALLERİNİN TAYİNİ VE METODUN OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

Mehmet Hakan MORCALI

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

AĞUSTOS 2014

**NİKEL SÜLFÜR ATEŞ ANALİZİ METODU İLE KATALİTİK
KONVERTÖRLERDEKİ PLATİN, PALADYUM VE RODYUM
METALLERİNİN TAYİNİ VE METODUN OPTİMİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

**Mehmet Hakan MORCALI
(509102067)**

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Programı

**Tez Danışmanı: Prof. Dr. Süleyman AKMAN
Eş Danışmanı: Prof. Dr. Onuralp YÜCEL**

AĞUSTOS 2014

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509102067 numaralı Doktora Öğrencisi **Mehmet Hakan MORCALI**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**NİKEL SÜLFÜR ATEŞ ANALİZİ METODU İLE KATALİTİK KONVERTÖRLERDEKİ PLATİN, PALADYUM VE RODYUM METALLERİNİN TAYİNİ VE METODUN OPTİMİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Süleyman AKMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Eş Danışman : **Prof.Dr. Onuralp YÜCEL**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Filiz Çınar ŞAHİN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Birsen Demirata ÖZTÜRK
İstanbul Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Serdar AKTAŞ
Marmara Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Aslı BAYSAL
İstanbul Aydın Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **26 Haziran 2014**
Savunma Tarihi : **13 Ağustos 2014**

Eşime ve çocuklarıma,

ÖNSÖZ

Doktora tezimin yönetimini üstlenen ve çalışmalarımda bana büyük destek olup her türlü imkanı sağlayan, ilgi ve desteğini hiç esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Süleyman AKMAN ve Prof. Dr. Onuralp YÜCEL'e teşekkür ederim.

Deneyle sonuçlarımın karakterizasyon aşamasında tüm laboratuvar imkanlarını kullanmama izin veren Prof. Dr. Gültekin GÖLLER ve analizleri titizlikle gerçekleştiren Hüseyin SEZER ve Talat APAK'a ayrıca deneylerin yapılışı ve değerlendirilmesinde büyük katkıları olan Araş. Gör. Murat ALKAN, Öğretim Görevlisi Ahmet TURAN, Araş. Gör. Mehmet BUĞDAYCI ve Kim. Müh. İnci KOL'a teşekkür ederim.

Lisans eğitimi yıllarında tanıştığım ve daha sonra birlikte aynı laboratuvarında yaklaşık 7 yıldır çalıştığım emektar arkadaşım Y.Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya çok teşekkür ederim.

Bugüne kadar desteklerini hiç eksik etmeyen aileme, hayat arkadaşım Serap MORCALI ve doktora yeterlik armağanı olan kızıma ve inşallah doktora savunma armağanı olacak olan oğluma şimdiden çok teşekkür ederim.

Haziran 2014

Mehmet Hakan MORCALI
(Y.Kimyager-Uzman)

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xvii
SUMMARY.....	xix
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. ATEŞ ANALİZİ VE TEORİSİ.....	3
2.1 Genel Bilgi	3
2.2 Ateş Analizinin Tarihçesi	5
2.3 Ateş Analizinin Kimyası, Teorisi ve Uygulama Alanları.....	7
2.4 Ateş Analizi Bileşimi.....	9
3. PLATİN GRUBU ELEMENTLER VE ÖZELLİKLERİ.....	13
3.1 Üretimi ve Kullanım Alanları	14
3.2 PGE'lerin Analizi için Kullanılan Yöntemler	20
4. KATALİTİK KONVERTÖRLER	21
4.1 Katalitik Konvertörlerde Gerçekleşen Reaksiyonlar	24
4.2 Seramik Tip Bilyalı Katalitik Konvertörler	26
4.3 Seramik Tip Petek Katalitik Konvertörler	26
4.4 Metalik Petek Tipi Katalitik Konvertörler	28
4.5 Katalitik Konvertörün Çalışma Özellikleri	29
4.6 Dizel Partikül (Kurum) Tutucu (DPF Sistemi)	30
4.7 Katalitik konvertörlerden PGE Geri Kazanımı İçin Kullanılan Yöntemler	33
5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER.....	37
5.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi.....	38
5.1.1 Tarihçe	38
5.1.2 Absorpsiyonun temel kuralları	38
5.1.3 Temel bileşenleri ve özellikleri	40
5.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)	44

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	47
6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılacak Hammadde ve Kimyasallar	48
6.2 Deneyler Öncesi Gerçekleştirilen İşlemler ve Çalışmalar	48
6.3 NiS-AA Deneylerinin Yapılışı.....	55
6.3.1 Uygun cürufiştiricinin oranının faz diyagramından belirlenmesi.....	57
6.3.2 Çeşitli boraks tiplerinin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri ..	58
6.3.3 Boraks/Soda oranının PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri	61
6.3.4 Silisyum dioksitin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri	63
6.3.5 Nikel bileşiklerinin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri.....	66
6.3.6 Ni/S oranının PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri.....	69
6.3.7 NiS/örnek oranının geri kazanım verimi üzerine etkileri	70
6.3.8 Ergitme sıcaklığının ve süresinin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri	71
6.3.9 SRM numunesinin standart amaçlı analizi	73
6.3.10 NiS-AA düğmesinin SEM ve EDS analiz sonuçları	73
6.3.11 Çözeltilerinden Ni ve Sn iyonlarının geri kazanım deneyleri.....	76
6.4 Çözeltilerden PGE Geri Kazanım Deneyleri	77
6.4.1 Sorbentin sentezlenmesi ve karakterizasyonu.....	77
6.4.2 Çözelti pH değerinin geri kazanım verimi üzerine etkisi	80
6.4.3 Sorbent miktarının geri kazanım verimi üzerine etkisi	81
6.4.4 Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	82
6.4.5 Adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi	84
6.4.6 Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi	85
6.4.7 Desorpsiyon şartlarının incelenmesi	88
6.4.8 Adsorpsiyondan sonra sorbentin karakterizasyonu	89
7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	91
KAYNAKLAR.....	95
EKLER	103
ÖZGEÇMİŞ.....	109

KISALTMALAR

AA	: Ateş Analizi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi
B₂O₃	: Bortriksit
CuS	: Bakır Sülfür
DEAE-C	: DEAE-Selüloz
DEAE-S	: DEAE-Selüloz
DPF	: Dizel Partikül Filtresi
GA	: Gluteraldehit
HC	: Hidrokarbon
HCl	: Hidroklorik Asit
ICP	: İndüktüflenmiş Eşleşmiş Plazma
ICP-AES	: İndüktüflenmiş Eşleşmiş plazma Atomik Emisyon Spektrometresi
ICP-MS	: İndüktüflenmiş Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi
M.Ö.	: Milattan Önce
NAA	: Nötron Aktivasyon Analizi
Na₂O	: Sodyum oksit
NiCO₃	: Nikel karbonat
NiO	: Nikel oksit
NiS	: Nikel Sülfür
NiS-AA	: Nikel Sülfür Ateş Analizi
NIST	: Ulusal Standart ve Teknoloji Enstitüsü
RSD	: Bağlı Standart Sapma
Pb	: Kurşun
PGE	: Platin Grubu Elementler
Pt	: Platin
Pd	: Paladyum
Rh	: Rodyum
S	: Kükürt
TÜ	: Tiyoüre
XRD	: X-Işınları Difraksiyonu

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 3.1 : Platin grubu metallerin genel özellikleri	14
Çizelge 5.1 : AAS cihazında kullanılan bazı alev türleri.....	42
Çizelge 6.1 : Katalitik konvertör tozunun kimyasal bileşimi.	48
Çizelge 6.2 : ICP-MS ve AAS cihazının çalışma parametreleri.....	53
Çizelge 6.3 : NiS düğmesinde toplanan PGE'lerin konsantrasyonları.	58
Çizelge 6.4 : Değişen boraks/soda oranına karşın NiS düğme içeriği ve cürufun asitlik değeri.....	63
Çizelge 6.5 : SRM ile gerçekleştirilen deneyin sonuçları.....	73
Çizelge 6.6 : NiS-AA deneylerinden elde edilen atık çözelti içeriği.....	77
Çizelge 6.7 : NiS-AA deneylerinden elde edilen atık çözelti.....	80
Çizelge 6.8 : Sıcaklığa karşı değişen hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.....	88
Çizelge A.1 : Cüruflara ait kimyasal analiz sonuçları.	105
Çizelge A.2 : Cüruflara ait kimyasal analiz sonuçları.	106
Çizelge A.3 : NiS düğmesinde toplanan PGE'lerin konsantrasyonları.	107

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Eski çağlardaki ateş analizi ve kullanılan aletler	7
Şekil 2.2 : NiS-AA nin gerçekleşme basamakları	10
Şekil 3.1 : Platin üretimi yapan ülkeler ve yüzde dağılımı.	15
Şekil 3.2 : Paladyum üretimi yapan ülkeler ve yüzde dağılımı	16
Şekil 3.3 : Rodyum üretimi yapan ülkeler ve yüzde dağılımı	17
Şekil 3.4 : Kullanım alanına göre platin tüketimi.....	18
Şekil 3.5 : Kullanım alanına göre paladyum tüketimi.	18
Şekil 3.6 : Kullanım alanına göre rodyum tüketimi.....	19
Şekil 4.1 : Katalitik konvertörün araç üzerindeki yeri.....	21
Şekil 4.2 : Standart bir katalitik konvertörün parçaları.....	23
Şekil 4.3 : Katalitik konvertörde gerçekleşen reaksiyonlar.....	24
Şekil 4.4 : Seramik tip bilyeli katalitik konvertör.....	26
Şekil 4.5 : Seramik tip katalitik konvertörde gerçekleşen reaksiyonlar.....	27
Şekil 4.6 : Seramik tip katalitik konvertörün genel görünümü	28
Şekil 4.7 : Metalik petekli katalitik konvertörün iç yapısı	29
Şekil 4.8 : Dizel partikül tutucunun şematik görünümü	31
Şekil 4.9 : Ticari dizel partikül tutucunun görünümü.....	32
Şekil 4.10 : DPF sisteminin iç görünümü.	32
Şekil 4.11 : Yanmamış gazların DPF sisteminden geçişi ve dönüşümü.....	33
Şekil 5.1 : AAS cihazının şematik gösterimi.	41
Şekil 5.2 : AAS atomlaştırıcısının şematik gösterimi.	43
Şekil 5.3 : ICP-OES ve ICP-MS cihazının şematik gösterimi	45
Şekil 6.1 : Katalitik konvertör tozuna ait tane boyutu analizi	49
Şekil 6.2 : Katalitik konvertör tozuna ait X-ışınları analizi.	50
Şekil 6.3 : Elektrik dirençli dikey tüp fırının şematik görüntüsü	51
Şekil 6.4 : NiS-AA deney potası ve pota altlığı	51
Şekil 6.5 : NiS-AA deneyleri sonrası potaların görünümü.	52
Şekil 6.6 : NiS-AA deneylerin akış diyagramı.	54
Şekil 6.7 : İkili faz diyagramının sıcaklığa bağlı değişimi.....	57
Şekil 6.8 : Çeşitli boraks tiplerinin Pt geri kazanımına etkisi	59
Şekil 6.9 : Çeşitli boraks tiplerinin Pd geri kazanımına etkisi	60
Şekil 6.10 : Çeşitli boraks tiplerinin Rh geri kazanımına etkisi	61
Şekil 6.11 : Boraks/Soda oranının PGE geri kazanımına etkisi	62
Şekil 6.12 : Silisyum dioksitin PGE geri kazanımına etkisi.....	64
Şekil 6.13 : SiO ₂ -B ₂ O ₃ -Na ₂ O üçlü faz diyagramı.....	65
Şekil 6.14 : Nikel bileşiklerinin PGE geri kazanımına etkisi.....	66
Şekil 6.15 : NiO-B ₂ O ₃ -Na ₂ O üçlü faz diyagramı	68
Şekil 6.16 : Ağırlıkça Ni/S oranının PGE geri kazanımına etkisi	69
Şekil 6.17 : NiS/Örnek oranının PGE geri kazanımına etkisi	70
Şekil 6.18 : Ergitme sıcaklığının PGE geri kazanımına etkisi	71

Şekil 6.19 : Ergitme süresinin PGE geri kazanımına etkisi.	72
Şekil 6.20 : NiS-AA deneyinden elde edilen düğmenin SEM görüntüleri.	74
Şekil 6.21 : NiS-AA deneyinden elde edilen düğmenin EDS analizi.	75
Şekil 6.22 : Atık liç çözeltilisinden Ni ve Sn iyonlarının geri kazanımı	76
Şekil 6.23 : Muhtemel ürünün reaksiyonu.	78
Şekil 6.24 : Sorbent kimyasallarının ve sorbentin FTIR spektrumları.	79
Şekil 6.25 : Çözelti pH değerinin Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.	81
Şekil 6.26 : Sorbent miktarının Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	82
Şekil 6.27 : Sürenin Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	83
Şekil 6.28 : Çeşitli sıcaklıklarda sürenin Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi....	84
Şekil 6.29 : Pt için adsorpsiyon kinetiği 86	86
Şekil 6.30 : Pd için adsorpsiyon kinetiği 86	86
Şekil 6.31 : Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi..... 87	87
Şekil 6.32 : Adsorpsiyon ve desorpsiyon şartlarının incelenmesi..... 89	89
Şekil 6.33 : Sorbentin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu. 90	90
Şekil 6.34 : Tahmini reaksiyon mekanizması (M_e^{n+} : Pt veya Pd)..... 90	90
Şekil A.1 : Cüruflara ait XRD diyağramları. 103	103
Şekil A.2 : Değişen sıcaklıklara göre NiS denge diyağramı..... 104	104

NİKEL SÜLFÜR ATEŞ ANALİZİ METODU İLE KATALİTİK DÖNÜŞTÜRÜCÜLERDEKİ PLATİN, PALADYUM VE RODYUM METALLERİNİN TAYİNİ VE METODUN OPTİMİZASYONU

ÖZET

Nikel sülfür ateş analizi (NiS-AA); kimya, metalurji ve maden sektörlerinde platin grubu elementlerin (PGE) analizinde en çok tercih edilen bir ön zenginleştirme yöntemidir. Bu yöntem, yüksek sıcaklıklarda gerçekleştirilerek başlangıç örneği içerisinde eser miktarda bulunan PGE'lerin beraberinde bulunduğu büyük miktardaki (matriks) bileşenlerden ayrılarak spektroskopik cihazlarda yüksek kesinlik ve doğruluk ile analiz edilmesini mümkün kılmaktadır. NiS-AA yöntemi ile elde edilen düğme içerisinde bulunan PGE'nin analizi için Nötron Aktivasyon Analizi (NAA), Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS), İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES), İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) teknikleri kullanılmaktadır. İçerisinde eser miktarda bulunan PGE'leri klasik (yaş kimya) yöntemlerle çözeltiye alarak analiz edilmesi sırasında elde edilen sonuçların güvenilirliği konusunda birçok şüpheler bulunmaktadır. Ayrıca kullanılacak spektroskopik cihazın okuma limitleri ve PGE'lerin beraberinde bulunan matriks yani analiz elementi dışındaki diğer bileşenler kaynaklı girişimlerde göz önünde bulundurulduğunda NiS-AA yöntemi PGE'lerin analizi için önemli bir yöntem olarak karşımıza çıkmaktadır. PGE'lerin NiS-AA metodu ile zenginleştirilmesi klasik çözme yöntemleri ile karşılaştırıldığında birçok avantajları bulunmaktadır: (i) örnek miktarı çok kullanıldığı için numune daha iyi temsil edilmektedir (çoğunlukla 5-30 g arasında) bu durum özellikle cevher gibi örneklerde PGE'lerin (ng/g veya pg/g) çok az olduğunda çok önem kazanmaktadır; (ii) matriks yapıdan kaynaklanan girişimlerin bertaraf edilir (iii) klasik çözme teknikleri sırasında kullanılan toksik ve korozif kimyasallardan kaynaklanan çevresel kirlilik riski bulunmaz; (iv) analit kaybı gözlenmez; (v) uygulanabilirliğinin basit olması ve (vi) analiz sonuçlarının doğru ve kesin olması da diğer önemli avantajlarıdır. Ancak bazı durumlarda NiS-AA reaksiyonun tamamlanamaması gibi kısıtlayıcı dezavantajı da mevcuttur. Sonuç olarak NiS-AA yönteminde doğru sonuçlar örnek ile uygun cüruflaştırıcı, reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresi ile elde edilebilir.

Bu çalışmada, önemli bir PGE kaynağı, ticari bir değere sahip ve piyasadandan kolayca temin edilebilir katalitik konvertörler kullanılmıştır. Platin (Pt), Paladyum (Pd) ve Rodyum (Rh) katalitik konvertörlerden NiS-AA ile zenginleştirilip AAS ve ICP-MS cihazları ile analizleri gerçekleştirilmiş ve metodunun avantaj ve dezavantajları analitik sonuçlarla tartışılarak elde edilen en iyi sonuçlar ulusal standart ve teknoloji enstitüsünden (National Institute of Standards and Technology) temin edilen standart referans malzeme (SRM) katalitik konvertörlere uygulanmıştır. Buradan elde edilen sonuçlar referans değerlerle karşılaştırılarak yorumlanmıştır. Bunlara ek olarak NiS-AA deneyleri sonrasında elde edilen ve içerisinde PGE iyonlarını içeren

çözeltilerinden özel olarak sentezlenen bir adsorbanla geri kazanım çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneyler ticari bir firmadan temin edilen katalitik konvertörler uygun şartlar altında çeşitli fiziksel işlemlerle öğütülüp toz haline getirildikten sonra uygulanmıştır. Örnekler toz haline getirildikten sonra homojenizasyon sağlamak amacıyla üç boyutlu karıştırıcıda homojenleştirilmiştir. Daha sonra tozun kimyasal bileşimi çeşitli standart yöntemlerle belirlenmiştir. NiS-AA yönteminde çeşitli cüruflaştırıcıların ve reaksiyon parametrelerinin Pt, Pd ve Rh geri kazanım verimi üzerine olan etkileri incelenmiş ve deneylerde elde edilen NiS-AA düğmeleri ICP-MS cihazı ile analiz edilmiştir. Deneyler sonucunda, PGE'lerin en az % 99 verimle geri kazanıldığı en iyi deney şartları; 5 gr katalitik konvertör tozunun 57,5 gr cüruflaştırıcı (sodyum tetraborat:sodyum karbonat oranı, 0,53 g/g), 6,4 gr nikel oksit ve 4,2 g kükürt ile 975°C de 90 dakika ergitilmesi sonucu elde edilmiştir. Elde edilen en iyi deney sonuçları deneylerde kullanılan malzeme ile benzer kimyasal içeriğe sahip katalitik konvertöre (SRM 2557) standart amaçlı uygulanmıştır. SRM 2557 den Pt, Pd ve Rh için geri kazanım sonuçları sırasıyla % 99,6, % 99,4 ve % 98,5 olarak bulunmuştur. Gerçekleştirilen tüm deneylerin yüzde bağıl standart sapma (%RSD) değerleri 3'den küçük olarak hesaplanmıştır. Son olarak NiS-AA deneyleri sonrası elde edilen PGE çözeltilerinden yeni sentezlenmiş DEAE-selüloz-tiyoüre-gluteraldehit (DEAE-S/TU/GA) adsorbanının adsorpsiyon davranışı incelenmiştir. Çözelti içerisinde bulunan Pt ve Pd iyonlarının adsorpsiyonuna etki eden parametreler; sorbent miktarı, adsorpsiyon süresi ve sıcaklığı incelenmiştir. Ayrıca bu metal iyonlarının adsorpsiyon kinetiği ve aktivasyon enerjileri hesaplanmıştır. Aktivasyon enerjileri Pt ve Pd için sırasıyla 77,70 kJ/mol ve 23,03 kJ/mol hesaplanmıştır. Yapılan desorpsiyon çalışmalarında 1,0 M HCl-1,0 M TÛ en iyi elüant olarak tespit edilmiştir. Sorbentin dört defa adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde kullanılması ile % 85 verimle geri kazanım sağlanmıştır.

DETERMINATION OF PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM BY NICKEL SULPHIDE FIRE ASSAY METHOD AND OPTIMIZATION OF THE METHOD

SUMMARY

Owing to their catalytic and chemical properties, PGEs have been used extensively in a broad range of applications during the past three decades, including many industrial applications such as dental alloys, electronics, glass-making instrumentation, electrode coatings, temperature sensors, medical implants, jewelry, medicinal drugs, catalytic converters, thermocouples and laboratory equipment.

The growing demand for these elements, and the requirement for an accurate method to determine PGE content has led to the development of several analytical methods to determine platinum (Pt), palladium (Pd) and rhodium (Rh) concentration in ores, concentrates, anode slime, polish waste, catalytic converters and other solid materials. Separation of the target elements from the matrix is required to avoid the influence of matrix components and sample heterogeneity and overcome problems associated with the small quantities of PGEs present in most of the materials to be analyzed. An efficient way to perform this isolation is the use of the nickel sulfur fire assay (NiS-FA) method, in which PGEs are extracted into NiS beads.

In Turkey, jewelry, metallurgy, chemical and mining industries are growing rapidly day by day and thus analyses of materials are seriously demanded. Nowadays, various organizations and companies require analysis of PGEs from private and university laboratories. PGE's obtained from ores, concentrates, anode slime, polish waste and catalytic converters with a concentration of around mg/kg (ppm) or $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ppb). However, due to lack of reliable analysis results, PGE analyses are performed in laboratories abroad (SGS, Mintek, Alex Stewart, Bureau Veritas etc.). As a result, economic losses are caused by PGE analysis fee when performed abroad, so our country stays behind development in the industrial and scientific area. The need for accurate determination of PGE has led to the development of several analytical methods. Classic dissolution methods (i.e. acidic and alkaline leaching and fusion) are more difficult than NiS fire assay for samples to analyses quantitatively and the results obtained unreliable. Since PGE are only present in small quantities in most of the materials to be analyzed and to avoid the influence of matrix components and sample heterogeneous, separation of the target elements from the matrix is required. An efficient way to perform this isolation is the use of the NiS-FA pre-enrichment method.

Due to its PGE collecting ability, the NiS-FA is an effective method for decomposition of PGE in a variety of samples. Able to accommodate large amounts of sample, this approach also meets the requirements for fusion applications. A NiS-FA procedure was used for the separation of matrix elements, heterogeneity and difficult to digest catalytic converters. In a typical NiS-FA, the sample is ground into a powder and subsequently mixed with a powerful fusion mixture, containing nickel

compound, elemental sulfur, sodium carbonate (i.e. soda or soda ash), sodium tetraborate (i.e. borax) and silica. By heating the mixture to approximately 1000°C, the nickel and sulfur is reacted to form molten NiS beads and the alumina and silica in the sample is oxidized to a borosilicate slag. As a result, the slag is floated above the molten NiS and the PGEs are extracted into the NiS bead. This is followed by crushing, in which the beads are mechanically crushed into small pieces that can be effectively dissolved in hydrochloric acid (HCl). The time taken for bead dissolution is strictly dependent upon the granularity of the crushed pieces and the heating temperature, making it difficult to replicate bead dissolution at precisely the same conditions, which may adversely affect the precision of analytical data. In addition, great attention should be paid to cross contamination between samples and loss of NiS bead at the crushing step. Despite effective pre-concentration of PGEs into NiS beads during fusion, lower recovery of PGE is generally reported, probably a result of loss of PGE at the dissolution of bead, collection of PGE residue by filtration and dissolution of PGE residue by aqua regia steps. As a bulk sample approach, the NiS-FA is advantageous in that it overcomes sampling errors arising from the nugget effect associated with these elements. After sample decomposition by the fire assay, the NiS beads capturing PGE can be dissolved in HCl, but the PGE remains as insoluble residue (e.g., PtS, PdS, and RhS). After filtering, the residue may be directly determined by Neutron Activation Analysis (NAA) or be dissolved by aqua regia and quantified by AAS and ICP-MS. The loss of PGE during assay most likely reflects the sensitivity of PGE-sulfide bead solubility to experimental conditions. For example, temperatures of up to 120°C are generally employed for bead dissolving, but when bead pieces were dissolved at higher than 150°C for more than 5 h, some loss as of PGE. Moreover, attempts to accelerate the NiS dissolution by applying microwaves resulted in a complete loss of PGE. Although bead dissolution is faster at higher temperature, the PGE loss into HCl medium becomes significant. Therefore, Sn-Te co-precipitation has been employed for collection of the lost PGE. The addition of tin can have a detrimental effect on the gamma ray spectrum after INAA but is of advantage in ICP-MS analysis.

The literature contains only a few studies focused on the analysis of PGE because of its commercial issue. Studies have generally focused on the standard reference ores and compared with spectroscopic methods or, research has been done to overcome spectroscopic problems. However, effects of the different efficiency parameters, type of flux material, flux/sample ratio, reaction time, temperature etc. are not explained in these studies. This study will test untried parameters with NiS fire assay analysis on PGE reliably and accurately. In the frame of the proposed thesis study, a contribution to scientific literature by investigating NiS fire assay method in detail as well as a possible method is aimed. To develop PGE analysis with NiS fire assay method in our country catalytic converters will be used as a readily and available commercially source of PGE. The most important parameter of this method is to determine appropriate values for additives, temperature and time. Additionally, the accuracy and precision of the optimum conditions were confirmed using honeycomb type certified reference catalytic converter material (NIST SRM 2557).

This work investigates the performance of the nickel sulfide fire assay (NiS-FA) for the pyrometallurgical analysis of platinum group elements (PGEs) from mixtures of automotive exhaust catalytic converters (e.g., gasoline, diesel and diesel particular filter) by assessing the effects of various flux materials and reaction parameters on platinum, palladium and rhodium for recovery. ICP-MS was applied for the analysis

of the NiS-FA beads. The optimum recovery (at least 99.0%) was achieved with 57.5 g of flux (0.53 w/w ratio, sodium tetraborate:sodium carbonate), 6.4 g nickel oxide and 4.2 g sulfur per five gram of sample, reacted for 90 min at 975°C. Reference standards (NIST SRM 2557) were used to compare efficiencies and identify the optimum condition. Results were consistent with certified values and PGEs could be recovered at the 95% confidence level. The RSD of measurements, were around 3.0%. Finally, the adsorption behavior of DEAE-cellulose-thiourea-glutaraldehyde (DEAE-C/TU/GA) sorbent was investigated on platinum (Pt) and palladium (Pd) ions from NiS-FA leaching solutions. The effects of the pH of the solution and adsorption parameters, such as the sorbent dosage, contact time, and temperature, were studied. Furthermore, adsorption kinetics for adsorptions of these metal ions were carried out. The activation energies (E_a) of Pt and Pd were 77.70 kJ/mol and 23.03 kJ/mol, respectively. The best desorption reagent was 1.0 M HCl-1.0 M TU solution for both Pt and Pd, which could remove more than 85% of the Pt and Pd in the fourth adsorption-desorption cycle.

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Ateş Analizi (AA) soy metallerin (Pt, Au, Rh, Pd, Ag v.b.) analizinde çok tercih edilen bir en eski ön zenginleştirme metodlarından biridir. Literatürde en çok iki tip AA hakkında çalışmalar bulunmaktadır. Bunlardan birincisi kurşun oksit (Pb-AA); ikincisi ise nikel sülfür (NiS-AA) dır. Pb-AA metodu genellikle örnek içerisinde bulunan altın ve gümüş tayini yapmak için kullanılırken, NiS-AA ise çoğunlukla örnek içerisindeki PGE'lerin tayinini yapmak için kullanılmaktadır. Her iki metot da birbirlerinin yerine kullanılır fakat bazı kısıtlamalar mevcuttur. Pb-AA analizinde bazı PGE'lerin kurşun içerisinde çözünürlüğünün bulunmayışı ve AA'dan sonra kurşun içerisinde çözünen bazı PGE'lerin kurşun içerisinde ayrılarak spektroskopik yöntemlerle analizi sırasında analit kaybının yaşanmasından (analizi yapılacak elementin çeşitli sebeplerle azalması) ötürü PGE'lerin analizinde genellikle NiS-AA metodu kullanılmaktadır. Benzer durum altın ve gümüşün NiS-AA ile analiz edilmesi sırasında yaşanan analit kaybından dolayı; altın ve gümüş analizleri de Pb-AA ile yapılmaktadır.

Ondokuzuncu yüzyılın ortalarında endüstri devrimi ile artan hızlı tüketim bugün içerisinde ng/g mertebesinde PGE içeren her türlü atığa ticari bir değer katmakta ve bu atıkların değerlendirilmesi çok büyük önem arz etmektedir. Bu bağlamda analitik kimya ve metalurji mühendisliğindeki bilimsel gelişmeler bile bugün AA'nın yerini tamamen doldurabilecek bir metot ortaya koyamamıştır. Bu kadar önemli bir yöntemin uygulanmasında dikkat edilmesi gereken birçok husus olduğu da bilinmektedir. Özellikle AA sırasında gerçekleşen zincir reaksiyonlar ve analizi yapılacak numunenin uygun cürufleştiriciler ile işleme girmesi AA'nın en önemli basamaklarından biridir. Analizi yapılacak örneğe AA metodu uygulandıktan sonra (matriks uzaklaştırma ve zenginleştirme işlemi) elde edilen PGE'lerin analizi için çeşitli spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları Nötron Aktivasyon Analizi (NAA) [1, 2], Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) [3, 4], İndüktif Eşleşmiş Plazma Atomik Emisyon Spektrometresi (ICP-AES) [5, 6] ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Kütle Spektrometresi (ICP-MS) [7-9] dir.

PGE'lerin numunelerdeki konsantrasyonlarının çok düşük olmasından ötürü klasik çözme yöntemleri ile cihaz okuma limitlerine giren numunelerin hazırlanması aşaması çok önemlidir. Klasik çözme yönteminde yaşanabilecek birçok olumsuzluğu ortadan kaldırmanın bir yolu da NiS-AA metodu ile PGE'lerin zenginleştirilmesidir. NiS-AA'nın klasik çözme yöntemlerine göre üstünlükleri (i) örnek çok kullanıldığı için numuneyi daha iyi temsil etmesi (çoğunlukla 5-30 g arasında) bu özellikle örneklerde PGE'lerin (ng/g veya pg/g) çok az olduğu zaman çok önemlidir; (ii) örnek içerisinde yüksek miktarda bulunan elementlerden kaynaklanan girişimlerin bertaraf edilmesi (iii) klasik çözme teknikleri sırasında kullanılan toksik ve korozif kimyasallardan kaynaklanan çevresel kirlilik riskinin olmaması; (iv) analit kaybı olmaması; (v) uygulanabilirliğinin basit olması ve (vi) analiz sonuçlarının doğru ve kesin olması sayılabilir.

Bu çalışmada NiS-AA yöntemi ile önemli bir PGE kaynağı olan katalitik konvertörlerden bu metallerin geri kazanım yöntemine etki eden parametreler tüm yönleriyle incelenmiştir. Optimize edilen sonuçlar standart referans malzeme kullanılarak test edilmiş ve sonuçlar sertifika değerleriyle karşılaştırılmıştır. Daha sonra deneylerde elde edilen PGE çözeltisinden geri kazanım amacıyla yeni bir sorbent sentezlenerek Pt ve Pd iyonlarının adsorpsiyon ile geri kazanım verimleri incelenmiştir.

2. ATEŞ ANALİZİ VE TEORİSİ

Ateş analizi (AA), içerisinde PGE analizi yapılmak istenen örneğin yaklaşık 1000°C de uygun cüruflaştırıcı ile eritilmesi ve PGE'yi bünyesinde toplayabilen uygun bir metal varlığında PGE'lerin selektif olarak gang minerallerinden ayrılarak toplanmasının ve zenginleştirilmesinin sağlandığı önemli metotlarından birisidir [10]. Günümüzde AA'lar (Pb-AA ve NiS-AA) geçmişten gelen tecrübelere dayanarak elde edilmiş bilgi ve birikimler kullanılarak uygulama bulmaktadır. Fakat AA'leri gerçekte belirli temel prensiplere dayanan anlaşılır bir teorisi olduğu bilinerek kullanılmalıdır. Her örnek için farklı cüruflaştırıcıların kullanılması gerektiğinden örnek içerisinde bulunan çeşitli elementlerin (Pb-AA'da kükürt; NiS-AA'da bakır gibi) toplayıcı görevi üstlenen metal oksit ile olan etkileşimleri göz önünde bulundurularak gerekli önlemler alınmalıdır.

2.1 Genel Bilgi

AA; içerisinde altın, gümüş ve platin grubu metallerinin eser ($\mu\text{g/g}$ ve daha düşük miktarlar) olarak bulunduğu örnek ve/veya örneklerde çok yaygın olarak kullanılan ve en güvenilir sonuçları veren önemli bir zenginleştirme yöntemidir. Örnek içerisinde eser miktarda olan değerli elementler zenginleştirilmekte ve aynı zamanda numunelerin ana yapısında bulunan matriks elementlerden (örnek içerisinde yüksek konsantrasyonda bulunan) kaynaklanan girişimler ortadan kaldırılmaktadır [10, 11]. Böylece spektroskopik cihazlarla yapılan analizlerinin güvenilirliği ve doğruluğu arttırılmaktadır.

Eser element, bir örnek içinde $\mu\text{g/g}$ veya ng/g mertebesinde ve sistemdeki diğer bileşenlere göre çok az bulunan elementler şeklinde tanımlanmaktadır. Eser element analiz yönteminde büyük miktardaki bileşenlerden oluşan ortam içinde çok küçük miktardaki elementlerin tayini yapılmaktadır. Pek çok durumda yüksek konsantrasyonlu matriks elementleri eser elementin tayinine olumsuz etki yapmaktadır [12].

Ateş analizi metodu prensip olarak, değerli metallerin toplayıcı görevi gören bir metal (Pb, Bi, Cu v.b.) ve/veya metal matı (NiS, SnS, CuS, FeS v.b.) içerisinde çözünürlüklerinin olması, buna karşılık uygun cüruf kompozisyonlarında çözünürlüklerinin olmamasına dayanmaktadır. Ergimiş halde bulunan toplayıcı ve cüruf fazları arasındaki yoğunluk farkından yararlanarak toplayıcı ve cüruf birbirinden kolayca ayrılabilirler. Ancak ateş analizinde genellikle kullanılan numune miktarı, öğütülmüş, homojenleştirilmiş ve kurutulmuş numunenin 5 ile 30 gramı kadardır. Bunun haricinde 1 assay-ton olarak isimlendirilen 29,16 gr numunede aynı sıklıkta kullanılmaktadır. Kullanılacak örnek miktarını belirleyen en önemli parametreler, ergitmede kullanılacak pota hacmi, ergitme fırınının hacmi ve uygun görülen proses süresidir [13, 14]. Ateş analizi, ergitme ve çözümlendirme aşamalarını içeren iki kademeli bir işlemdir. İlk kademede belirli bir miktarda numune örneği, öğütülür ve toplayıcı, redükleyici ve uygun bir cüruflaştırıcı bileşimi ile karıştırılıp ergitilmektedir [15]. Uygun cüruflaştırıcının seçimi ateş analizi için büyük önem taşımaktadır. Cüruflaştırıcılar, numunenin içerisindeki gang mineralleri (ekonomik değeri olmayan) ile bileşik yapacak ve düşük sıcaklıklarda ergiyip, akışkan olabilecek bir cüruf fazı elde edebilecek şekilde seçilmektedir. Örneğin gang asidik bir mineral olan silikadan (SiO_2) oluşuyorsa, nötralleştirmek için Na_2CO_3 , NaOH , CaO , MgO gibi bazik cüruflaştırıcılar seçilmektedir. Eğer gang, bazikse; demir oksitler, mangan oksitler, sodyum veya potasyum içeriyorsa silika ve boraks gibi asidik cüruflaştırıcılar seçilerek cüruf nötralleştirilmektedir. Cüruf özelliklerini iyileştirici bazı bileşenler de cüruflaştırıcı bileşimine ilave edilmektedir. Örneğin, fluspatın (CaF_2) cürufların çoğunda akışkanlığı iyileştirici etkisi vardır [13-15]. Toplayıcının ergimesi esnasında, cüruflaştırıcının (soda, boraks) da ergimesi ve numunenin yapısındaki bileşenler ile birleşerek camsı bir cüruf oluşturmaya başlamaktadır. Sıcaklığın artması ile ortamda bulunan değerli metal bileşikleri toplayıcının içerisinde çözünerek toplayıcı yoğunluk farkından ergimiş cürufun içerisinde süzülerek potanın dibine doğru hareket etmektedir. Potanın soğutulmasından sonra, yüksek yoğunluğundan dolayı kalıbın dibinde yer alan ve soy metalleri içinde toplamış olan toplayıcı fazı, gang mineralleri ve cüruflaştırıcıları içeren camsı cüruf fazından kolayca ayrılacaktır [14, 15]. Ergitme işlemi sonunda elde edilen toplayıcı türüne göre çeşitli işlemlerden geçerek; kurşunun uçurularak veya elde edilen metal matı mineral asitlerde (örneğin; hidroklorik) çözümlendirilerek; sadece soy metalleri içeren kalıntı elde edilir. Matlar birbiriyle

kimyasal bileşikler, katı ve sıvı çözeltiler ve ötektik karışımlar yapabilen çeşitli metal sülfür karışımları olarak tanımlanmaktadır. Bir mat fazı, farklı metal sülfürlerden oluşsa dahi kendi içinde bir homojenlik arz etmektedir. Matlar, cüruf fazı içerisinde neredeyse hiç çözünmemektedir. Uçurma (Pb veya Bi) veya çözümlendirme sonrası (NiS veya CuS) elde edilen kalıntı kral suyunda (3HCl:HNO₃) çözülerek çeşitli spektroskopik yöntemlerle (AAS, ICP-AES, ICP-MS v.b.) analiz edilerek sonuçlar hesaplanır [13, 16-19].

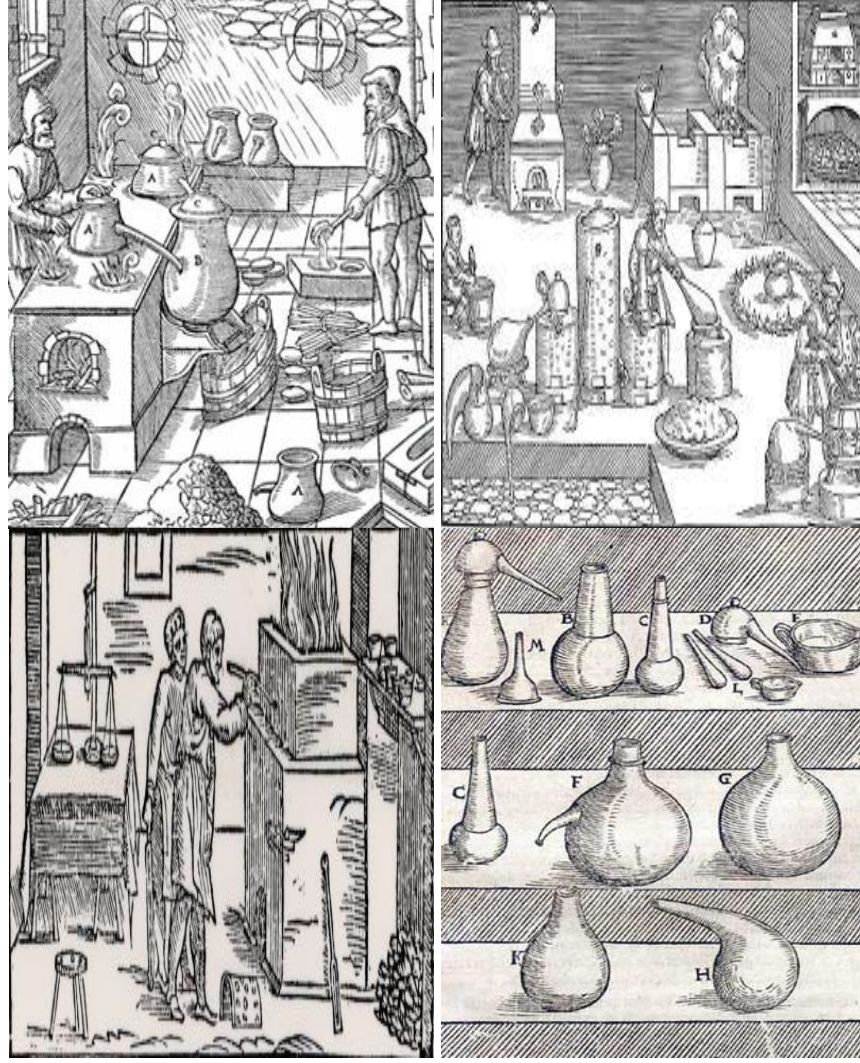
AA'leri birkaç yüzyıldan beri kullanılan hassasiyeti ispatlanmış bir yöntemdir. Fazla iş gücü gerektirmeyen, ucuz reaktif maddeleri ve yüksek sıcaklık fırınları ile fazla miktardaki numuneye (örneği daha iyi temsil etme) elverişli bir şekilde uygulanmaktadır. AA'leri birçok altın ve değerli metal üreticileri (Bergama, Koza Altın, SGS, Mintek, Angola American Platinum, Impala Platinum gibi şirketler) için temel analitik yöntemdir.

2.2 Ateş Analizinin Tarihçesi

Dünyanın en eski analiz yöntemlerinden birisi olan AA'nin, M.Ö. 3000 yılının ilk yarısında ve muhtemelen Küçük Asya'da galen (PbS) cevherinden kurşun üretimi sırasında keşfedildiği tahmin edilmektedir. AA'nın ilk fiziksel kanıtı, küpelyona çok benzeyen bir proses ile kurşun cevherlerinden yüksek saflıkta gümüşün rafinasyonunun yapılmasıdır [16, 20]. AA ile ilgili en önemli yazılı bilgi M.Ö. 1300 yıllarında Hz. Musa peygambere gönderilen kutsal kitapta, "Sadece altın ve gümüş, pirinç, demir, kalay ve kurşun, her şey ateşi sabırla bekleyebilir, sen onları ateşten geçirmelisin ve temizlenmelidir" ayetinde rastlanmaktadır [11] (Tevrat; 31: 22, 23 ayetleri). Ateş analizi, insanlık tarihinin en eski analiz metodu olmasının yanı sıra analitik kimyanında en eski yöntemlerindedir [21]. 13.yy.'de Romalılar ateş analizi konusunda ciddi gelişmeler kaydetmiş kurşun cevheri içerisinde bulunan gümüşü uzaklaştırarak kurşunu saflaştırıp (en fazla 10 mg/kg Ag içerir) içme suyu borularının yapımında kullanmışlardır. Kurşunun saflaştırılması için yeni analitik yöntem geliştirilerek (amalgam yapımı) cevher içerisinde bulunan gümüş saf olarak ayrılmıştır. Amalgam oluşturmak için cevher cıva, tuz ve bakır sülfat ile ısıtılarak alaşımlandırılmaktadır. Daha sonra elde edilen alaşımdan cıvayı geri kazanmak için cıva damıtılarak geri kazanılırken gümüş de saf olarak elde edilmektedir. Bunlara ek olarak Romalılar, aynı amalgam yöntemini cevherlerde bulunan altın cevherlerine de

uygulamışlardır. Cıva ile alaşımlandırılan altın cevheri deri ile filtre edilerek değersiz cevherden ayrılmaktadır. Daha sonra elde edilen amalgam ısıtılarak cıva damıtılırken geriye kalan değerli kısım altın metalini içermektedir. Bu temel ayırma teknikleri, eski analitik kimyanın esaslarını oluşturmaktadır [21]. Bu ayırma tekniklerinin ortak özelliği, bir metalin toplayıcı olarak kullanılması ve daha sonra PGE'den ayrılmasına özdeştir.

Uzun bir durgunluk süresinden sonra, 16. yüzyılın ortalarında AA ile ilgili ilk bilimsel kitaplar Agricola'nın "De Re Metallica" ve Biringuccio'nun "De La Pirotechnia" kitaplarıdır [11, 22]. De Re Metallica kitabı metallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin yanı sıra AA ile cevherden metal üretim sürecini ve saflaştırma teknikleri hakkında bilgi veren kitap 1556 yılında yayımlanmıştır ve bu konuda ilk yazılı eser olma özelliğini taşımaktadır. O yıllarda AA analizleri sırasında kullanılan araç-gereç ve laboratuvar şartlarına ait kara kalem çizimleri Şekil 2.1'de verilmektedir. Agricola'nın kitabında AA metodunun sadece bir cevherdeki metal konsantrasyonunun belirlenmesinde kullanılan bir kimyasal analiz metodu olmadığını aynı zamanda iyi bir saflaştırılma yöntemi olarak da kullanılabileceği belirtilmiştir [11]. Sanayi devrimi ile artan üretim ihtiyacı değerli metallerinde analizi ve üretimi hakkında birçok çalışma yapılması sağlanmıştır. Bu bağlamda AA'nın geliştirilmesi ve yeni uygulama alanlarının araştırılması ile en ciddi kitap Massachusetts Institute of Technology (MIT) üniversitesinden 1922 yılında Bugbee'nin "A Textbook of Fire Assaying" kitabıdır [14]. Bu kitap AA ile ilgili olarak değerli bir referans kitabı olarak kabul edilmiştir. Kitap revize edilerek 1981 yılının sonlarında tekrar basılmıştır. Günümüzde AA ile ilgili; Van Loon [23], Kallmann [24], Barefoot and Rao [25, 26] yazarları tarafından kaleme alınmış birçok eser bulunmaktadır.



Şekil 2.1 : Eski çağlardaki ateş analizi ve kullanılan aletler [11].

2.3 Ateş Analizinin Kimyası, Teorisi ve Uygulama Alanları

AA'nin teorisi uygun eritiş malzemelerinin uygun toplayıcı metal ile karıştırılarak erime sıcaklığına kadar ısıtılması sonucu elde edilen cüruf-metal fazlarının üretilmesi ve bunların ayrılması esasına dayanmaktadır. Kimyacılar bu işleme ateş kimyası adını verirken, metalurji de bu işin adı pirometalurji olarak tanımlanmaktadır [16]. Bu pirometalurjik proses sırasında meydana gelen mekanizmaları anlamak için, bu mekanizmalardan oksit-(cüruf) yapısı, kimyası, viskozitesi ve termodinamiği gibi temel kavramlar incelenmelidir. Bu temel kavramlar bir analitik kimyacı ile metalurji mühendisinin ortak incelemesi sonucu aydınlatılabilecek basamakları içermektedir. Pirometalurji de çoğu alkali oksitler, toprak alkali ve bazı geçiş metalleri (Fe_2O_3 amfoterik karakter gösterirken FeO bazik oksittir) bazik özellik göstermektedir. Silisyum dioksit (SiO_2) boratlar (B_2O_3), fosfatlar (P_2O_5) ve diğer oksitler (As_2O_5 ,

Sb₂O₅, WO₃, V₂O₃, SO₃ ve TiO₂) ise önemli asidik oksitlerdir. Bunlara ek olarak sadece uçucu olmayan asit anhidratlar, bisülfatlar, biflorürler ve nitratlar asidik özellik gösteren malzemeler olarak ateş kimyasında kullanılmaktadırlar. Alüminyum, çinko, kurşun, bizmut, kalay ve bazı ağır metaller doğada amfoter özellik göstermektedirler. Cüruf içerisinde bulunan bu metal oksitler cürufun yapısına göre asidik ve bazik özellik göstererek cürufun asit-baz dengesini sağlamaktadırlar. Amfoter oksitlere en iyi örnek alüminyum oksit (Al₂O₃), kaolonit (Al₂O₃.2SiO₂) cevheri içerisinde bulunan SiO₂ ile bileşik yapmış olan Al₂O₃, bazik davranış sergilerken spinel (MgO.Al₂O₃) yapıdaki Al₂O₃ ise asidik davranış göstermektedir. Cürufun fiziksel yapısındaki değişiklikler (yoğunluk ve viskozite) kullanılan malzemelerle ilgilidir. Cüruflaştırıcı olarak kullanılan malzemelerin asidik veya bazik oksit olarak ayırt etmenin bir yolu ağ yapıcılar ya da ağ kırıcı/sonlandırıcı olup, olmadığına bakmaktır. Silika veya kuartz, SiO₄⁴⁻ tetrahedralin sürekli ağ yapıcı olmasından dolayı esasen asidik oksittir. Bu yapıda oksijen atomları merkezdeki silisyum atomuna kovalent bağlarla bağlanır ve her oksijen atomu iki tetrahedral arasında paylaşılır. Fakat soda (Na₂O) ve kireç (CaO) gibi oksitler ise yapı değiştiriciler olarak davranırlar ve SiO₄⁴⁻ tetrahedral yapısının oksijenleri ile arasındaki reaksiyonlarda daha fazla iyonik davranış gösterirler. Bu metal atomları, tetrahedral ağ yapıdaki oksijenlerle bağ yaparak ağı sonlandırır bu sebeple bunlara bazik oksit denilmektedir [13, 16, 27].

Cüruflar, çeşitli metal oksitlerin yüksek sıcaklıklardaki reaksiyonları sonucu elde edilen katı ve ötektik karışımlara verilen isimdir. Cüruflar genelde asidik, nötr ve bazik cüruflar olarak üç ana kategoriye ayrılır [28]. Bir cürufun asitliği şu şekilde hesaplanır (2.1):

$$N = n_{(\text{asidik_oksijen})} / n_{(\text{diğer metallerin oksijeni})} \quad (2.1)$$

Silise bağlı oksijen atomlarının sayısının, toplam bazik oksitlere bağlı oksijen atomu sayısına oranı asitlik derecesi (N) olarak tariflenmiştir.

Cürufun asitlik (N) değerinin bir ve bire yakın olması cürufun nötral olduğunun yanı sıra düşük viskozite ve düşük ergime sıcaklığına sahip olduğu hakkında bilgi verirken cürufun asitlik değerinin artışı; viskozitenin ve ergime sıcaklığının artışı ile doğru orantılıdır. Cürufların asitlik veya baziklik derecesinin hesabı yapılırken dikkat edilmesi gereken en önemli nokta cürufların içerisinde bolca bulunan amfoter

oksitlerin asitlik derecesi hesabına katılmamasıdır. (Al_2O_3 , ZnO , Cr_2O_3 , SnO_2 , PbO , BeO v.d.). AA'ların (Pb, Bi, Ni, Cu v.b.) temelini oluşturan uygun cüruf oluşumu bir numunenin içerisinde bulunan asidik oksitlerin bazik oksitler yardımıyla nötrleştirilerek eritilmesidir. Bu bazik oksitler arasından genellikle sodyum karbonat, kireç taşı ya da demir oksit kullanılmaktadır. Aynı şekilde bazik oksitli örnekler içinde en çok boraks ve silika gibi bir asidik oksitler kullanılmaktadır [28, 29].

2.4 Ateş Analizi Bileşimi

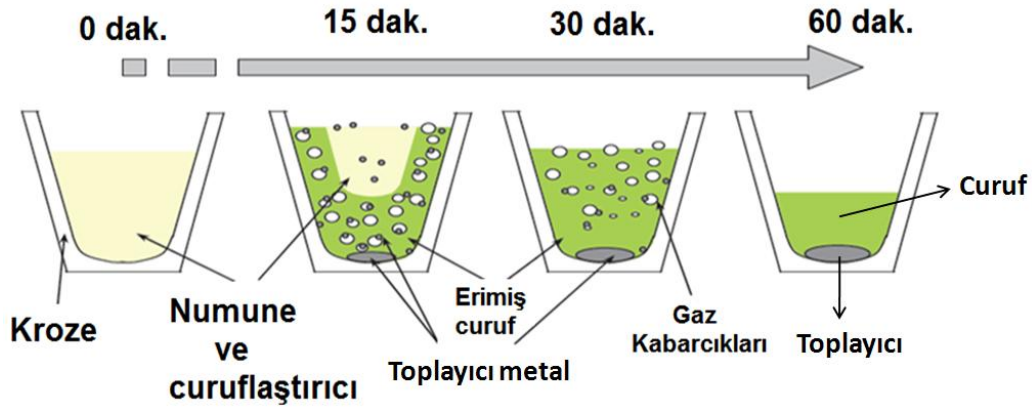
Literatürde genel olarak iki tip AA çok geniş uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan en eskisi olan Pb-AA da kullanılan beş temel cüruflaştırıcı malzeme; kurşun oksit, sodyum karbonat (soda), sodyum tetraborat (boraks), silisyum dioksit ve karbon kaynağı (un) dır. NiS-AA için genellikle beş temel cüruflaştırıcı malzeme karışımı kullanılmaktadır; nikel oksit veya karbonat, kükürt, sodyum karbonat, boraks, gerekli ise silisyum dioksit ve karbon kaynağıdır [30]. Genel olarak Pb-AA'larından oluşturulacak cürufun nötral özellikte olması istenmektedir. Fakat NiS-AA'larında ortamdaki kükürt asidik karakterli olmasından ötürü oluşan cüruf yapısının hafif asidik olması yüksek verimli NiS düğmesi eldesi için önemlidir [31].

Yukarda bahsedilen bu malzemelerin her birinin oranı analizi yapılacak malzemenin özelliğine bağlıdır. Eğer malzeme asidik karakterli oksitlerden oluşuyorsa AA malzemelerinin bileşimini bazik karakteri yüksek olarak hazırlanmalıdır. Bazik karakterli malzemelerde ise tam tersi bir yol izlenerek istenilen özellikte cüruf elde edilebilmektedir.

Bahsi geçen iki AA metodunda da deney sırasında kullanılan cüruflaştırıcı malzemenin iki önemli fonksiyonu vardır. Bunlardan birincisi analizi yapılmak istenen analiti bünyesinde toplayabilecek uygun bir toplayıcı bulmaktır. İkincisi ise analiti ve toplayıcı metali çözmeyen ve bu metalik faza karışmadan kolayca ayrılan uygun bir cüruf oluşturmaktır.

Prensip olarak kolay görünen fakat eritiş işlemi öncesi dikkat edilmesi gereken bir dizi parametre vardır. En önemli faktör kullanılacak numunenin homojen olması, tane boyutunun 100 mikron altında olmasıdır. Bir diğer önemli faktör ise analiti bünyesinde toplayacak olan toplayıcının örnek ile olabildiğince iyi karıştırılması

gereklidir. Son olarak da analitin doğru tespit edilebilmesi için toplayıcının cüruftan iyi bir şekilde ayrılması gereklidir. Cüruflaştırıcıların seçimi eritiş prosesinde önemli basamaklardan birisidir. Örneğin bir çalışmada sodyum oksit kullanımı üzerine çalışma yapılmıştır. Ancak sodyum oksitin stabil olmaması, depolanamaması ve kolaylıkla üretilmemesinden dolayı sodyum oksitin eritiş işlemi sırasında oluşturulması gerekmektedir. Bunun için genellikle sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum hidroksit (NaOH) ve sodyum bikarbonat (NaHCO_3) gibi bileşikler kullanılmaktadır. Analizi yapılacak olan analitin toplayıcının içinde yüksek çözünürlükte çözünürken cüruflaştırıcı malzeme içerisinde ise düşük çözünürlükte olması gerekmektedir [13]. Klasik bir AA deneyinde pota içerisinde gerçekleşen reaksiyonun süreye bağlı olarak değişimi Şekil 2.2’de verilmiştir. Görüldüğü üzere başlangıçta karıştırılan tozlar uygun bir potaya yerleştirildiğinde cüruflaştırıcı toz karışımı ve örnek reaksiyona girmeden bulunur. Daha önceden ısıtılmış fırına yerleştirilen potada sürenin artışı ile reaksiyon başlar ve on beş dakika sonra, potanın merkezinde reaksiyona girmemiş bir miktar cüruflaştırıcı/örnek karışımı bulunur. Erime sırasında oluşan gazlar potanın üst tarafından uzaklaşırken karbon kaynağı tarafından metalik forma redüklenen metal oksit ortamda bulunan değerli metalleri bünyesinde toplayarak metal zerreciklerini oluşturmaktadır.

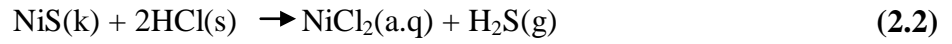


Şekil 2.2 : NiS-AA nin gerçekleşme basamakları.

Bütün karışım (şarj), madde miktarına bağlı olmakla birlikte ortalama 25-30 dakika sonrasında ergimiş olur. Ergimiş karışıma üstten bakıldığında bir ısı akımının dolaştığı fark edilir. Bu ısı akımı, potanın etrafından içe doğru taşınır ve merkeze doğru çöker. Isı yayımıyla, oluşan NiS matı zerrecikleri cüruf içerisinde bir araya gelerek boyutları büyür ve yoğunluk farkından dolayı potanın dibine doğru çöker. NiS-AA metodu, yüksek sıcaklıkta daha çok sıvı/sıvı ekstraksiyonu sistemine benzetilebilir. Cüruflaştırıcı yardımı ile üretilen cüruflar solvent gibi davranıp,

PGE'nin serbest kalması için safsızlıklarla birleşerek uzaklaştırırken ergimiş olarak bulunan NiS matı ise ortamda serbest olarak kalan PGE'leri bünyesine alarak ortamdan izole etmektedir. Ergimiş cürufun ısı yayımı 60 dakikadan sonra daha az gaz çıkışıyla yavaşlar ve ergiyik dengeye ulaştığında ve cüruf ile örnek içerisinde bulunanların birbiri içerisinde çözünmesiyle daha viskoz bir camsı malzeme elde edilir. Sonunda, ısı yayımı tersi yönde hareket etmeye başlar. Yani cüruf, krozenin tabanından merkezine ve dış taraflarına doğru hareket eder ki bu eritiş işleminin tamamlandığını gösterir [14].

Yukarda anlatılanlardan anlaşılacağı üzere; PGE'nin % 100 e yakın verimle kantitatif olarak toplanması için toplayıcı NiS matının miktarı, cüruflaştırıcı miktarı ve örnek miktarı çok önemlidir. AA sonrası elde edilen NiS düğmesinin hidroklorik asitte çözülerek bünyesinde bulunan değerli metal sülfürlerin ayrılması sağlanmaktadır. Öncelikle NiS düğmesi hidroklorik asitte çözünme reaksiyonunun kinetik olarak çok yavaş olmasından ötürü NiS düğmesi öğütüldükten sonra çözümlendirme işlemi yapılmaktadır. NiS düğmesi çok hidroskopik olduğundan dolayı kesinlikle desikatörde muhafaza edilmesi gerekmektedir. Hidroklorik asit içerisinde çözünen NiS düğmesi, reaksiyon sırasında yan ürün olarak H₂S gazı açığa çıkmaktadır (2.2).



Bunun için çözümlendirme işlemi kesinlikle yıkama üniteli çeker ocaklarda gerçekleştirilmelidir. Ekzotermik olarak gerçekleşen bu reaksiyon sırasında reaksiyon sıcaklığının 150°C'yi geçmesi halinde NiS düğmesinin bünyesinde bulunan değerli metal sülfürler özellikle de altın sülfür hidroklorik asitle bir miktarda olsa çözünebilmektedir [7]. Bunun sonucu olarakta analit kayıpları yaşanmaktadır. Bu kayıpları önlemenin en etkili yolu HCl ile çözünme işleminden sonra elde edilen çözeltiye tellür klorür (TeCl₄) ve kalay klorür (SnCl₂) karışımı ilave edilerek çözünen soy metallerin geri kazanılması sağlanabilir [32]. Literatürde bu konu ile yapılan bir çok çalışma sonucu soy metaller bu yöntemle % 100 e yakın verimle geri kazanım sağlanmıştır [33, 34]. Bilindiği üzere değerli metallerin tellür bileşikleri çok kararlı ve mineral asitlere dayanıklıdır. Bu özellikten yararlanarak SnCl₂'nin indirgeyici özelliği ile metal tellüratlar oluşturulmaktadır [32, 35, 36]. Hidroklorik asitte çözünme ve (TeCl₄+SnCl₂) indirgeme işleminden sonra NiCl₂ çözeltisi içerisinde bulunan PGE sülfür ve PGE-Tellür bileşikleri çok ince gözenekli membran

filtrelerden süzülerek NiCl_2 çözeltisinden ayrılmaktadır [35]. Daha sonra asitlerde kolaylıkla çözünebilen selüloz asetat esaslı membran filtre ve PGE bileşikleri kral suyunda çözümlenerek spektroskopik yöntemlerle hassas olarak tayin edilmektedir.

3. PLATİN GRUBU ELEMENTLER VE ÖZELLİKLERİ

Periyodik cetvelin 5 ve 6. periyodunda yer alan gümüş, altın, platin, paladyum, rodyum, iridyum, rutenyum ve osmiyum nadir bulduklarından dolayı “değerli metaller veya kıymetli metaller” olarak adlandırılmaktadır. PGE’ler aynı maden yataklarında bulunmaları ve birçok benzer fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olmalarından ötürü Platin Grubu elementler (PGE) olarak tanımlanmıştır. Platin grubu elementler doğada çok az miktarda bulunmaktadır (yer kabuğunda en fazla 0,5 ppm). En önemli özellikleri oksitlenme ve korozyona karşı dayanıklı olmalarıdır. Bu altı element de kendi içerisinde jeolojik sistemlerde bir arada bulunma ve davranış durumlarına göre ikiye ayrılabilir. İridyum-grubu (Os, Ir, Ru) ve platin grubu (Rh, Pt, Pd) dur [37]. Bu metallerin kullanım alanları 1920’lerde keşfedilmeye başlamıştır. Diğer metallere göre keşif ve kullanım süreleri çok eski olmasa da fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısıyla çok geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Kullanıldıkları teknolojik alanlarda muadilleri olmaması ve sahip oldukları yüksek katma değerleri bu elementlere olan ilgiyi artmıştır [38]. Gümüş, altın, platin, paladyum ve rodyum kıymetli metaller arasında en çok kullanılanlarıdır. Özellikle gümüş ve altın insanoğlu tarafından binlerce yıldır değerli metal olarak kullanılmıştır. Bu metallerin kıymetli metal olarak sınıflandırılmasının en büyük nedeni, mineral asit ve bazlara karşı inert davranmasıdır. Bu elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri saf halde kullanıldıklarında eşsiz özellikler kazanmalarını sağlamaktadır [38, 39]. Bu metallere ait genel fiziksel ve kimyasal özellikleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : Platin grubu metallerin genel özellikleri [39].

	Platin	İridyum	Osmiyum	Paladyum	Rodyum	Rutenyum
Atom No	78	77	76	46	45	44
Atom Ağırlığı	195,09	199,22	190,20	160,40	102,91	101,01
Yoğunluk (gr/cm³)	21,45	22,40	22,50	12,02	12,40	12,20
Ergime Sıcaklığı, °C	1769	2466	3033	1554	1964	2334
Kaynama Sıcaklığı, °C	3827	4428	5012	3140	3695	4150
En çok bilinen Oksidasyon kademeleri	2,4	2,4	4,8	2,4	3	3,4

Fiziksel özellikleri Çizelge 3.1’de özetlenen bu metallerin en önemli ortak özellikleri korozyon direncinin çok yüksek olmasıdır. Erime sıcaklıkları yüksek ve kolay şekil alabilen metallerdir. Yüzey merkezli kübik kristal yapısına sahip olan platin, paladyum ve rodyum metali haddelenebilir ve işlenebilir yapıdadırlar. Farklı sıcaklıklarda kimyasallara karşı göstermiş oldukları direnç ve benzersiz katalitik özellikleri ile karakterize edilmektedirler. Asit ve alkalilere karşı direnci yüksek olmasına karşın kral suyunda (3 kısım Hidroklorik asit:1 kısım Nitrik asit) çözünürler.

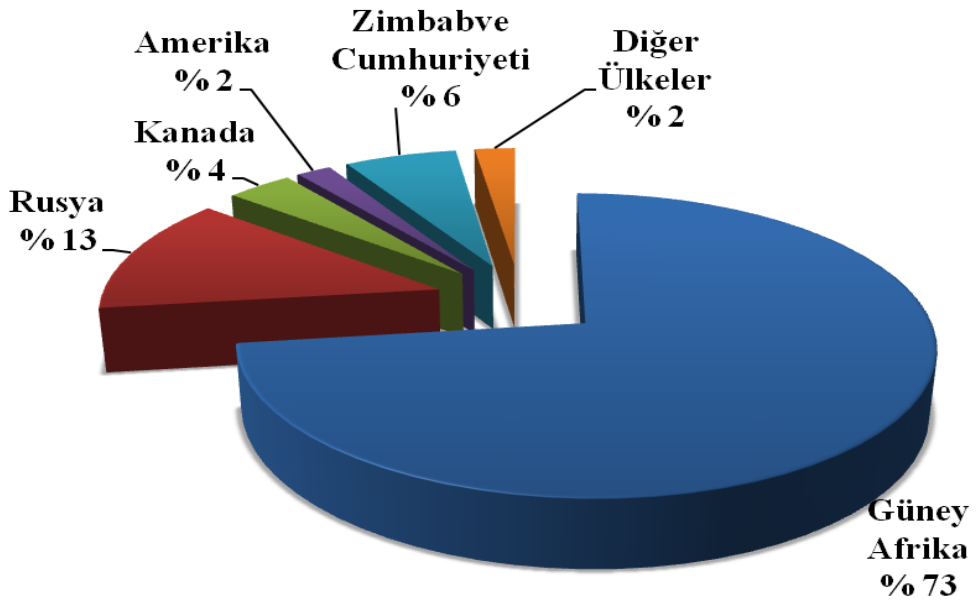
Platin, Paladyum ve Rodyum metalleri genellikle termo-çift (thermocouple), rezistanslı termometrelerde, elektrik bağlantı cihazlarında, ergitme potalarında, laboratuvar araçlarında, dış kaplamalarında ve katalizör kimyasında kullanılmaktadır [40]. Bu değerli metallerin alım ve satım işlemleri dünya borsalarında troy-ons cinsinden Amerikan doları para birimine sabitlenerek gerçekleştirilmektedir (Örneğin, (1 troy-ons; 31,1034768 g, yaklaşık 1400\$’dır).

3.1 Üretimi ve Kullanım Alanları

Dünya genelinde PGE’lerin bulunduğu cevherler çoğunlukla piritik özellikli masif sülfürlü yapılar (Arsenitler, Antimonidler, Tellüritler, Kalayitler v.b.), kromit (FeO.Cr₂O₃), bakır sülfür (CuS) ve nikel (lateritik cevher) cevherlerinin büyesinde bulunmaktadır [16, 38]. Fakat bütün PGE’leri büyesinde barındıran herhangi bir cevher tipi bilinmemektedir. Günümüzde PGE’ler arasında en çok kullanım alanı

bulan platin, paladyum ve rodyum elementlerinin birincil kaynaktan üretimleri sınırlı olarak devam etmektedir.

Her yıl dünya genelindeki üretim ve tüketim rakamlarının açıklandığı “USGS Minerals Yearbook” kitabı verilerine göre, 2013 yılında 192 ton platin üretilmiş ve bunun % 73’lük kısmı Güney Afrika Cumhuriyeti, % 13’lük kısmı Rusya, % 6’lık kısmı Zimbabve Cumhuriyeti, % 6’lık kısmını Kuzey Amerika (ABD ve Kanada) ve geri kalanı ise çoğunlukla Japonya, Avustralya, Kolombiya, Gana, Uganda ve Şile gibi ülkeler tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.1) [41].

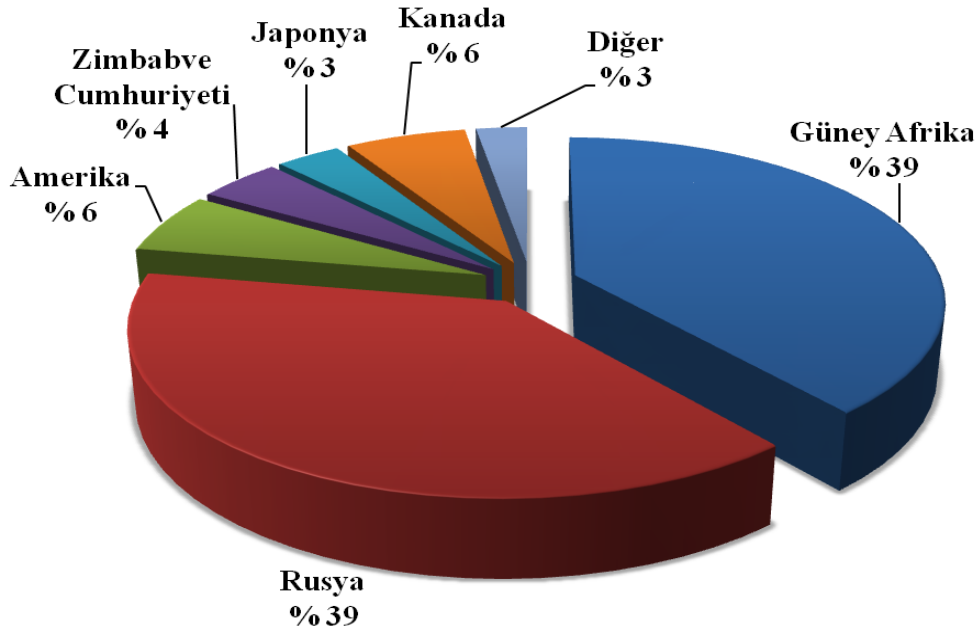


Şekil 3.1 : Platin üretimi yapan ülkeler ve yüzde dağılımı [41].

Dünya üzerinde platin, paladyum ve rodyum elementlerinin üretimi 1960’lı yıllarında başında hızla artan taleple doğru orantılı olarak artmıştır. Günümüzde PGE’lere olan talep ve kullanım alanları sürekli artmakta iken birincil kaynaklardan (cevherlerden) üretim miktarı yıllar içerisinde azalmaktadır. Bu sebeple PGE’lerin geri kazanımı her geçen gün önemini arttırmaktadır [38, 41, 42].

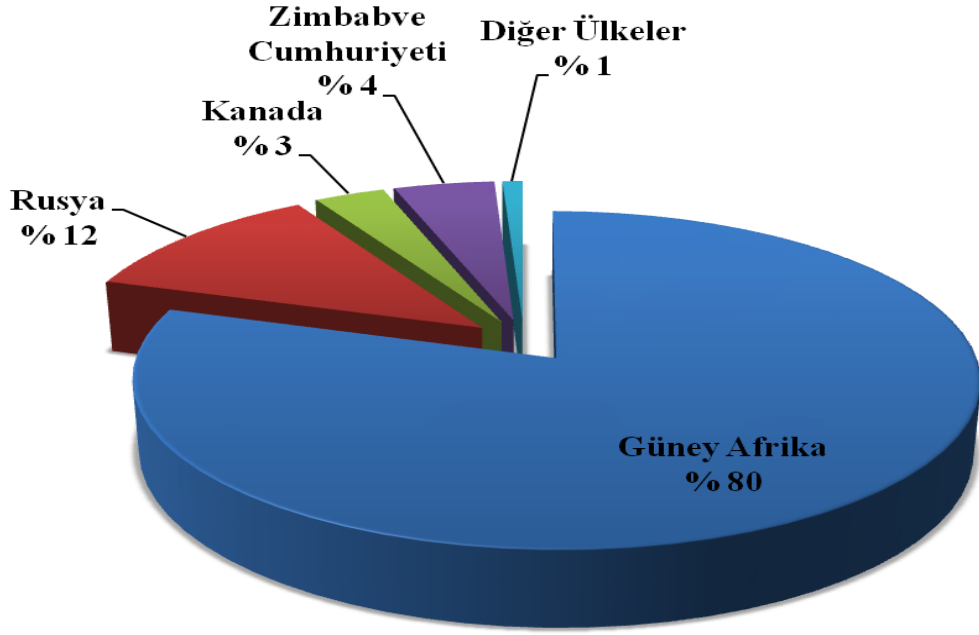
2013 yılı verilerine göre bir yılda birincil kaynaktan 211 ton paladyum üretilmiştir (Şekil 3.2). Paladyum üretiminde % 39’luk payları ile Güney Afrika Cumhuriyeti ve Rusya birinciliği paylaşmaktadır. Platin üretim oranlarından farklı olarak Rusya’nın paladyum üretiminde birinci olan Güney Afrika Cumhuriyeti ile aynı yüzdeye sahip olmasındaki en büyük etken Rusya da çıkarılan nikel ve U2 tipi kromit cevherlerinin içerisinde yüksek miktarda bulunan Pd elementi Rusya’yı liderliğe taşımaktadır. Yüzde 12’lük payı Kuzey Amerika (ABD ve Kanada), % 4’lük payı Zimbabve

Cumhuriyeti, % 3'lük payı Japonya ve geriye kalan % 3'lük payı ise diğer ülkeler gerçekleştirmiştir [41].



Şekil 3.2 : Paladyum üretimi yapan ülkeler ve yüzde dağılımı [41].

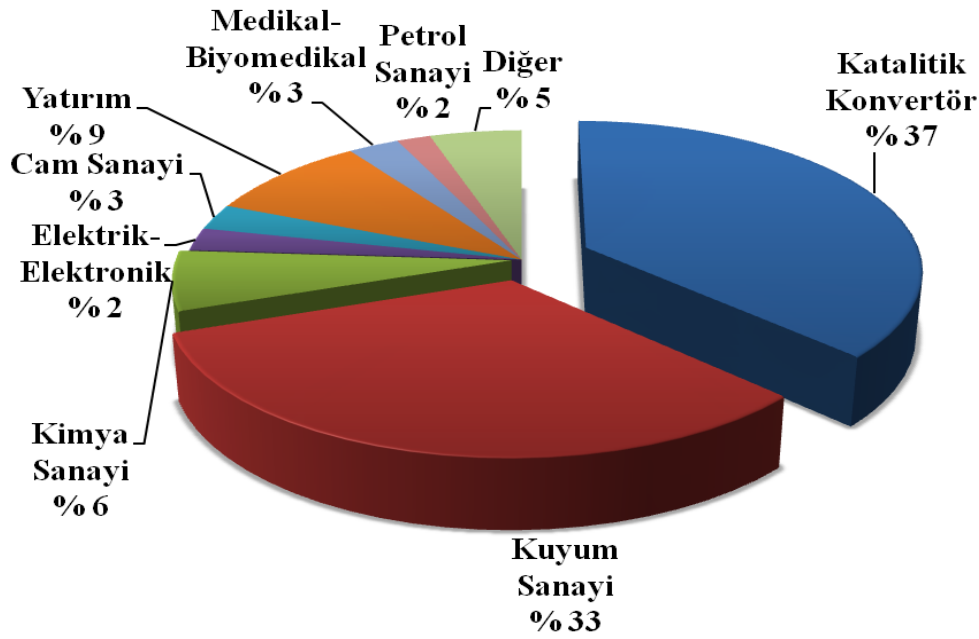
Bir diğer önemli PGE'i olan rodyum (Rh) üretim miktarı 2013 yılı verilerine göre 22,4 ton olarak gerçekleşmiştir (Şekil 3.3). Dünya üzerinde çok az bulunmasının yanı sıra üretim prosesindeki zorluk ve yatırım maliyetlerinin yüksek oluşu Rh metalinin kullanım miktarını sınırlamaktadır. Rh üretiminde en büyük payı % 80 ile Güney Afrika Cumhuriyeti, % 12'lik kısmı Rusya, % 4'lük kısmı Zimbabve Cumhuriyeti, % 3'lük kısmını Kanada karşılamaktadır [41].



Şekil 3.3 : Rodyum üretimi yapan ülkeler ve yüzde dağılımı [41].

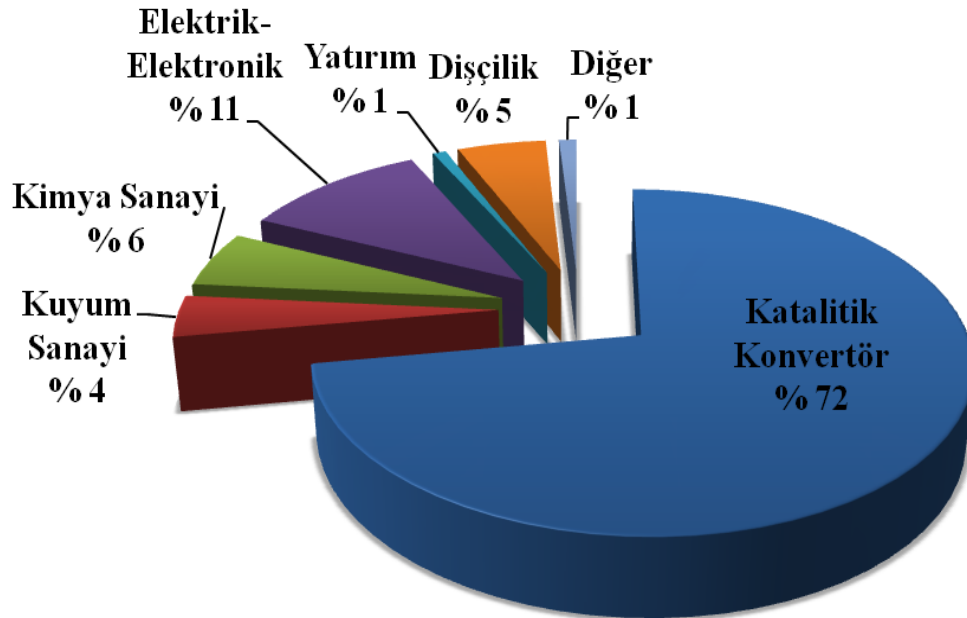
PGE'lerin birincil kaynaklardan üretiminden sonra endüstrideki kullanım miktarları ve kullanım alanlarının yüzdesel dağılımı arz ve talep arasındaki farkı daha iyi göstermektedir. Her geçen gün birincil üretim ile tüketim arasındaki artan fark ancak geri dönüşüm miktarlarının artışı ile dengelenebilmektedir. Ek olarak, birincil kaynakların her geçen gün azalması veya PGE üretim miktarının sabit kalması gibi kısıtlayıcı etkenlerden dolayı PGE'lerin üretim miktarından daha fazlasının tüketilmesinin miktarını geri dönüşümden elde edilen miktar belirlemektedir. Arz talep dengesinin sağlanabilmesi için PGE'lerin geri dönüşümü önemli bir yer tutmaktadır.

Şekil 3.4'de verildiği üzere 2013 yılında 262 ton Pt kullanılmıştır. Kullanım alanları ve kullanım yüzdeleri; otomotiv sektörü (% 37) alırken sırasıyla kuyumculuk (% 33), cam sanayi (% 7), yatırım (% 9), kimya sanayi (% 6), cam ve medikal (% 3), elektronik (% 2), petrol sanayi (% 2) ve diğer (% 5) alanlardadır [42].



Şekil 3.4 : Kullanım alanına göre platin tüketimi [42].

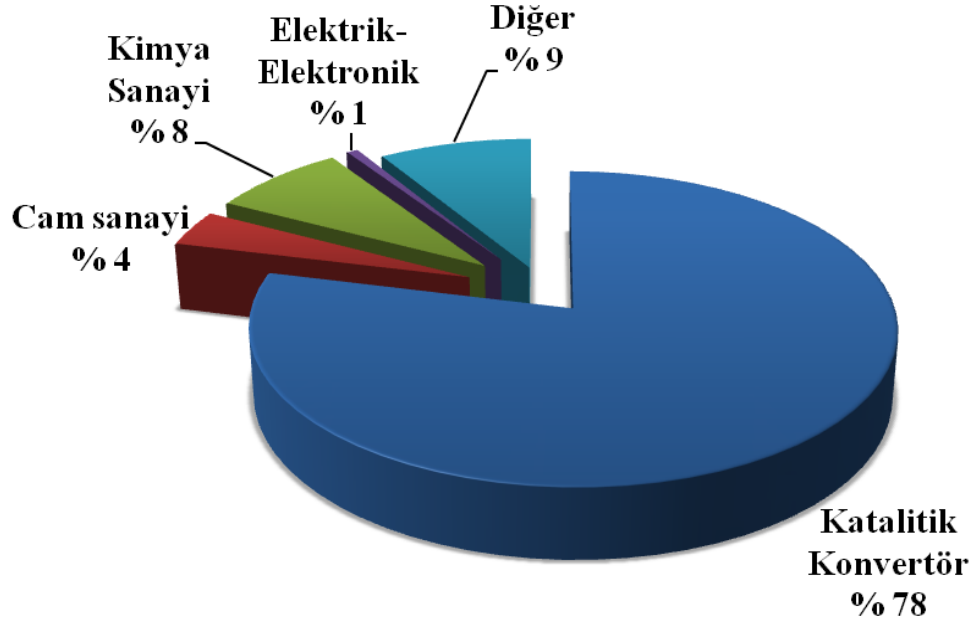
2013 yılında 300 ton Pd kullanılmıştır (Şekil 3.5). Başlıca kullanım alanları, katalitik konvertörler (% 72), kuyum sanayi (% 4), kimya sanayi (hidrojen ekleme ve çıkarma tepkimeleri) (% 6), dişçilik (% 5), elektrik ve elektronik devrelerin üretimi (% 11) ve diğer birçok sektörlerde kullanılmaktadır [42].



Şekil 3.5 : Kullanım alanına göre paladyum tüketimi [42].

Şekil 3.6'da 2013 yılında 25 ton Rh kullanılmıştır. En önemli kullanım alanının, katalitik konvertörlerde azot oksitleri katalizlemek (% 78) kimya sanayide platin ve paladyum içerikli alaşımlarda sertlik sağlayıcı, Pt-Rh alaşımlı termokupl olarak (% 8) ocak sarımları, elyaf ve elektrotlar gibi çeşitli malzemelerin yapımında kullanılır.

Yüksek sıcaklıklarda aşınmaya karşı yüksek dirençli olması nedeniyle, elektrik kontakları yapımında (% 1) ve üstün yüzey özellikleri nedeniyle, teleskoplarda ayna, uzayda, reflektörlerde, optik aletlerin yapımında, kuyumculuk ve dekorasyon alanlarında telefon röleleri, far reflektörleri ve dolma kalem uçlarında kaplama malzemesi (% 9) olarak kullanılmaktadır [42].



Şekil 3.6 : Kullanım alanına göre rodyum tüketimi [42].

Ülkemizde ise PGE'lerin kullanıldığı en önemli sektör kuyumculuktur. Kuyum sektörünün ivmeli bir şekilde gelişmesi sonucu altın alaşımlarının platin, paladyum ve rodyum kaplanarak beyaz, siyah, kırmızı, pembe gibi çeşitli renklerde ürünlerin üretilmesi veya çeşitli ürünlerin dekoratif amaçlı olarak kaplanmaktadır. Günümüzde en çok Rh kaplama banyoları tercih edilmektedir. Kaplanan yüzeyde elde edilen gümüşümsü renk gümüş kaplamanın aksine gümüş kaplamadaki karar ve renk değişikliklerine karşı son derece dayanıklıdır. Bu nedenle kuyum sektöründe de Rh elementi en fazla kullanılan PGE'ler arasındadır [43, 44].

1900-1960 yılları arasında sadece kuyumculuk ve kimya sanayi de çok düşük miktarlarda kullanılan PGE'ler otomotiv sektöründe kullanımının artışı ve petrol sanayinin gelişimi ile arz ve talep arasında çok ciddi bir fark oluşmuştur. Bu artış yeni maden sahalarının açılmasına, yeni üretim yöntemlerinin geliştirilmesini ve geri kazanım kültürünün gelişmesine zemin sağlamıştır [38].

3.2 PGE'lerin Analizi için Kullanılan Yöntemler

Yüksek ticari değere sahip olmalarının yanı sıra birçok eşsiz özelliğe sahip olan PGE'lerin cevherlerde eser miktarlarda bulunmalarından dolayı analizlerinin kesin ve doğru olarak gerçekleştirilmesi son derece önem arz etmektedir. PGE'lerin beraberinde bulunan büyük miktardaki (matriks) bileşenlerden PGE'lerin analizlerini çok fazla etkilemektedir. Bu matrikslerde çözeltiye geçerek spektroskopik cihazlarla yapılan ölçümlerde oluşan girişimler analizlerinin güvenilirliği konusunda ciddi sorunlar yaratmaktadır [2].

Kuyum sektörünün de birçok uygulama alanı bulan PGE'lerin analizi yapılacak örnek içerisinde miktarlarının yüksek (g/kg ve üzeri) olduğu numunelerde analitlerin analizi spektroskopik cihazlarla (ASTM E400; ISO 11494; ISO 11495) kolaylıkla belirlenebildiği gibi gravimetrik (çöktürme) yöntemleri de (ISO 11490; ISO 11210; ISO 11489) kullanılabilir.

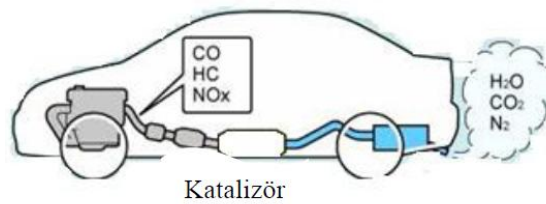
PGE'lerin analizlerinde klasik çözümlendirme (Kral suyu, Kral suyu+H₂SO₄; Kral suyu+HF; HCl+H₂O₂; NaOCl+H₂O₂ v.b.), asidik mikrodalga çözümlendirme (Kral suyu, HCl+H₂SO₄ v.b.) [4, 45-48] ve bazik eritiş çözümlendirme (NaOH+Na₂O₂) ve asitle çözeltiye alma yöntemlerinde [17, 36, 48] örnek içerisinde eser miktarda bulunan PGE'lerin analizi sırasında analitden kayıp yaşanmadan analitin elde edilen çözelti matrikslerinden ayrılması ile girişimlerden en az etkilenmesi ve ön zenginleştirme basamağı uygulanarak analitin spektroskopik cihazın okuma limitleri içerisinde taşınması gerekmektedir. NiS-AA metodunda diğer yöntemlerde uygulanan matrikslerden ayırma ve ön zenginleştirme işlemleri analizin yürütülmesi sırasında aynı anda uygulanmakta ve bu işlem basamaklarından gelebilecek hatalar en aza indirilmektedir [30, 33, 34, 49].

4. KATALİTİK KONVERTÖRLER

Endüstri devrimi ile petrol ve türevlerinin kullanımının hızlı bir şekilde artışı motorlu taşıt sanayisinin de hızlı bir şekilde gelişmesine ve büyümesine zemin teşkil etmiştir. Fakat bu hızlı gelişim sonucu büyük çaplı çevresel kirlilik de ortaya çıkmış ve içten yanmalı motorlarda petrol türevlerinin yanması sonucu azot oksitler (NO_x), karbon monoksit (CO), yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar (HC) açığa çıkmış ve bu gazlar çevreye verilmiştir. Artan çevre kirliliği sonucu çıkan yeni yasa ve yönetmelikler motor üreticilerini bu zararlı gazları daha zararsız bir hale dönüştürmek için baskı altına almıştır. Böylece oluşan bu zararlı gazları daha zararsız hale dönüştürmek için tarihsel gelişimine göre aşağıda sıralanan teknikler kullanılmıştır [50-52].

- a) Egzoz gazı resirkülasyonu,
- b) Termal reaktörler,
- c) Oksidasyon katalizörleri,
- d) Katalitik konvertörler

Yukarıda sıralanan bu tekniklerden günümüze kadar gelen ve en çok kullanılanı katalitik konvertörler olmuştur. Katalitik konvertörün kullanılmasının temel sebebi motorlu taşıtlardan çıkan zararlı gazları minimize etmek suretiyle insan sağlığını ve çevreyi korumaktır. Motorda yanan hava yakıt karışımı, karbondioksit (CO_2), suya (H_2O), CO , NO_x ve HC dönüşür. Bunlar içerisinde CO , NO_x , HC doğa ve insan sağlığı ve çevre için zararlı gazlardır. Bu zararlı gazları zararsız hâle dönüştürmek için katalitik konvertör (katalizör, katalist, dönüştürücü) kullanılmaktadır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 : Katalitik konvertörün araç üzerindeki yeri [52].

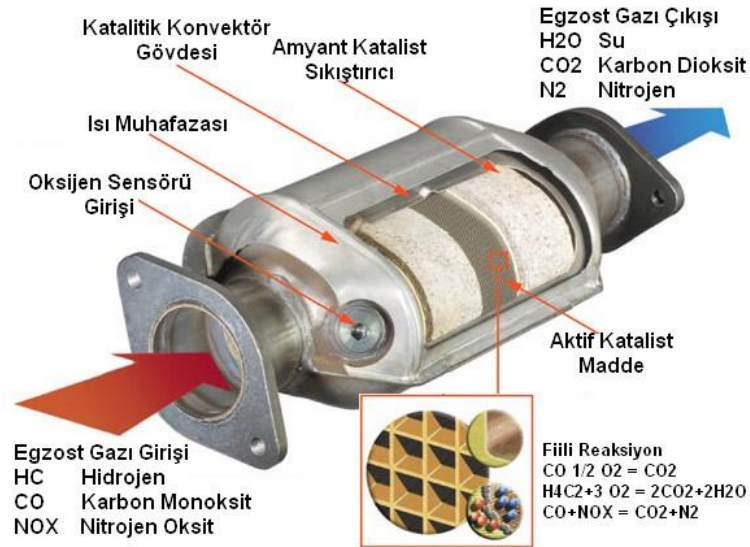
Konvertörler, kendisi herhangi bir değişime uğramaksızın bir kimyasal reaksiyonun hız ve yönünü değiştiren eleman olarak tanımlanır. Termodinamik olarak mümkün olan herhangi bir reaksiyonun hızı, düşük oranda bileşenlerin sıcaklığına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklar aktivasyon enerjisini daha kolay aşabildiği için genelde hızlı reaksiyon oluşturmaktadır. Konvertörler motor egzozunda oldukça yavaş ilerleyen reaksiyonları hızlandırarak emisyonların kontrol edilebilmesini sağlamaktadır. Katalitik sistemlerin otomobillerde ilk kullanımı 1975 yılında olmuştur. Daha önceki yıllarda otomobillerin karbüratör sistemlerinde hava-yakıt oranının düzenlenmesiyle zararlı emisyonları azaltma çalışmaları yönünde geliştirmeler yanında egzoz gazının resirkülasyonu denemeleri yapılmıştır. Bu tür geliştirmelerin yeterli olmadığı görüldükten sonra ilk olarak CO ve HC'ların kontrol edildiği ilk katalitik konvertörler (pelet tipi) kullanılmaya başlamıştır. 1980'li yıllara kadar kullanılan bu konvertörlerde pellet şeklinde hazırlanan ve aktif madde olarak Pt ile Pd kullanıldığı alümina veya seramik taşıyıcılı katalizörler kullanılmıştır. Bu konvertörler, egzoz susturucusu geometrisinde bölmeli bir yataktan oluşmaktadır. Egzoz gazlar, bu bölmeler arasına doldurulan katalizörler üzerinden sirküle ederek atmosfere atılmaktadır. Daha sonraları bu tip katalitik konvertörlerin değişik geometrilerde ve dolgu tiplerinde modelleri denenmiş ve kullanılmıştır [51, 53].

Günümüzde, bir katalitik konvertör sistemi üç kısımdan oluşmaktadır.

Katalitik konvertörlerde petek şeklinde, yüzey alanı çok geniş ($25 \text{ m}^2/\text{g}$), seramikten (magnesium-alüminyum silikat) veya metalden yapılmış (monolith) taşıyıcı eleman bulunmaktadır. Petek yapıdaki kanal sayısı $30-60 \text{ kanal}/\text{cm}^2$ kadardır. Bu taşıyıcının yüzeyi $20 \text{ }\mu\text{m}$ kalınlığında gözenekli (poroz) tabakayla (washcoat) kaplıdır. Tipik bir monolith, 1 mm genişlikteki kare kesitli geçiş kanallarından oluşur, bu kanallar $0,1-0,15 \text{ mm}$ kalınlığındaki ince gözenekli duvarlarla ayrılır. Bu kanalların sayısı $400-600 \text{ adet}/\text{inç}^2$ 'dir. Bu sayı metal taşıyıcılarda $1200 \text{ adet}/\text{inç}^2$ olabilmektedir. Yüzey kaplama malzemeleri monolith ağırlığının % $5-15$ 'i kadardır. Esas olarak Al_2O_3 'den oluşmaktadır ve yüzey alanı $100-120 \text{ m}^2/\text{g}$ 'dir. Böylece yüzey alanı 1 litre hacimde 20000 m^2 'ye kadar ulaşabilmektedir. Gözenekli alümina tabakası ise Pt, Pd ve Rh gibi değerli (soy) metallere oluşan katalizör malzemesi ile kaplanmıştır. Bu metaller egzoz gazları ile reaksiyona girmeyip sadece normal egzoz şartlarında oluşmayacak reaksiyonların oluşması için katalizör görevi görmektedir. Ortalama olarak bir katalitik konvertörde $1-5 \text{ gr}$ arasında soy metal bulunmaktadır. Pt ve Pd

CO ve HC'nin oksidasyonunun da, Rh ise NO_x'in indirgenmesinde rol almaktadır. HC, CO ve NO_x molekülleri taşıyıcı matrisin kanallarından geçerken ara tabaka gözeneklerinde tutulmakta ve soy metal tabakası yüzeyinde bilinen oksidasyon ve redüksiyonları ile dönüştürülerek arıtılmaktadır. Benzindeki kurşun, mekanik yoldan gözenekleri kapatmakta ve kimyasal olarak soy metallerle birleşerek katalizörün etkinliğini, konversiyon (dönüşüm) verimini azaltmaktadır. Bu nedenle katalizörlerde kurşunsuz benzin tercih edilmekte ve diğer yandan kurşuna dayanıklı katalizörler geliştirilmektedir [52, 54].

Katalitik konvertör kullanan bir otomobilin ilk çalışma anından itibaren gerçekleşen olaylar şöyle sıralanabilir: konvertör, motorun ilk çalışmasından itibaren egzoz sıcaklığının yaklaşık 300°C civarında olduktan sonra etkin duruma geçmektedir. Bu sıcaklıkta oldukça ekzotermik (ısıveren) oksidasyon reaksiyonlarının başlaması ve katalizörün ısı iletim kat sayısının oldukça düşük olması, adyabatik şartlarda çalışması nedeniyle sistem sıcaklığı kısa sürede 850-1000°C civarlarına erişmektedir. Bu sıcaklıklara erişme süresi literatürde "light-off" olarak geçmektedir. Bu noktadan sonra CO, HC ve NO_x gazlarının tamamı dönüşüme uğrayarak egzoz gazı olarak dışarıya atılmaktadır. Şekil 4.2'de görüldüğü üzere üç yönlü bir katalitik konvertörün parçaları verilmiştir. Özel olarak tasarlanmış metal muhafaza içinde aktif katalitik malzeme içeren, susturucuya benzer şekilde içinden egzoz gazı geçen parçalardır [50].



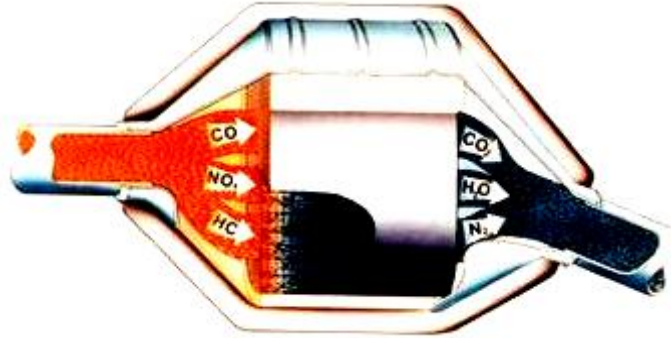
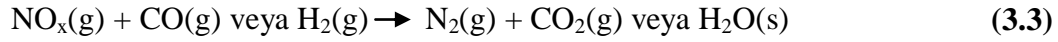
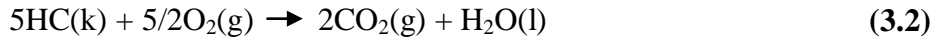
Şekil 4.2 : Standart bir katalitik konvertörün parçaları [52].

Üç yönlü katalitik konvertör susturucu önünde ve egzoz manifolduna oldukça yakın bir yerde olmalıdır. Üç yönlü katalitik konvertör normalde paslanmaz çelikten

yapılmış silindirik veya oval bir dış yapıya sahiptir. Ön ve arka uçları konik veya yarı konik şekildedir. Bu yapı kirli ve temizlenmiş egzoz gazlarını taşıyan kısa boruları birleştirecek bir şekildedir. Silindirik veya oval şeklindeki dış yüzeyin içinde yüzeyleri aktif materyal ile kimyasal tepkimeye girerek temizlenmiş bir katalitik yatak vardır. Bu yapının içinde de çok sayıda ve aralarında çok küçük geçiş boşlukları bulunan yapılar bulunmaktadır. Bu yapılar kolonlu (monolit, monolith) veya matris nüve şeklindedir [51].

4.1 Katalitik Konvertörlerde Gerçekleşen Reaksiyonlar

Monolitik katalizörler diye de adlandırılan bu konvertörlere üç fonksiyonlu olarakta bilinmektedir. Şekil 4.3'den görüldüğü üzere üç fonksiyonlu denilmesinin ana nedeni aşağıda temel reaksiyonları verilen üç emisyon kaynağını katalitik olarak oksitleme (3.1), (3.2) ve indirgeme (3.3) reaksiyonlarıyla gidermesidir [55].



Şekil 4.3 : Katalitik konvertörde gerçekleşen reaksiyonlar [50].

Günümüzde yaygın bir kullanım alanı bulan bu katalitik konvertörlerin diğer sistemlere göre bazı üstünlükleri ve tercih nedenleri aşağıda sıralanmıştır:

- Katalizörde basınç düşüşünün oldukça az olduğundan motor performansını etkilememesi
- Ucuz olması

- Uzun ömürlü olması (80000-120000 km) teknik olarak katalitik konvertörün ömrü sonsuzdur ancak kullanım şartları bunu sınırlandırmaktadır.
- Montajının kolay olması
- Kirletici gazları %90-99 verimlilikle gidermesi
- Termal ve mekanik şoklara karşı dayanıklı olması
- Geniş dış yüzeye sahip olması
- Uniform akış sağlaması
- Radyal yönde düşük ısı akışına sahip olması (adyabatik)

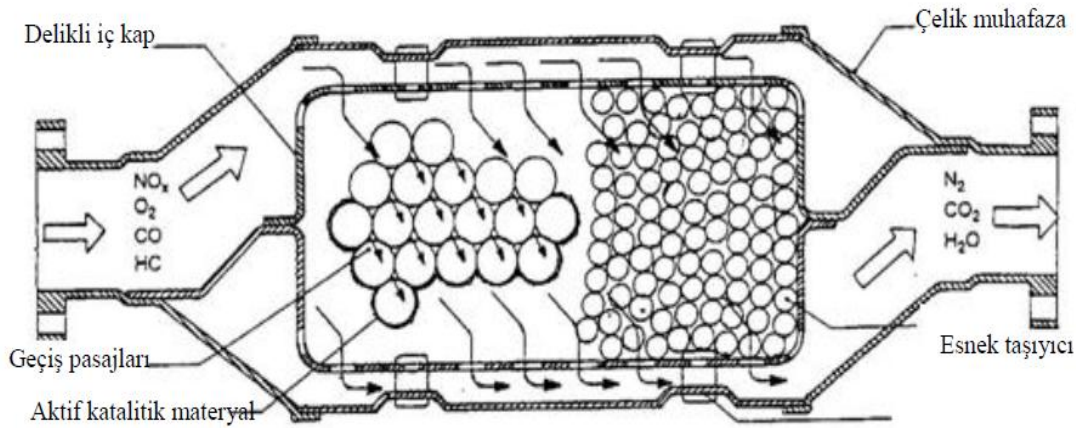
Üç yönlü katalitik konvertörün amacı HC, CO ve NO_x gibi istenmeyen kirli gazları kimyasal reaksiyonlar ile değiştirerek egzoz borusundan CO₂, N₂ ve H₂O olarak dışarı atmaktadır. Bu olay, karbon monoksit ve hidrokarbonların oksidasyonu ile gerçekleşir yani CO ve HC molekülleri, CO₂ ve H₂O oluşturmak üzere reaksiyona girmektedir. Azot oksitler ise karbonmonoksit ve azota dönüştürülerek atılabilmektedir. Motorda gerçekleşen yanmadan sonra egzoz sistemindeki kimyasal reaksiyonların gerçekleşmesi çok uzun zaman almakta ve tamamlanmamış bir şekilde egzoz borusundan dışarı atılmaktadır. Katalitik konvertörlerin içerisindeki katalizörler ile bu reaksiyonlar çok hızlanmaktadır. Genel olarak ihtiyaçlara cevap veren katalizörler Pt ve Rh'dır. Karbon monoksidin ve hidrokarbonun oksidasyonu süresince Pt'nin stokiyometrik ve az zengin koşullar altında önemli bir aktivitesi vardır. Diğer taraftan Rh azot oksitlerinin azaltılması süresince çok etkindir. Benzer hava-yakıt karışım oranlarındaki azot oksitlerden oksijen atomları tamamen ayrışabilmektedir. Benzin-hava karışım oranının mukavemeti altında bu üç kirletici gazın birlikte aynı anda uzaklaştırılması sistemine üç yönlü katalitik denir [53].

Katalitik konvertörlerde kendi aralarında üç değişik yapıda olabilmektedir:

- Seramik tip bilyalı
- Seramik tip petek (monolith)
- Metalik tip petek (monolith)

4.2 Seramik Tip Bilyalı Katalitik Konvertörler

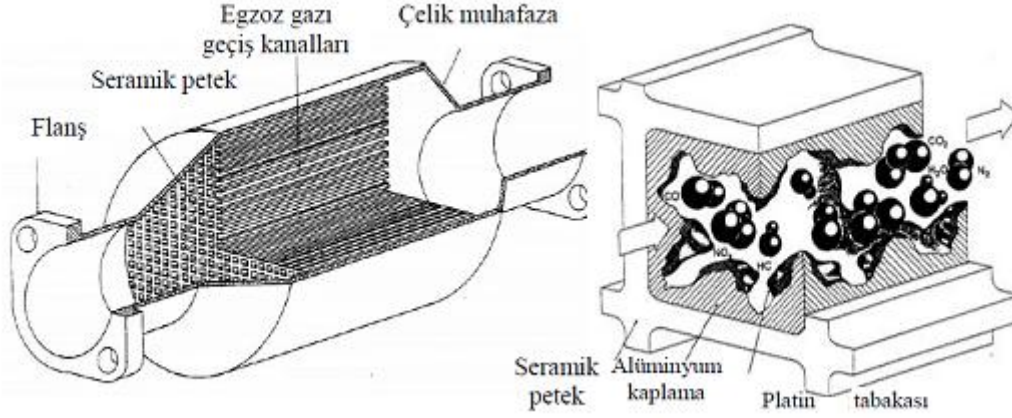
Bu tip katalitik konvertörler her biri birbiri üzerinde duran küresel bilye tabakalarından oluşur. Bilyeler, yüksek sıcaklıklara dayanaklı magnezyum alüminyum silikat ($Mg_3Al_2(SiO_4)_3$) seramiklerden yapılır. Egzoz gazlarına maruz kalan geniş yüzeyler ve geçiş yolları, aktif haldeki katalitik madde ile kaplanmış bilyelerin küresel temas yüzeyleriyle çevrelenmiştir. Bilye yüzeyindeki katalitikler aşırı ısınma neticesinde kullanılmaz hale gelir ve bu yüzden yaklaşık olarak 3 mm çapındaki bu gözenekli alüminyum bilyelere 10^{-6} m derine kadar aktif metal (soy metal) olarak Pt ve Rh emdirilir. Bu seramik bilyeler, $1000^{\circ}C$ 'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar maruz bırakıldıklarında bile iyi bir darbe ve absorpsiyon direncine sahip olur. Bilyeler konvertör muhafazasının iç tarafında bir kaptadır bulunur. Bu kabın bir yüzü reaksiyona girmemiş egzoz gazına maruz kalırken diğer yüzü temizlenmiş egzoz gazına maruz kalır. Bu şekilde yerleştirilen bilyeler yol şartlarında meydana gelen şok darbelerinden zarar gören dış kaplamaya karşı daha az zarar görmektedir. Bu paketler çok yüksek sıcaklıklarda bile kararlılığını koruyan magnezyum alüminyum silikat seramik malzemesinden yapılır [50, 51, 56]. Seramik tip bilyeli tip katalitik konvertörün yapısı Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 : Seramik tip bilyeli katalitik konvertör [51].

4.3 Seramik Tip Petek Katalitik Konvertörler

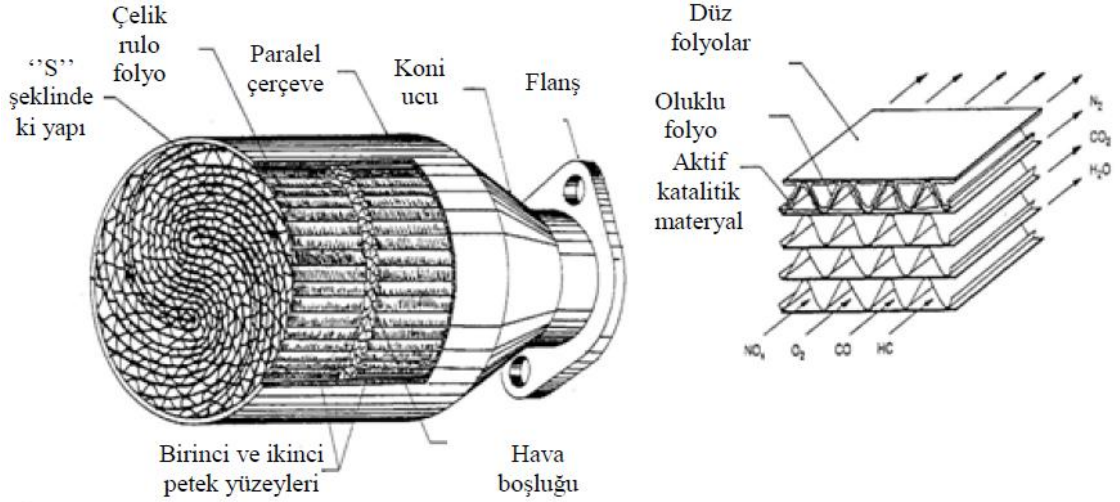
Seramik petek tip katalitik konvertör matrisi, egzoz gazlarının içinden geçtiği birbirine paralel binlerce petek kanaldan oluşan bir yapıdadır. Burada birbirini izleyen kimyasal reaksiyon yoluyla oluşan gaz tabakasının bütün aktif yüzeylere doğru sürekli bir şekilde emilmesi gerekmektedir. Konvertörün etkili bir şekilde



Şekil 4.6 : Seramik tip katalitik konvertörün genel görünümü [51].

4.4 Metalik Petek Tipi Katalitik Konvertörler

Bu tip katalitik konvertör daha çok motosikletlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Petek yüzeyi kalınlığı 0,04 ve 0,05 mm arasında değişen oluklu ya da üst üste binmiş ince çelik folyolardan oluşmaktadır. Bu metalik folyo “**spiral rulo**” veya “S” şeklinde olmaktadır. Genel prensip olarak iki ayrı petek yüzeyi vardır ve aralarında ise küçük bir boşluk bırakılmıştır. Bu boşluk ikinci yüzeyde taze bir laminer akış oluşumu ve egzoz gazlarının içerden kolayca akışını sağlar. Böylece kirletici gazlar konvertör yardımıyla kolayca zararsız hale getirilir. Spiral rulo ya da “S” şeklindeki metalik yüzey katalitik konvertörler seramik yapıllara göre termal genişlemenin sebep olduğu sıcaklık dağıtımını daha iyi sağlar ve böylece konvertörün metalik dengesini ve ömrü artırılmış olur. Düz ve kanallı folyo arasında yüksek sıcaklığa maruz kalan temas bölgesinde katı bir lehimleme de gereklidir [56]. Metalik petekli veya kolonlu tip katalitik konvertörün yapısı Şekil 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.7 : Metalik petekli katalitik konvertörün iç yapısı [51].

4.5 Katalitik Konvertörün Çalışma Özellikleri

Bir içten yanmalı motorundan çıkan egzoz gazlarının sıcaklığı rölantide 300-400°C'ye tam yükte ise 900°C'ye kadar ulaşabilmektedir. Ortalama çalışma sıcaklığı 500-600°C'dir. Yüksek bir çevrim performansına sahip olabilmesi için katalitik konvertörlerin 400-800°C ısı bandında çalışması gerekmektedir. Çıkan egzoz gazlarının sıcaklığı 800-1000°C'ye kadar çıkarsa soy metaller sinterleşmeye hatta rodyumun kısmen oksidasyonuna yol açar ki bu da katalitik konvertörün önemli bir ölçüde termal yaşlanmasına sebep olmaktadır. İdeal motor sıcaklığında çalışan bir aracın katalitik konvertörü yaklaşık 100,000 km'ye (60,000 mil) kadar yüksek çevrim performansı ile çalışmaktadır. Motorda geri ateşleme veya tekleme gibi nedenlerle çok fakir bir karışımın yanması sonucu egzoz gazlarının sıcaklığını 1400°C'ye kadar çıkararak katalitik konvertör malzemesinin bozulmasına sebep olmaktadır. Böylece konvertörün içindeki bal peteği şeklindeki yolların katalitik aktivitelerinin tamamen bozulmasına sebep olur. Katalitiğin sönme sıcaklığı (light off) olarak bilinen % 50 verimle çalıştığı sıcaklık bazen üreticiler tarafından bir şartname olarak bile kullanılmaktadır [50, 57, 58].

Kararlı bir şekilde 300°C'nin üzerindeki koşullarda çalışan yeni bir konvertörün verimi, karbon monoksit değeri için % 98 ile % 99 arasında, hidrokarbon için ise % 95'in üzerindedir. Fakat 300°C'nin altındaki sıcaklıklar için katalitik konvertör pratik olarak verimsizdir.

Aşırı sıcak egzoz gazlarının aktif materyalleri bozması sonucu katalitik konvertörler verimlerini kaybetmektedir. Bu bozulma konvertörün aktif alanlarının dolmasına, zehirlenmesine ve soy metallerin yüksek sıcaklıkta uzun süre kalması sonucu soy metallerin sinterlenmesine neden olmaktadır. Bu durum verimli aktif alanların azalmasına ve konvertörün gazları peteklerden geçerken tüm gazları dönüştürecek yeterli zamanı bulamamasına neden olur.

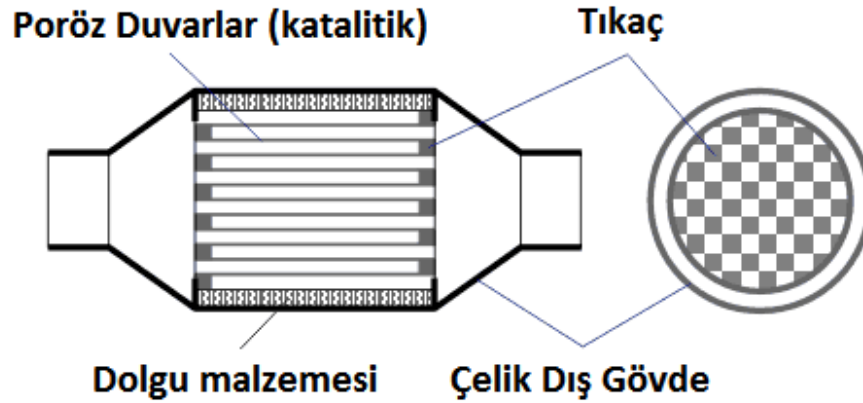
Benzinde bulunan alkali ve toprak alkali metaller (Na, K, Ca, Mg) ve katkı malzemesi olan fosfor, kurşun katalitik konvertörün peteklerin içerisinde bulunan aktif alanlarla uzun süren teması sonucu bu alanların dolmasına sebep olur ve egzoz gazların bu alanlar ile kimyasal etkileşimini engeller. Bu durum katalitik aktif maddenin zehirlenmesi olarak ifade edilir. Küçük miktarlardaki kirli kurşunsuz benzin de katalitik konvertörü uzun periyotlarda zehirleyebilir. Katalitik konvertörün hızlı ısınma ve sönme (light-off) sıcaklığına ulaşması için düşük bir termal atalet ve güçlü bir termal dayanıklılığa sahip olması gerekmektedir. Bu düşük termal atalet katalitikteki aktif maddelerin daha verimli bir hale ulaşmasını sağlar. Bu süre normalde bir dakika olmalıdır, fakat istenen değer 30 saniyeye kadar düşmektir. Bu durum genelde konvertörü manifoldun yakın bir yerine yerleştirmekle olur. Böylelikle sönme sıcaklığına ulaşmak için geçen süre azalır. Konvertör manifolda çok yakın olursa egzoz gazlarının ısısının güvenli çalışma sıcaklığının üstüne çıkmasına ve ağır metallerin birikimine neden olur ve konvertörün ömrü kısalmıştır [53]. Konvertörün çevrim veriminin yüksek değerlere ulaşabilmesi için motor stokiyometrik hava-yakıt oranında çalışmalıdır. Motor yüklerinin artması sonucu azot oksitlerin miktarı da artar. Bu durum genelde hava/yakıt karışımı fakir olduğu durumlarda oluşur. Bu emisyonların en aza indirilmesi için yanma karışımının oksijence zengin olması büyük önem arz etmektedir.

4.6 Dizel Partikül (Kurum) Tutucu (DPF Sistemi)

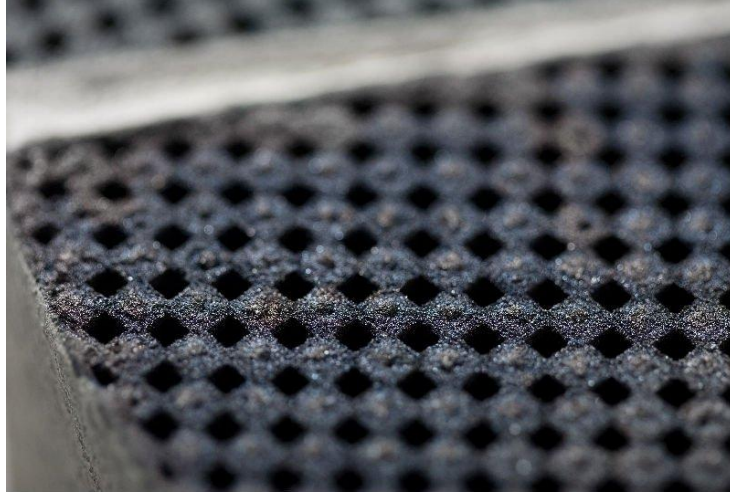
Dizel partikül tutucu filtreler (DPF) motorlardaki gelişmelere ek olarak artan çevre kirliliğini önlemek ve çevre standartlarına uyum şartlarının artırılması ve daha yüksek performanslı motorların tercih edilmesi sonucu geliştirilmiştir. Partikül filtresi, karbon partiküllerini ve dizel motorlarda egzoz gazlarındaki motor yağı küllerini yakalayan mekanik bir filtredir. Euro 4 ve Euro 5 normlarını karşılamakta olup karbon partiküllerinin yaklaşık % 90'ını azaltmaktadır [59]. Partiküller veya

kurum, genellikle dizel motorlu araçların ani hızlanma sırasında egzozundan çıktığı görülebilen siyah-gri renkli duman veya partiküllerdir. Bu partiküller, hava/yakıt karışımının zengin olduğu aşamalardaki yanma sırasında oluşur. Bunlar çevresindeki çeşitli katı veya sıvı artığa taşıyıcılık yapan bir karbon çekirdekten oluşur. Bir partikülün ortalama büyüklüğü 0,1 µm civarındadır. DPF sistemi motor egzoz gazındaki zararlı kurum partiküllerini filtrelemektedir. DPF sistemi sürüş esnasında kendiliğinden devreye giren otomatik temizleme fonksiyonuna sahip bir elemandır. Filtre, filtrelenen kurum partiküllerinin yüksek sıcaklıkta yakılması sonucu temizlenir. Bu işlem belirli sürüş koşullarında otomatik olarak çalışmaya başlar ve yirmibeş dakikaya kadar sürebilmektedir. Bu sürede yakıt tüketiminde artış meydana gelebilir. Ortaya çıkan koku ve duman oluşumu normaldir. Belirli sürüş koşullarında, örneğin kısa mesafeli sürüşlerde, sistem otomatik olarak temizlenmez [50, 59].

Şekil 4.8’de standart bir dizel partikül tutucunun şematik görünümünü verilmiştir. Genellikle partikül filtresi, egzoz hattı üzerinde motordan hemen sonra yer alır. Partikül filtresinin yapısı, partiküllerin yüzeylerde ve tıkalı kanalların dip taraflarında tutulmalarını sağlayacak şekilde tasarlanmıştır [56]. Partikül filtresi, kullanılacak aracın motor hacmine göre değerli metaller emdirilmiş bir seramik veya silisyum karbür bloktan oluşmaktadır (Şekil 4.9).

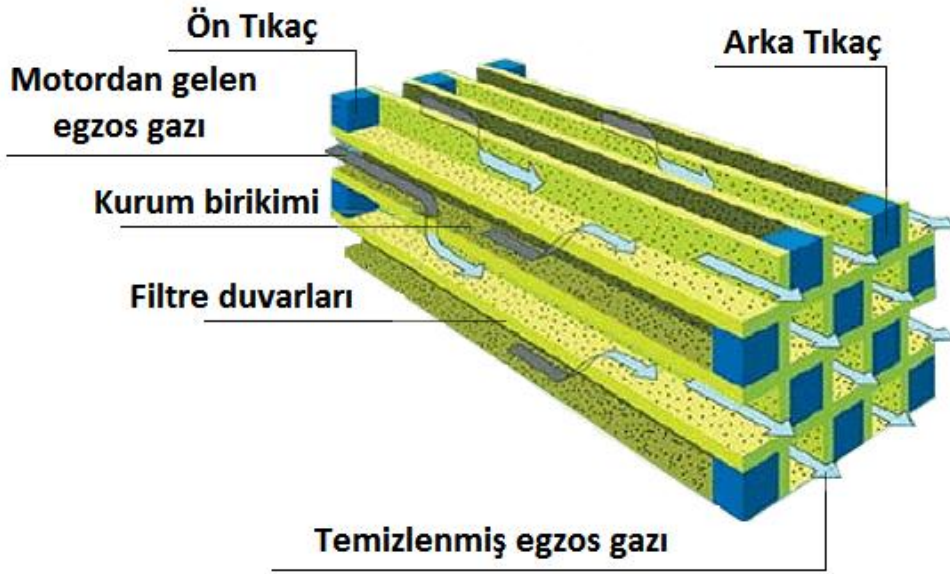


Şekil 4.8 : Dizel partikül tutucunun şematik görünümü [57].



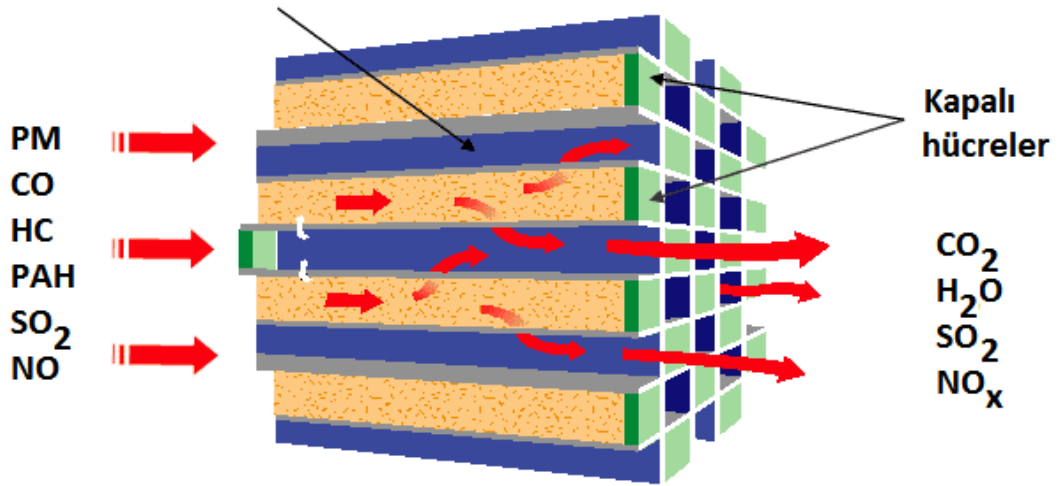
Şekil 4.9 : Ticari dizel partikül tutucunun görünümü.

Motor hacmi 1600 cc'ye kadar olan araçlarda seramik, 1600 cc ve üzeri motor hacimlerinde ise silisyum karbür DPF'ler kullanılmaktadır. DPF blok, klasik bir katalitik konvertör blokuna benzemektedir. Fakat DPF'de her iki kanaldan biri tıkalıdır. Kanal arasındaki malzeme geçirgendir ve egzoz gazlarının geçmesine izin verir (Şekil 4.10 ve 4.11).



Şekil 4.10 : DPF sisteminin iç görünümü [58].

Birikmiş partikül madde (PM)



Şekil 4.11 : Yanmamış gazların DPF sisteminden geçişi ve dönüşümü [57].

DPF sisteminin çalışması araçlarda bulunan özel sensörler ve motor enjeksiyon ünitesi tarafından kontrol edilmektedir. DPF sistemi partikül yakalama ve toplama fonksiyonundan başka iki adet egzoz gazı sıcaklık sensörü ve bir adet de değişken basınç sensöründen oluşmaktadır [56].

Değişken basınç sensörü özel boruları ile filtrenin giriş ve çıkışındaki egzoz gaz basıncını algılayıp üniteye partikülün dereceli olarak toplanmasını bildirmektedir. Partikülün toplama işlemi ve filtrenin içerisindeki egzoz gaz basıncının yükselmesi motor yüküne, aracın ağırlığına, motorun silindir hacmine ve gücüne göre değişmektedir. Bu nedenle filtrenin egzoz gazlarındaki sıcaklığı artırılarak (yaklaşık 600°C) yakılması için kullanılan ve çoklu enjeksiyon kullanan bir prosedüre göre düzenlenmesi ve partikülün aralıklarla çıkartılması gerekli görülmüştür. Yakıtın geç yanması, yüksek miktarda yanmamış hidrokarbonun oluşmasına neden olur. Bu yanmamış hidrokarbonlar oksidasyon katalizöründe reaksiyona girer. Bu olay da yüksek miktarda ısının açığa çıkmasıyla sonuçlanır. Egzoz gazının sıcaklığı 570°C'yi aştığında partiküller, gazlarda kalan oksijenin içinde yanar ve karbondioksit olarak atılır [50]. Kısacası, DPF sisteminin başarılı bir şekilde çalışabilmesi için egzoz gaz sıcaklığının 275°C üstünde olması, yakıttaki sülfür içeriğinin 500 ppm'den az olması ve NO_x/PM oranının 20'den büyük olması gerekmektedir.

4.7 Katalitik konvertörlerden PGE Geri Kazanımı İçin Kullanılan Yöntemler

Literatürde katalitik konvertörlerdeki PGE'lerin çözümlendirilmesi hakkında birçok çalışma bulunmaktadır. Esas itibariyle soy metaller ve seramik özellikli katalitik

konvertörler birçok mineral asitlere karşı dayanıklıdır. Bu sebeplerden dolayı literatürde PGE'lerin çözülmesi ile ilgili bütün çalışmalar mineral asitlerin kombinasyonları şeklinde kullanılmıştır. Ayrıca seramik malzemenin de tamamını çözmek amacıyla alkali eritiş çözümlendirme ve ateş analizi yöntemleri de sıklıkla tercih edilmektedir.

Yukarıda bahsedilen yöntemlerin birçoğunda PGE'lerin konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla; NAA, AAS, ICP-AES ve ICP-MS cihazları kullanılmıştır. Fakat en çok uygulama bulan spektroskopik cihaz ICP-MS dir.

Klasik çözümlendirme olarak bilinen ve en çok çalışmanın yapıldığı yöntemlerden birisi olan ve ısıtıcı üzerinde açık atmosfer şartlarında çeşitli mineral asitler kombinasyonları şeklinde gerçekleştirilen asidik çözümlendirme (Örneğin; kral suyu, kral suyu-hidroflorik asit, kral suyu-sülfürik asit ve hidroklorik asit-peroksit asit karışımı v.b.) [46, 47, 51, 58, 60-62]. Bir diğer çözümlendirme yöntem ise basınç kontrollü asidik mikrodalga çözümlendirme tekniğidir [48, 63, 64]. Bu teknikte siyanür, kral suyu, kral suyu-hidroflorik asit ve kral suyu-sülfürik asit karışımları kullanılmıştır. Asidik çözümlendirme yöntemlerinde (klasik ve mikrodalga) örnek içerisinde bulunan seramik malzemenin tamamen çözülmesi yerine PGE'lerin çözeltilmeye alınmasına odaklanılmıştır. Fakat asidik çözümlendirmede ortamda bulunan rodyum elementi oksitlenerek güç çözünen rodyum oksit (Rh_2O_3) oluşumuna sebep olmaktadır. Böylece çözeltilmeye geçen rodyum verimleri % 80 civarında kalmaktadır. Fakat katalitik konvertör içerisinde bulunan platin için (% 95 ve üzeri) ve paladyum için (% 98 ve üzeri) yüksek verimler elde edilmiştir. Sonuç olarak literatürde var olan çalışmalarda PGE'lerin hiçbiri % 100 geri kazanım verimi elde edilememiştir. Çünkü katalitik konvertörlerin ana yapısını oluşturan kordiyerit yapısı ($2MgO.5SiO_2.2Al_2O_3$) çözeltilmeye geçen PGE iyonlarını bünyesinde tutmaktadır. Bu durumu giderebilmek için çok güçlü yıkama (örneğin jet yıkama) sistemlerine ihtiyaç duyulmaktadır [58].

Alkali eritiş çözümlendirme [17, 48, 65] ve AA yöntemi [1, 8, 33, 49, 66-69] ile katalitik konvertör ve PGE içeren diğer örnekler (cevher, anot çamuru, kuyumcu atıkları gibi) için en çok tercih edilen yöntemlerdendir. Çünkü bu yöntemlerde çok karmaşık (spinel) yapıdaki örneklerde bile örnek tamamen iyonlaştırılmakta ve çözeltilmeye alınmaktadır. Aslında alkali eritiş çözümlendirme yöntemi ateş analizi ile ortak yönleri olan bir metottur. Her iki metot da uygun cüruflaştırıcı ile örneğin parçalanması esasına dayanmaktadır. Fakat alkali eritiş yönteminde PGE'leri matriks

yapıdan ayrılmadan aynı ortamda kalmaktadır. Bunun sonucu olarak PGE'lerin spektroskopik (AAS, ICP-MS) cihazlarla belirlenmesi sırasında ortamda var olan interferans elementleri girişimlere sebep olarak analiz sonuçlarının doğruluğunu ve kesinliğini etkilemektedir.

AA yönteminin yukarıda bahsedilen yöntemlere göre birçok üstün özellikleri bulunmaktadır. Örnek miktarının çok kullanılarak örneğin daha iyi temsil edilmesi, örneğin tamamen çözülmesi, PGE'lerin matris yapıdan izole edilmesi ve analitin zenginleştirilerek (düşük konsantrasyondan yüksek konsantrasyona) spektroskopik cihazların okuma limitlerinin üstünde kalması sonuçların daha hassas ve güvenilir olmasını sağlamaktadır [23, 70, 71].

5. SPEKTROSKOPİK YÖNTEMLER

Spektroskopi, maddenin özelliklerini çeşitli yollarla inceleyen bir teknik olarak tanımlanmaktadır. Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan (soğrulma), yayılan elektromanyetik ışık veya sesin incelenmesi, ölçülmesi ve yorumlanması spektroskopik yöntemlerle gerçekleştirilmektedir. Spektroskopi sadece kimyasal analiz yapmak için kullanılmaz. Ayrıca kimyasal analizde tamamen spektrumsal analizden oluşmamaktadır. Sonuçta spektroskopi fizik/fotonik/optik bazlı tekniklerin bütünüdür ve uygun ve gerekli olduğu her yerde kullanılmaktadır [12, 72].

Ayrıca spektroskopi ışık ile maddenin etkileşiminin incelenmesi olarak da tanımlanır ve analitik kimya ve moleküler biyoloji de maddelerin ışık aracılığı ile tanımlanmaları amacıyla kullanılmaktadır. Tarihsel olarak sadece görünür ışık kullanılırken, günümüzde yeni yöntemler de kullanılmaktadır. Spektroskopik analiz yöntemlerinde örnek üzerine bir uyarıcı tanecik gönderilir ve örneğin bu uyarıcı taneciğe (elektron, nötron, proton, atom, molekül) karşı davranışı ölçülmektedir. Bunlar dışında, elektromanyetik olan ve olmayan ışınım da kullanılmaktadır (mikrodalgalar, radyo dalgaları, X ışınları, v.b.). Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyon yayması, absorplaması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara dönük olarak incelenmektedir. Numunelerde bulunan elementlerin tanınması ve derişimlerinin tayini için başlıca üç tip spektrometrik yöntem: (i) optik, (ii) kütle ve (iii) X-ışını spektrometreleri kullanılmaktadır [12, 73].

Optik spektrometride, örnek içerisinde bulunan elementler, atomlaştırma işlemi ile gaz halinde atomlarına veya basit iyonlarına dönüştürülür. Sonra atom buharı içindeki atomik türler ultraviyole veya görünür bölge absorpsiyonu, emisyonu veya floresansı ölçülür [12, 74].

Atomik kütle spektrometrede, numuneler yine aynı mantıkla atomlaştırılır, fakat burada gaz halindeki atomlar pozitif iyonlarına (çoğunlukla tek yüklü) dönüştürülür ve kütle/yük oranlarına göre ayrılır. Ayrılan iyonların sayımı ile kantitatif veriler elde edilir [12, 72].

X-ışını spektrometresinde, çoğu element için X-ışını spektrumlarının bir numunede bulunan elementin kimyasal olarak nasıl birleştiklerinden büyük ölçüde bağımsız olması nedeniyle atomlaştırma gerekli olmaz. Bu nedenle ölçümler numunenin floresans, absorpsiyon veya emisyon spektrumlarının doğrudan ölçümüne dayanmaktadır [12, 74].

5.1 Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

5.1.1 Tarihçe

Atomik absorpsiyon spektroskopisinin teorisi yirminci yüzyılın başlarında bilim adamları tarafından geliştirilmeye başlanmış olup kimyasal analize uygulanması ilk olarak 1955 yılında Avustralya'da Walsh tarafından oyuk katot lambasının icat edilmesiyle gerçekleşmiştir [72]. Ayrıca aynı yıllarda Hollanda'da Alkemade ve Milatz tarafından eser element analizleri için atomik absorpsiyon spektroskopisinin uygun bir yöntem olduğu tavsiye edilmiştir [75]. İlk ticari aletler 1960 yılında piyasaya çıkmıştır. İlk çıkan aletlerde atomlaştırıcı kaynağı alevdir. Atomik absorpsiyon spektrofotometrenin kullanım alanı elektrotermal atomlaştırıcıların keşfedilmesi ile genişlemiştir.

5.1.2 Absorpsiyonun temel kuralları

Kuantum teorisine göre $h\nu$ enerjili bir foton atom tarafından absorplanırsa atomun temel seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine geçerek uyarılmış olur. Plank eşitliğine göre (5.1):

$$\Delta E = E_i - E_o = h\nu = hc/\lambda \quad (5.1)$$

ΔE : Uyarılmış seviye ile temel seviye arasındaki enerji farkı

E_i : Elektronun uyarılmış seviyedeki enerjisi

E_o : Elektronun temel seviyedeki enerjisi

h : Planck sabiti

v: Absorplanan ışının frekansı

c: Işık hızı

λ : Absorplanan ışının dalgaboyu

Lambert 1760 yılında homojen bir ortamdan geçen ışın miktarının ışının geçtiği tabaka kalınlığına (d) bağlı olduğunu, fakat ortama gelen (I_0) ve ortamı terk eden (I) ışığın şiddetlerinin oranından bağımsız olduğunu ileri sürdüğü denklem (5.2) de verilmiştir [72, 74].

$$I = I_0 \cdot e^{-(x \cdot d)} \quad (5.2)$$

x ışının ortam içersinde absorplanmasının bir ölçüsü olup absorpsiyon faktörü olarak tanımlanır ve konsantrasyon ile ilişkili denklem (5.3) de verilmiştir.

$$X = k \cdot C \quad (5.3)$$

Lambert yasası, Beer tarafından günümüzde kullanılan şekline dönüştürülmüştür ve denklem (5.4) de verilmiştir:

$$A = \log I_0/I = k \cdot C \cdot d \quad (5.4)$$

A: Absorbans

I_0 : Gelen ışının şiddeti

I: Ortamı terkeden ışının şiddeti

k: Absorpsiyon katsayısı (Absorplayan maddenin cinsine ve dalga boyuna bağlıdır.)

C: Absorplanan maddenin konsantrasyonu

d: Işının geçtiği tabakanın kalınlığı

Planck eşitliğine göre (5.1) bir atom sadece iki enerji seviyesi arasındaki farka karşı gelen belirli dalga boyundaki ışınları absorplar. Absorpsiyon sonucu temel seviyesindeki değerlik elektronu, enerjisi daha büyük olan bir enerji seviyesine uyarılarak bir üst enerji seviyesine geçer. Değerlik elektronu tekrardan temel hale dönerken absorpladığı enerjiyi ışın şeklinde geri verir, bu olaya emisyon denir. Atomlar yalnızca belirli enerji seviyelerine sahip olduklarından atomik absorpsiyon ve emisyon spektrumları kesiklidir. Ancak atomik absorpsiyon hatları monokromatik değildir ve belirli bir hat genişliğine sahiptir.

Atomik absorpsiyon hatlarının genişlemesine etki eden faktörler şu şekilde sıralanabilir [74, 75]:

- 1) Doğal hat genişlemesi
- 2) Doppler genişlemesi
- 3) Basınç genişlemesi
- 4) İnce yapı genişlemesi

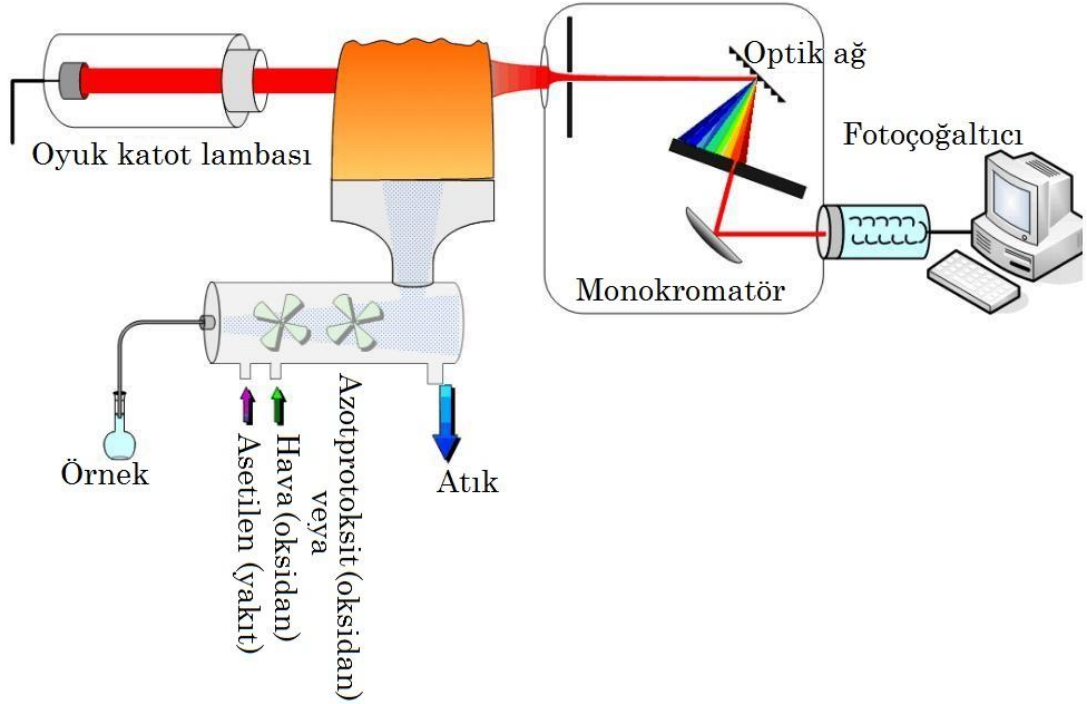
5.1.3 Temel bileşenleri ve özellikleri

Atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS) nin temel prensibi, temel haldeki (atomik formdaki) analit elementinin kendilerine has karakteristik dalga boyunda uygun ışın demetine maruz bırakıldığında uyarılmış seviyeye geçmektedir. Bu sırada azalan ışın demetinin şiddeti analitin konsantrasyonu ile ilişkilendirilerek absorplanan ışın şiddeti ile konsantrasyon arasındaki bağıntıdan konsantrasyonu bilinmeyen analitin analizi gerçekleştirilmektedir [72, 75]. Tipik bir atomik absorpsiyon spektrometresi aşağıdaki temel bileşenlere sahiptir.

1. Analiz elementinin absorplayacağı ışınmayı yayan ışık kaynağı (Oyuk katot lambaları, Elektrotsuz boşalım lambaları, Yüksek ışımali lambalar, Sürekli ışın kaynağı).
2. Örnek çözeltisinin atomik buhar haline getirildiği atomlaştırıcı (alevli ve elektrotermal atomlaştırıcı)
3. Çalışılan dalga boyunu diğer dalga boylarından ayıran monokromatör.
4. Işık şiddetinin ölçüldüğü dedektör.
5. Absorpsiyon sonuçlarını veren bilgisayar sistemi.

Şekil 5.1’de AAS cihazının şematik gösterimi verilmiştir.

Atomik Absorpsiyon Spektroskopi



Şekil 5.1 : AAS cihazının şematik gösterimi [74].

AAS'nin en önemli avantajları yüksek tekrarlanabilirlik, duyarlılık, düşük bağıl hata oranına sahip olmasıdır. Uygulama ekipmanlarının kolay, ucuz, analiz süresinin kısa ve hızlı olması diğer avantajları olarak sıralanabilir. Fakat yüksek konsantrasyonlu matrislerden kaynaklanan girişimler, ölçüm hassasiyetinin düşmesi ve sürekli ışın kaynağına sahip olamayan sistemlerde ise her okumanın sadece bir element için gerçekleştirilmesi başlıca dezavantajları olarak bilinmektedir [12, 72].

Çizelge 5.1'de AAS'de kullanılan çeşitli yakıcı ve yanıcı gaz türleri ve bunların oluşturduğu alevlerin maksimum sıcaklıkları verilmiştir.

Çizelge 5.1 : AAS cihazında kullanılan bazı alev türleri [75].

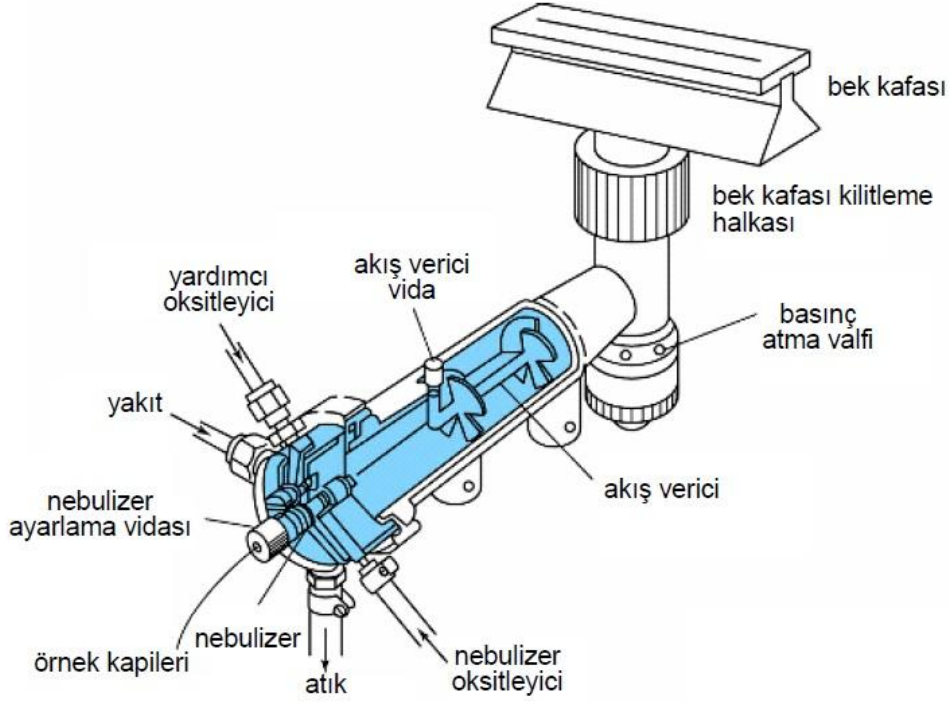
Yanıcı Gaz	Yakıcı Gaz	Maksimum Sıcaklık, °C
Doğal Gaz	Hava	1800
Propan	Hava	1900
Hidrojen	Hava	2000
Asetilen	Hava	2300
Hidrojen	Oksijen	2700
Hidrojen	Azotprotoksit	2650
Propan	Azotprotoksit	2650
Asetilen	Azotprotoksit	2800
Asetilen	Oksijen	3100

Çalışmaların çoğunda hava-asetilen alevi kullanılmaktadır. Azot protoksit (N_2O)-asetilen (C_2H_2) alevi, hava-asetilen aleviyle tayin edilemeyen daha kararlı elementler için kullanılmaktadır. Bu alevin sıcaklığı, hava-asetilen alevine göre daha yüksektir (yaklaşık $2700^\circ C$). Analiti en yüksek verimle atomlaştırabilmek için (analit atomları derişiminin yüksek olması için) alev türü seçiminde analitin kararlılığı kadar oluşan atomların alev gazlarıyla verebileceği tepkimeler ve dolayısıyla alev ürünleri önemlidir. Bu nedenle alev türü, yakıcı ve yanıcı gaz oranları ve alev içinde gözlemin yapıldığı bölge seçimi çok önemlidir. Bu faktörler için uygun değerler aletin el kitabında verilmekle birlikte analizci tarafından her numune için optimize edilmelidir. Yakıcı ve yanıcı gaza ek olarak sıcaklığı kontrol etmek için bazen ek alev gazları kullanılmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanlara örnek olarak argon-oksijen-asetilen alevi ve helyum-oksijen-asetilen alevi verilebilir [12, 75].

AAS’de kullanılan yakıcılar iki çeşittir:

- Ön-karıştırmaz (turbulent) yakıcılar
- Ön-karıştırmalı (premix burner) yakıcılar

Ön-karıştırmaz yakıcılarda, numune çözeltilisi, yükseltgeyici (yakıcı gaz) ve yakıt (yanıcı gaz) birbiriyle karışmadan ayrı ayrı aleve taşınırlar ve yakıcı başlığının hemen çıkışında karışırlar (Şekil 5.2).



Şekil 5.2 : AAS atomlaştırıcısının şematik gösterimi [72].

Bu yakıcıların en önemli avantajı, alev gazlarının yakılmadan önce karıştırılmadan sisteme ayrı olarak verilerek yakılması ve çabuk alev alabilen çeşitli gazların güvenli bir şekilde kullanılabilmesidir. Dezavantajı ise, alevde büyük bir damla geldiği zaman tamamen buharlaşmayan katı taneciklerin emisyon yaparak gürültüye (noise) sebep olmasıdır. Alevdeki gürültü, dedektör tarafından kaydedilen gürültü miktarını artırmaktadır. Bunun sonucu olarak düzgün olmayan (tekrarlanabilirliği kötü) sonuçlar elde edilmektedir. Numune damlacıklarının alevdeki alıkonma süresi içinde ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ayrıca bu yakıcılarda ışının alev içinde kat ettiği yol kısa olduğundan hassasiyet düşüktür. Bu sebeplerden dolayı bu tür yakıcılar AAS’de kullanılmaz [75].

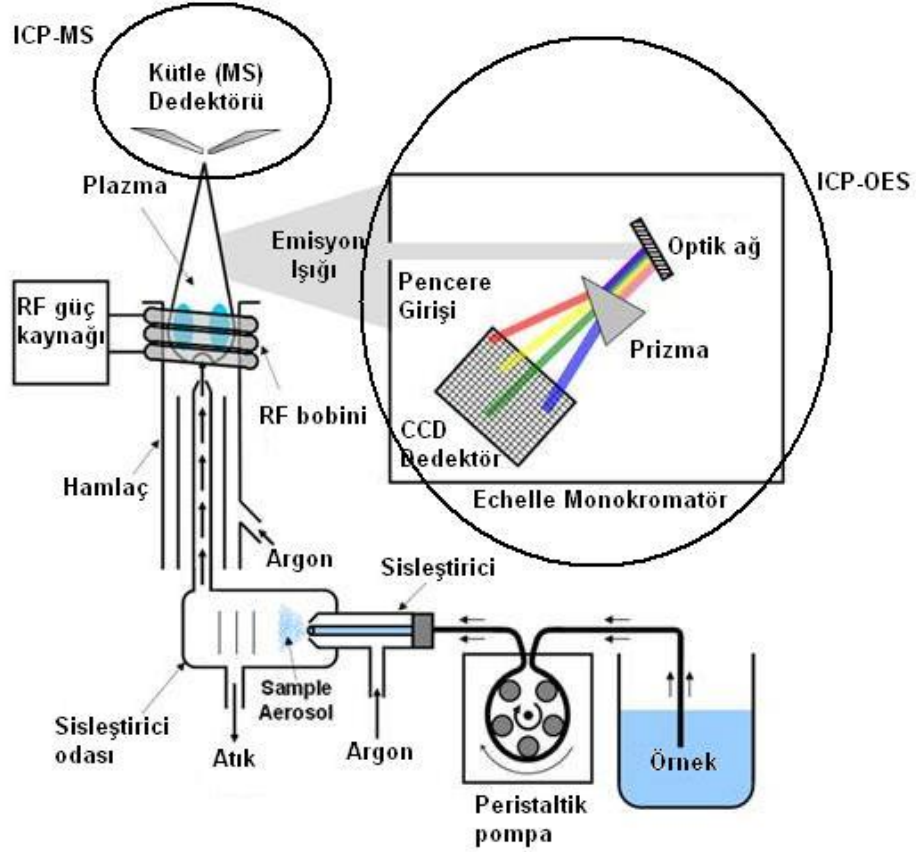
Ön-karıştırıcılı yakıcılarda ise numune çözeltisi ve yakıcı gaz karışımı nebulizer adı verilen alev başlığı altındaki boşluğa emilir ve burada yanıcı gaz akımı ile karışarak küçük damlacıklar veya zerrecikler halinde sisleştirilir. Sisleştirilmiş numune ve gaz karışımı alev başına doğru taşınırken, akış yoluna yerleştirilmiş engellere çarpan büyük damlacıklar başlığın altında birikerek dışarı atılır ve alevde sadece çok küçük numune damlacıkları ulaşır. Püskürtme hücresinin görevi alevde buharlaşabilecek küçük parçacıkları seçip alevde göndermektir. Örneğin yaklaşık % 90’ı ön karıştırma odasında kaybolur. Engellerin bir diğer görevi ise damlacıkların oksitleyici ve yanıcı gazlar ile alevde ulaşmadan önce tamamen karışmasını sağlamaktır. Ön-karıştırmasız

yakıcılarda alev daha fazla numune girmektedir. Ancak buharlaşma tamamlandığı için örneğin küçük bir miktarı atomlaşır. Ön-karıştırmalı yakıcılarda, daha düzgün yanan alev yüksek sinyal/gürültü oranı verdiği için nicel analizlerde tercih edilmektedir. Bunların dezavantajı, yakıcı gaz ve yanıcı gaz ön karıştırma odasında yandığı zaman patlamaların oluşmasıdır [12].

5.2 İndüktif Eşleşmiş Plazma (ICP)

Günümüzde indüktif eşleşmiş plazma (ICP) kaynağı ile atomik emisyon spektrometre (AES) ve kütle spektrometre (MS) dedektörleriyle birleştirilerek çeşitli spektroskopik cihazlar geliştirilmiştir. Bu sistemlerin hepsinde plazma kaynağı olarak argon gazı kullanılmaktadır. ICP hem kalitatif hem de kantitatif elementel analizde yarar önemli bir analiz cihazıdır. Prensip olarak, bütün metal ve yarı metaller (metaloid) ICP yöntemi ile tayin edilebilirken; Bor (B), Fosfor (P), Azot (N), Kükürt (S) ve Karbon (C) tayini için bir vakum spektrometresi gerekmektedir. Çünkü bu elementlerin emisyon çizgileri, atmosfer bileşenlerinin absorpsiyon yaptığı, 180 nm'nin altındaki dalga boylarına kadar uzanmaktadır [12, 72, 73]. Tipik bir ICP-AES veya ICP-OES genel olarak yaklaşık 60 elementin tayinini sağlayabilmektedir. ICP kaynaklarıyla elde edilen okuma sınırları, diğer atomik spektral cihazlarla elde edilenlerden daha iyidir. Birçok elementin $\mu\text{g/L}$ (ppb) düzeyinde veya daha düşük düzeylerde tayini yapılabilmektedir. Fakat kalibrasyon için geniş derişim aralığı kullanıldığında doğrusallıktan sapma görülmektedir. Doğrusallıktan sapmanın ana sebebi, çıkış sinyalinin ortamdaki uyarılmamış atomlar tarafından yapılan self-absorpsiyon ile azalmasıdır. Self-absorpsiyon, sadece yüksek analit derişiminde ortaya çıkar ve kalibrasyon eğrisinin yatay eksene doğru bükülmesine sebep olmaktadır. Doğrusallıktan sapmaların bir diğer sebebi hatalı zemin düzeltmelerden ve dedektör sistemlerin doğrusal olmayan cevaplarından ileri gelmektedir. Tipik bir ICP kaynağı, argon gaz akımının içinden geçtiği eş merkezli üç kuvars borudan yapılmıştır. En geniş boru çapı genellikle yaklaşık 2,5 cm'dir. Bu borunun üst kısmını, yaklaşık 27 veya 41 MHz'de 500–2000 watt güç oluşturabilen bir radyofrekans jeneratörü ile beslenen su soğutmalı, endüksiyon bobini sarmaktadır. Akan argonun iyonlaşması, bir Tesla bobininden bir kıvılcımla başlatılır. Oluşan iyon ve elektronlar indüksiyon bobini tarafından oluşturulan manyetik alan salınımlarıyla etkileşir.

Bu etkileşim, Şekil 5.3’de gösterilen kapalı, düzenli bir yol içinde bobin içindeki iyon ve elektronların akmasına neden olur; iyon ve elektronların bu harekete karşı direnci sonucunda, bir ohmik ısı oluşur (yaklaşık 10000 K). Bu yolla oluşan plazma sıcaklığı, dıştaki kuvars silindirin termal izolasyonunu gerektirecek kadar yüksektir. Bu izolasyon borunun duvarlarına teğet olacak şekilde argon akışıyla sağlanır. Teğet akış, radyal olarak plazma merkezini ve içteki tüpün duvarlarını soğutur [72].



Şekil 5.3 : ICP-OES ve ICP-MS cihazının şematik gösterimi [72].

Argon plazması tarafından örnek içerisindeki analitler iyonize edilerek atomik emisyon, optik emisyon veya kütle spektrometresi tarafından ayrıştırılarak analitlerin derişimleri elektron çoklayıcı bir dedektör tarafından ölçülmesine dayanmaktadır. Dedektör olarak kütle spektrometri (ICP-MS) kullanıldığında spektral girişimler yok edilmekte ve ayrıca çok düşük belirleme değerlerine (limit of detection LOD) ulaşılabilir. Kütle çakışmaları ise özel düzeneklerle yine ortadan kaldırılabilir. ICP tekniğinin AAS’ye göre bazı üstünlükleri şu şekilde sıralanabilir:

- Yüksek sıcaklıklarda elementler arası girişimin daha düşük olması,
- Belirli uyarma koşullarında, birçok element için iyi emisyon spektrumları elde edilmesi,
- Düzinelerce elementin spektrumu, aynı anda kaydedilebilmesidir. Bu özelliğin, çok küçük numunelerde, çok sayıda elementin analizinde özel bir önemi vardır.
- Alevli kaynaklar bu yönden daha yetersizdir, çünkü en uygun uyarma koşulları elementten elemente büyük ölçüde değişmektedir. Bazı elementlerin uyarılması için yüksek sıcaklıklar ($N_2O-C_2H_2$) bazıları için ise düşük sıcaklıklar (Hava- C_2H_2) gerekmektedir. Bu sebeple en uygun çizgi şiddetinin olduğu alev bölgeleri elementten elemente değişim göstermektedir [72, 75].

6. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu tez çalışmasında, katalitik konvertörlerde bulunan Pt, Pd ve Rh metallerinin NiS-AA yöntemi ile geri kazanımına etki eden parametrelerin (cüruflaştırıcı tipi, miktarı, nikel tipi, nikel kükürt oranı, ergime sıcaklığı ve ergime süresi) detaylı bir şekilde incelenerek belirlenmesi, elde edilen sonuçların standart referans malzemeyle (SRM) karşılaştırılması ve son olarakta elde edilen PGE içeren çözeltilerinden Pt ve Pd iyonlarının adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalar sırasında çeşitli otomobil markalarının katalitik konvertörlerinin kırılıp öğütülmesi ile elde edilen tozları homojen olarak karıştırılıp fiziksel ve kimyasal karakterizasyon işlemleri yapılmıştır. Bu tozlar çeşitli cüruflaştırıcılar ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Na_2CO_3 , SiO_2), çeşitli nikel kaynakları (NiCO_3 , NiO, metalik Ni), karbon kaynağı olarak un (NiO ve NiCO_3 için), elementel kükürt ilaveleriyle, çeşitli reaksiyon sıcaklık ve sürelerinde deneylere tabi tutulmuştur. Deneyler sonucu elde edilen NiS düğmesi literatürde var olan hidroklorik asit (HCl) çözümlendirme yöntemi ile çözümlendirilmiş ve tellür-kalay klorür çöktürme yöntemi ile çöktürülmüş ve PGE'lerin konsantrasyonları ICP-MS cihazı ile eş zamanlı olarak gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen en iyi geri kazanım şartları uluslararası referans enstitüsünden temin edilen SRM 2557 (katalitik konvertör) ye uygulanmıştır. Deneyler sonucu elde edilen sonuçlar sertifika değerleri ile karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

NiS-AA deneylerinden elde edilen PGE içeren çözeltiler bir araya getirilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Adsorpsiyon çalışmaları için tiyoüre ile modifiye edilmiş selüloz esaslı bir sorbent geliştirilerek adsorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda kullanılan tüm hammaddeler ile ekipmanlara ait özellikler ve gerçekleştirilen deneysel çalışmalar detaylı bir şekilde bu bölümde anlatılmıştır.

6.1 Deneysel Çalışmalarda Kullanılacak Hammadde ve Kimyasallar

NiS-AA deneylerinde ülkemizde en çok tercih edilen (Renault, Hyundai, Toyota, Volkswagen, Mercedes ve Lada marka) benzinli ve dizel yakıtlı araçlarına ait 15 adet katalitik konvertörlerin homojen karışımı kullanılmıştır. Kimyasal analiz sonucu elde edilmiş kantitatif analiz sonuçları Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1 : Katalitik konvertör tozunun kimyasal bileşimi.

Bileşikler ve Elementler									
%	%	%	%	%	%	%	Pt	Pd	Rh
SiO ₂	SiC	MgO	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	CeO ₂	Diğer oksitler	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
28,3	24,8	5,2	33,4	3,7	2,7	1,6	700	1835	118

Tüm sonuçların bağıl standart sapma yüzdesi (% RSD) 4’den küçüktür.

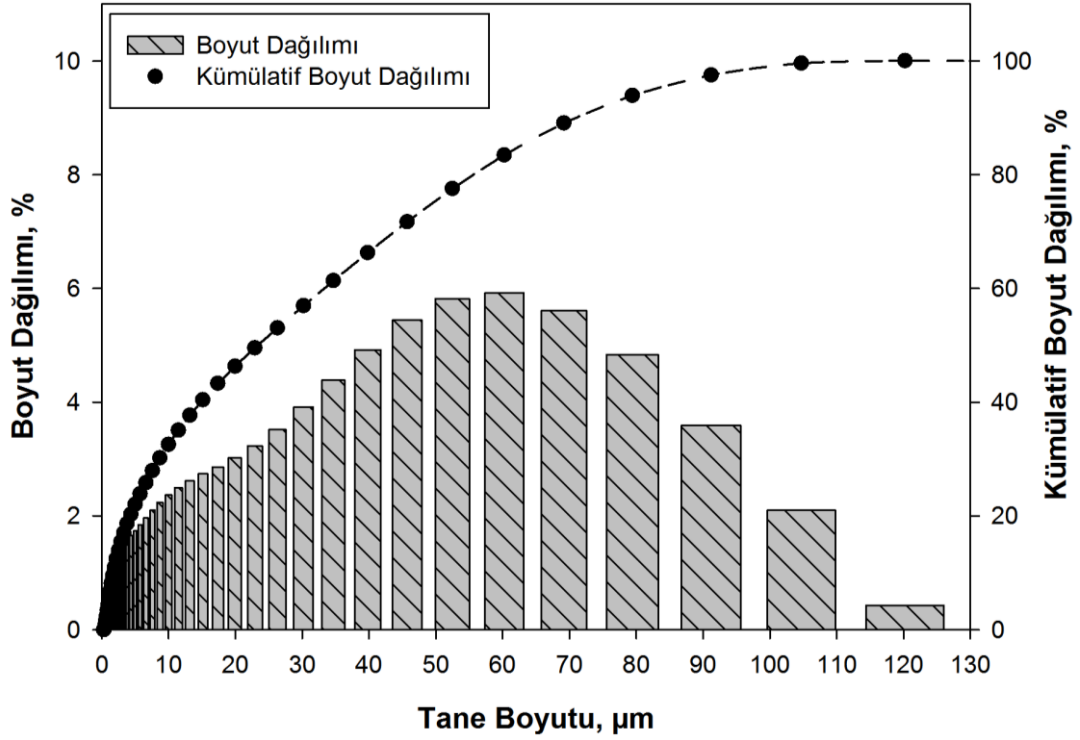
Deneysel çalışmalarda PGE’lerin içerisinde toplanacağı NiS düğmesi çeşitli nikel bileşiklerinin (NiCO₃, NiO, metalik Ni), ortamda var olan elementel kükürt ile reaksiyonundan elde edilmiştir. Cüruflaştırıcı olarak, sodyum tetraborat (boraks, Na₂B₄O₇), potasyum tetraborat (K₂B₄O₇), lityum tetraborat (Li₂B₄O₇), sodyum karbonat (soda külü, Na₂CO₃) ve silika (SiO₂) kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar analitik kalitededir (Merck, Almanya). Toz halindeki SRM (2557) doğrulama deneylerinde (Ulusal standart ve teknoloji enstitüsü, ABD) kullanılmıştır. Pt, Pd, Rh, Al, Si, Mg, Ce, Zr, In, Ta stok çözeltileri 1000 mg/L den seyreltilerek kullanılmıştır (Merck, Almanya). Spektroskopik cihazlarda kullanılan yanıcı gazlar % 99,9 saflıktadır.

Standart referans madde (SRM), içerisinde bir veya birden fazla madde içeren ve tüm bileşenleri; kalibrasyonda, ölçüm yöntemin değerlendirilmesinde veya materyale değerlerin homojen olarak dağılmasında ve belli bir güven aralığında belirsizliği tam olarak verilerek sertifikalandırılmış referans maddeleri, SRM olarak tanımlanır.

6.2 Deneyler Öncesi Gerçekleştirilen İşlemler ve Çalışmalar

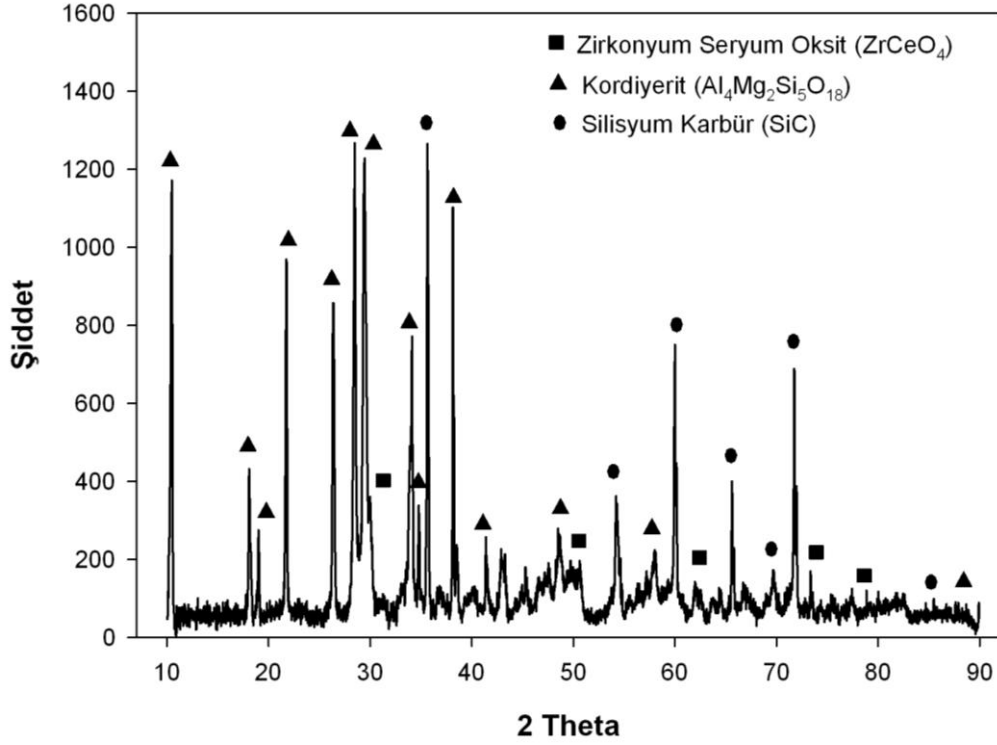
Ön hazırlama işlemlerinde piyasadan toplanılan kullanılmış çeşitli katalitik konvertörler ilk olarak koruyucu çelik tabakasından ayrılmıştır. Elde edilen bal peteği şeklindeki seramik ve silisyum karbür (SiC) konvertörler sırasıyla, çeneli, merdaneli ve halkalı öğütücü kullanılarak 100 µm tane boyutunun altında olacak şekilde hazırlanmıştır. Daha sonra öğütülen toz homojenleştirmek için 3 boyutlu

kariştirici kullanılarak tozun homojenizasyonu sağlanmıştır. Elde edilen tozun tane boyut aralığını belirlemek amacıyla Malvern Mastersizer 2000 marka partikül boyut analiz cihazı kullanılmıştır. Ön hazırlama işlemlerinden sonra katalitik konvertör pağalına ait tane boyut analizi sonuçları Şekil 6.1’de verilmiştir.



Şekil 6.1 : Katalitik konvertör tozuna ait tane boyutu analizi.

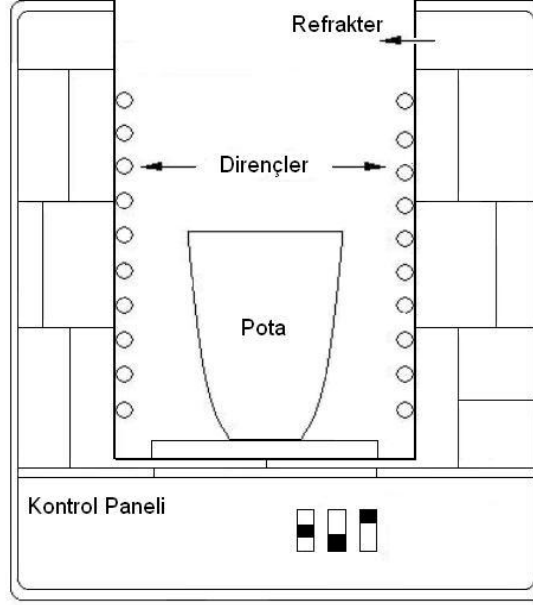
Tozun karakterizasyonu için; PANalytical, PW3040/60 model X-Işınları difraksiyonu (XRD), Perkin Elmer, Analyst 800 model AAS, Thermo Scientific X-Series 2 model ICP-MS ve Eltra model kükürt-karbon cihazı, JEOL JSM 7000F model SEM-EDS ve deneyler sırasındaki tartımlarında Sartorius marka terazi kullanılmıştır. Kullanılan katalitik konvertör tozuna ait X-Işınları difraksiyonu (XRD) paterni Şekil 6.2’de verilmiştir.



Şekil 6.2 : Katalitik konvertör tozuna ait X-ışınları analizi.

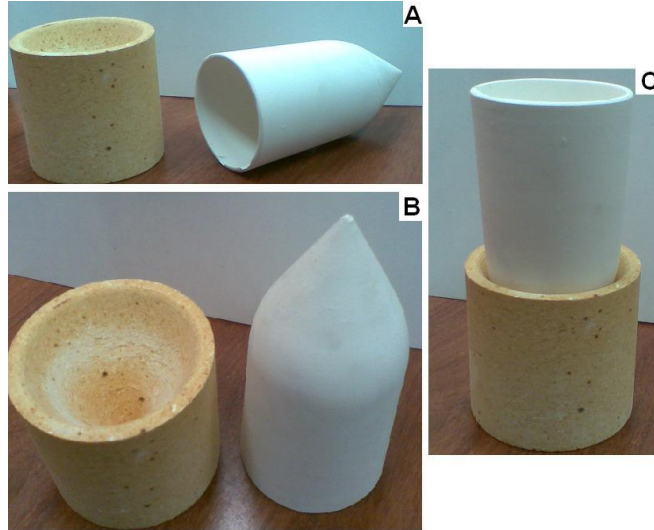
Katalitik konvertör tozunda bulunan kordiyerit ($Al_4Mg_2Si_5O_{18}$), silisyum karbür (SiC), zirkonyum seryum oksit ($ZrCeO_4$) bileşikleri katalitik konvertör tozunun ana faz yapısını oluşturmaktadır. Yapıda bulunan kordiyerit ve zirkonyum seryum oksit bileşikleri benzinli ve dizel motorlu araçların seramik katalitik konvertörlerde bulunurken silisyum karbür ise genellikle dizel motorlu araçlarının yanma odalarının çıkışında bulunan dizel partikül tutucu filtrelerde bulunmaktadır.

Gerekli fırın işlemleri laboratuvar ölçekli Ruhstrat düşey fırını ve Protherm kamara tipi fırınında gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.3).



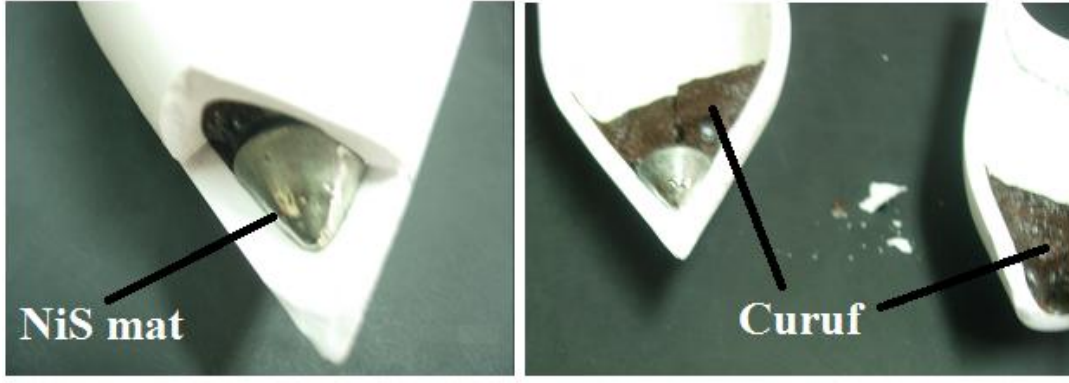
Şekil 6.3 : Elektrik dirençli dikey tüp fırının şematik görüntüsü.

NiS-AA deneyleri özel olarak tasarlanarak yaptırılan ve en az % 65 alümina (Al_2O_3) içeren seramik potalarda gerçekleştirilmiştir (Şekil 6.4). Deneylerin gerçekleştirildiği potaların altı sivri olarak tasarlanmıştır. Böylece deney sırasında oluşan NiS düğme cüruftan daha kolay ayrılabilir. Deneyler sırasında oluşabilecek pozitif ve/veya negatif sapma en az indirmek için potalar sadece bir kez kullanılmıştır.



Şekil 6.4 : NiS-AA deney potası ve pota altlığı.

NiS-AA deneylerinin gerçekleştirilmesinden sonra elde edilen potalar laboratuarda çekiçle kırılarak NiS düğmesi cüruftan kolaylıkla ayrılmaktadır (Şekil 6.5).



Şekil 6.5 : NiS-AA deneyleri sonrası potaların görünümü.

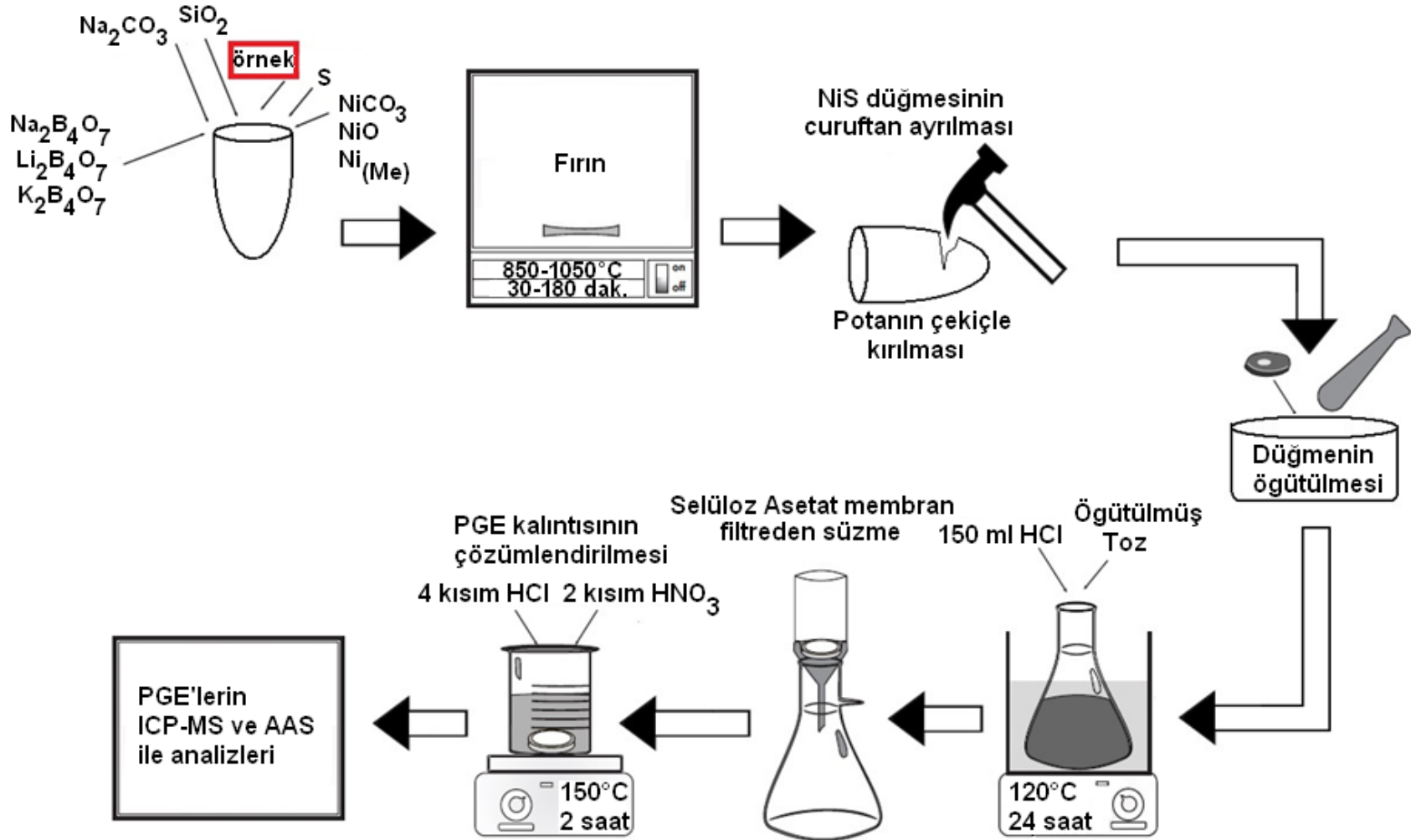
Adsorpsiyon çalışmaları sırasında IKA marka tablalı ısıtıcılar ve çeşitli laboratuvar araç ve gereçleri kullanılmıştır. Adsorpsiyon çalışmalarında yukarıda bahsedilen cihazlara ek olarak sorbenti karakterize etmek amacıyla Perkin Elmer, Spectrum 100 model Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi (Fourier Transform Infrared spectroscopy, FTIR) cihazı kullanılmıştır.

Deneyler sırasında kullanılan katalitik konvertör tozun kimyasal bileşimini belirlemek için Türk standartları enstitüsü ve ulusal Amerikan standart enstitüsü (TS-ISO 14869-2, ANSI B74.15-1992) metotları kullanılmıştır. Üç tekrarlı olarak gerçekleştirilen analiz için yaklaşık 0,25 gr numune 3-4 gr sodyum peroksit ile ortalama 600°C’de zirkon krozede eritiş yapılmıştır. Eritiş işleminden sonra kroze içerisindeki katı sıcak su ile çözülüp kral suyu ile asitlendirilmiştir (soy metalleri çözmek için). Elde edilen çözelti belirli bir hacme stoklanıp AAS ve ICP-MS cihazları ile element analizleri gerçekleştirilmiştir. Analizler sırasında kullanılan spektroskopik cihazların parametreleri çizelge 6.2’de verilmiştir.

Çizelge 6.2 : ICP-MS ve AAS cihazının çalışma parametreleri.

ICP-MS		AAS	
Parametreler	Değerler	Parametreler	Değerler
Cihaz Dedektörü	Simültane	Cihaz Dedektörü	Çift hüzmeli-optik
Soğutma gaz akışı	13,0 L/min	Dedektör tipi	Katı-hal
Plazma gaz akışı	18,0 L/min	Hava gaz akışı	17,0 L/min
Yardımcı gaz akışı	0,7 L/min	Asetilen gaz akışı	1,5 L/min
Sisleştirici	0,9 L/min	Alev tipi	Hava-Asetilen
RF jeneratörü	1400 kW	Tipi	AA
Örnek derinliği	150 mm	Alev Başlığı	10 cm
Analiz modu	Peak jumping	Kalibrasyon tipi	Lineer
Bekleme süresi	10000 ms	Okuma süresi (saniye)	5,0
Kütle başına kanal sayısı	1	Dalgaboyu (Pt,Pd,Rh)	265,9, 244,8, 343,5 nm
Yayıcı	100	Lamba tipi	Oyuk katot-HCL
Sisleştirici tipi	Konsantrik 0,4 L/min	Sisleştirici tipi	Paslanmaz çelik
Tekrar sayısı	3	Tekrar sayısı	3

ICP-MS okumaları sırasında ortamda oluşabilecek girişimleri belirlemek amacıyla iç standart olarak indiyum ve talyum standart çözeltileri kullanılmıştır. Bu standartlar kalibrasyon ve örnek çözeltilerine eklenmiştir. Tez çalışmalarında TKA SmartPure2 ultra saf su cihazı kullanılmıştır (0,055 $\mu\text{s/cm}$). NiS-AA deneylerinin akış diyagramı şekil 6.6'da şematize edilmiştir.



Şekil 6.6 : NiS-AA deneylerin akış diyagramı.

6.3 NiS-AA Deneylerinin Yapılışı

Çeşitli otomobil katalitik konvertörlerinin karışımından elde edilen ve içerisinde önemli miktarda Pt, Pd ve Rh elementlerini içeren örneğin kullanıldığı bu çalışmada; PGE'lerin geri kazanımına etki eden parametreler detaylı bir şekilde incelenmiş, optimize edilen parametrelerin doğruluğu SRM numunesi ile karşılaştırılmıştır.

Uygun tane boyutuna öğütülüp, homojenleştirilen katalitik konvertör toz karışımı farklı oranlarda cüruflaştırıcı ilavelerinde farklı reaksiyon sıcaklık ve sürelerinde ergitilerek PGE'lerin etkileri incelenmiştir. NiS-AA deneylerinde örnek belirlenen cüruflaştırıcı ve maddeler ile (sodyum tetraborat, potasyum tetraborat, lityum tetraborat, sodyum karbonat, nikel oksit, nikel karbonat, metalik nikel, elementel kükürt, yemeklik un ve odun talaşı) homojen bir şekilde karışması sağlandıktan sonra deneylerin gerçekleştirileceği seramik potaya konulmuştur. Toz karışımın üzeri odun talaşı ile kapatılarak reaksiyonun başlangıcı sırasında pota üzerindeki oksijen ile kükürtün reaksiyona girmesi engellenmiştir. Bilindiği üzere ortamdaki oksijeni tüketmenin en ucuz ve kolay yolu bir karbon kaynağı ile tam yanmanın sağlanmasıdır. Bu tez çalışmasında gerçekleştirilen tüm NiS-AA deneylerinde pota üzerindeki oksijen basıncı odun talaşının yakılması ile minimize edilmiştir. Daha önceden ısıtılmış fırın (850-1050°C) içerisine ilave edilen nikel oksit (NiO) veya nikel karbonatın (NiCO₃) parçalanmasıyla (6.1) oluşan NiO un mevcut karbon kaynağı ile redüksiyonu sonucunda nikel (Ni) dönüşmektedir (6.2). Bu dönüşüm sonucu oluşan Ni elementel kükürt ile reaksiyon vererek nikel sülfür düğmesini oluşturmaktadır (6.3).



Oluşan bu NiS matı bünyesinde değerli metalleri de toplayarak, cürufun içerisinden yoğunluk farkından dolayı süzülerek potanın dibinde toplanmaktadır. Reaksiyon süresince fırın sıcaklığı sabit tutulmakta ve reaksiyon süresi dolduğunda pota fırın içerisinden çıkartılarak dik bir şekilde oda sıcaklığına kadar soğutulmaktadır. Soğumuş pota bir çekiç yardımıyla kırılarak NiS düğmesi cüruftan ayrılmaktadır.

Düğme tartılarak ağırlığı kaydedilip (ortalama 6-7 gr) halkalı değirmende öğütülerek toz haline getirilmiştir (yaklaşık 100 µm). Toz halindeki NiS düğmesinin yaklaşık iki gramı 400 mL Pyrex beherin içerisine tartılarak yaklaşık 120°C de 150 mL hidroklorik asit içerisinde (HCl, % 37) çözümlendirilmiştir. Tüm çözümlendirme deneyleri yıkamalı çeker ocaklarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sırasında oluşan hidrojen sülfür (H₂S) gazı sodyum hidroksit çözeltisinden geçirilip nötralize edildikten sonra atmosfere salınımı sağlanmıştır. Çözünmenin tam olarak bitmesi için çözünme işlemine bir gece boyunca devam edilmiştir. Çözünme işleminin bitmesinden sonra (gaz kabarcıklarının çıkışının bitmesiyle) oda sıcaklığına soğutulan çözelti içerisinde nanogram mertebelerinde çözünmüş olarak bulunabilecek değerli metallerin geri kazanılabilmesi ve metodun güvenilirliğini arttırmak için Tellür klorür-Kalay-II-klorür çöktürme yöntemi kullanılmıştır [32]. Gerçekleştirilen tüm deneylerde standart olarak kullanılan bu yöntemde NiS düğmesi tozunun HCl'de çözünme işleminin bitmesinden sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan çözelti üzerine 1000 mg/L TeCl₄ çözeltisinden 5 mL ilave edildikten sonra çözelti karıştırılır ve üzerine taze hazırlanmış % 10'luk SnCl₂ çözeltisinden 10 ml eklenip çözelti hafifçe karıştırıldıktan sonra 85°C'de yaklaşık 60 dakika süreyle ısıtılmış ve oluşan siyah çökeleklerin koagülant şeklinde çökmesi sağlanmıştır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan çözelti sellüloz asetat esaslı 0,45 µm por gözenekli membran filtreden vakum sistemiyle süzölmüştür. Süzöntü içerisinde bulunan değerli metaller dikkatlice % 10'luk HCl ile yıkanmış daha sonra membran filte 100 mL behere alınarak üç kısım HCl ve bir kısım HNO₃ içeren kral suyu eklenmiştir. Çözelti yaklaşık 150°C'de 30 dakika kaynatılarak tamamen çözünme sağlanmıştır. Çözünme işleminden sonra berrak olarak elde edilen çözelti 50 ml'lik balon jøjeye aktarılarak ve oda sıcaklığına soğutulduktan sonra saf su ile tamamlanmıştır. Tüm PGE okumaları ICP-MS cihazında gerçekleştirilmiştir.

Deneyler sırasında elde edilen verilerin matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan PGE geri kazanım yüzdesi aşağıda verilen denklemle hesaplanmıştır (6.4):

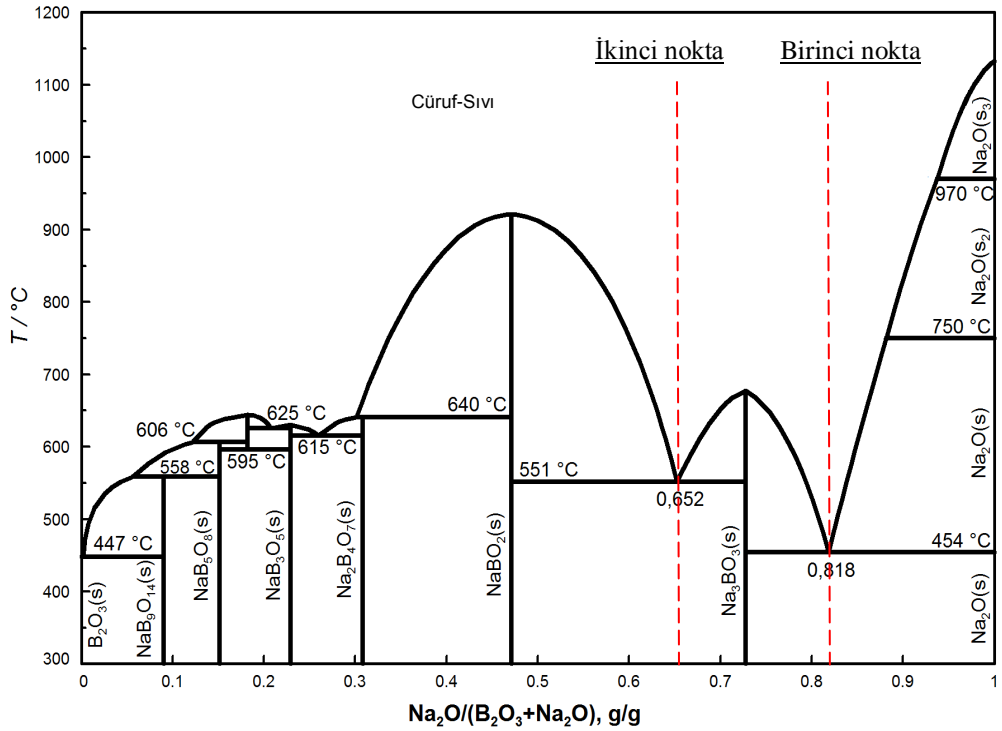
$$\text{PGE geri kazanım, \%} = (\text{A.S-PGE miktarı}/\text{B-PGE miktarı}) * 100 \quad (6.4)$$

Burada, A.S-PGE (Analiz sonucu PGE) ve B-PGE (Başlangıç PGE) miktarlarını (mg/kg) cinsinden ifade etmektedir.

Deneylerin sonuçlarının tekrarlanabilirliğinin ve sonuçların doğruluğunu tespiti amacıyla tüm deneyler iki tekrarlı gerçekleştirilmiştir. Ayrıca öğütülmüş NiS matı üçe bölünüp herbir yeni numune çözümlendirme işlemine tabi tutulup sonuçların ortalaması alınmıştır.

6.3.1 Uygun cüruflaştırıcının oranını faz diyagramından belirlenmesi

NiS-AA deneylerinde kullanılan elementel kükürdün 115°C’de ergime ve 450°C’de kaynama sıcaklığına sahip olmasından dolayı gerçekleştirilecek olan NiS-AA deney reaksiyonlarının mümkün en düşük sıcaklıklarda yürütülmesi çok büyük önem arz etmektedir. Eğer deneylerde cüruflaştırıcıların yüksek ergime sıcaklıklarında ergimesi durumunda ortamda bulunan kükürt buharlaşarak ciddi kayıplara sebebiyet verebilmektedir [34, 70]. Bu sebeplerden ötürü deneylere başlamadan önce kullanılacak cüruflaştırıcılarının olabildiğince en düşük sıcaklıkta ergiyen bileşimde olması ve kükürt kayıpların önüne geçilerek NiS düğmesinin en yüksek miktarda üretilmesi amaçlanmıştır.



Şekil 6.7 : İkili faz diyagramının sıcaklığa bağlı değişimi.

NiS-AA deneylerine başlamadan önce ana cüruflaştırıcı olarak kullanılacak B₂O₃ (Na₂B₄O₇) ve Na₂O (Na₂CO₃) miktarlarının oranına bağlı olarak cürufun ergime

sıcaklık değişimi FactSage 6.3 simülasyon programında olan faz diyagramı ile belirlenmiştir. Yapılan hesaplamalarda oluşabilecek faz yapıları ve bu yapıların ergime sıcaklıkları hakkında bilgiler edinilmiştir. Şekil 6.7’de verilen simülasyon çalışmasında gösterilen en düşük cüruf ergime sıcaklıklarının bulunduğu birinci (0,818 (454°C)) ve ikinci noktalarda (0,652 (551°C)) gerçekleştirilen ön deneylerde birinci noktada NiS matı elde istenilen miktarda elde edilememiş ve cüruf içerisinde kaldığı tespit edilmiştir. İkinci noktada NiS matı cüruf içerisinde kolaylıkla ayrılmış ve mat verimleri literatürde verileri ile örtüştüğü belirlenmiştir. NiS-AA deneyleri $\text{Na}_2\text{O}/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{Na}_2\text{O})$: 0,652 g/g karışımında gerçekleştirilmiştir. Matematiksel eşitlikler yardımıyla bu oranın yaklaşık olarak 0,53 (g/g) boraks/soda karışımına tekabül ettiği hesaplanmıştır.

6.3.2 Çeşitli boraks tiplerinin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri

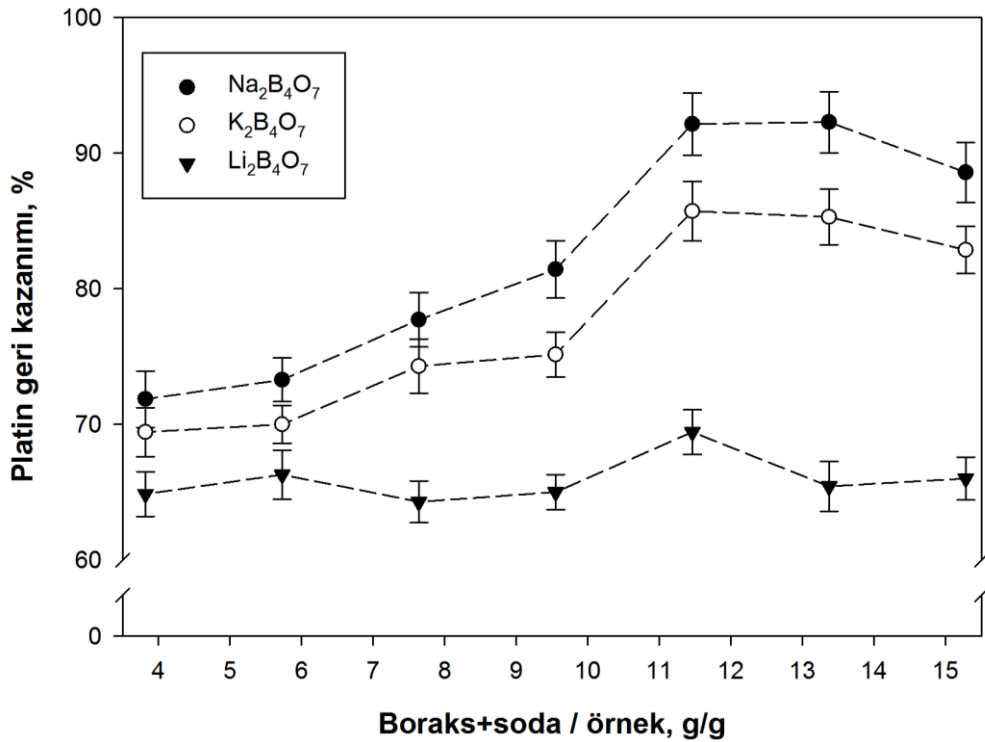
Deneyleri gerçekleştirmeden önce uygun cüruflaştırıcı miktarının seçimi bir önceki deneysel kısımda anlatılmıştır. Bu hesaplamalar doğrultusunda yapılan çalışmalarda çeşitli boraks tiplerinin ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$; $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ve $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) etkileri araştırılmıştır. Deneyler sırasında örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametrelerin ağırlıkları sabit tutulmuştur. Gerçekleştirilen deneyler sonucu NiS düğmesinde toplanan Pt, Pd ve Rh konsantrasyonları çizelge 6.3’de verilmiştir.

Çizelge 6.3 : NiS düğmesinde toplanan PGE’lerin konsantrasyonları.

Başlangıç konsantrasyonları (mg/kg)	Deneş şartları	Değişen parametreler	Pt (mg/kg)			Pd (mg/kg)			Rh (mg/kg)		
			$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
			örnek, g/g								
700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh Ağırlıkça 0,53 $\text{X}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Na}_2\text{CO}_3$, X: Na, K, Li, 6,36 g NiO, 5 g S, 5 g örnek, 950°C, 60 dak.	Boraks+soda / örnek, g/g	3,8	503	486	454	1520	1320	1381	72	78	43
		5,7	513	490	464	1605	1399	1473	78	89	45
		7,6	544	520	450	1619	1492	1488	87	92	47
		9,6	570	526	455	1633	1544	1545	93	96	52
		11,5	645	600	486	1717	1564	1587	109	102	68
		13,4	646	597	458	1654	1569	1566	107	99	69
		15,3	620	580	462	1633	1470	1530	106	99	58

Çizelgede verilen değerler denklem (6.4)'de verilen matematiksel eşitlik yardımıyla yüzde geri kazanım verimleri olarak hesaplanmıştır.

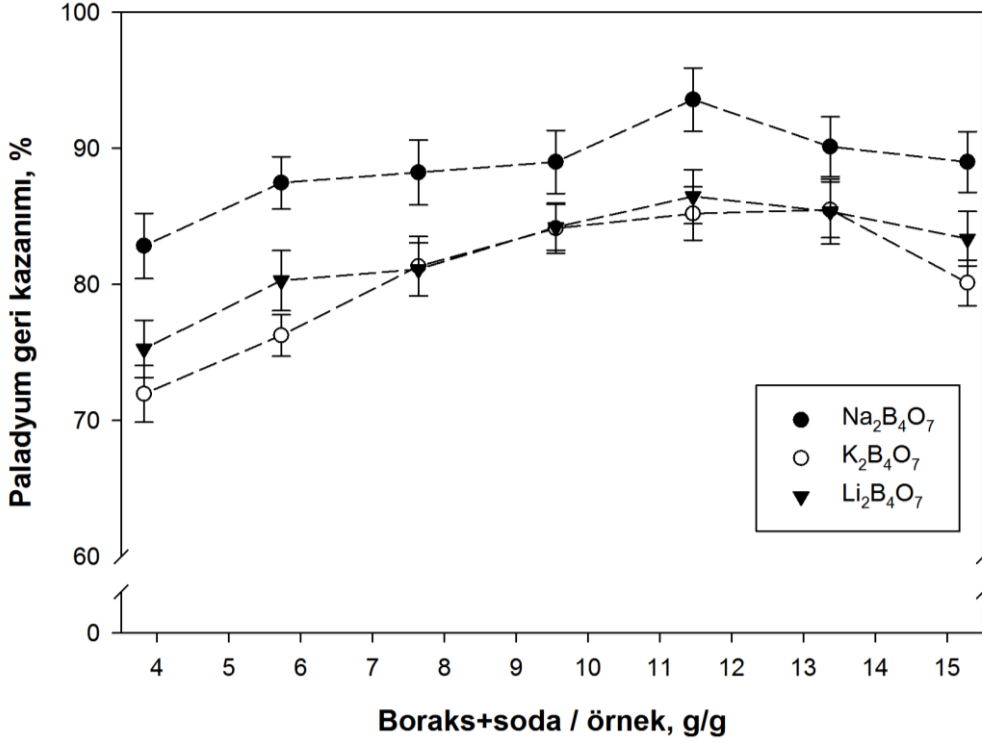
Şekil 6.8'de çeşitli boraks tiplerinin platin geri kazanım verimi üzerine etkileri verilmiştir. Cürufleştirici olarak sodyum ve potasyum tetraboratın lityum tetraborata göre daha etkin olduğu fakat sodyum tetraboratında potasyum tetraborattan daha iyi olduğu bulunmuştur. Lityum tetraboratın çok iyi bir çözümlendirici olduğu ve özellikle boraks cam tabletlerin üretiminde kullanıldığı göz önüne alındığında elde edilen sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu bulunmuştur [76]. Genel olarak cürufleştirici miktarının artışı örnek daha iyi çözümlenmekte ve ortamda serbest kalan PGE'ler NiS matı tarafından tutulmaktadır. Cürufleştirici miktarının ağırlıkça 11,5 katından daha fazla kullanımında geri kazanım verimleri düşmektedir. Bu düşüşün en büyük sebebi artan cüruf miktarı ile oluşan NiS düğmeciklerinin bir araya gelmesini engelleyerek PGE'lerde kayıplara sebep olmaktadır. Bu bilgi literatür ile örtüşmektedir.



Şekil 6.8 : Çeşitli boraks tiplerinin Pt geri kazanımına etkisi.

(Ağırlıkça 0,53 X₂B₄O₇:Na₂CO₃, 6,36 g NiO, 5 g S, 5 g örnek, 950°C, 60 dak. X:Na, K, Li)

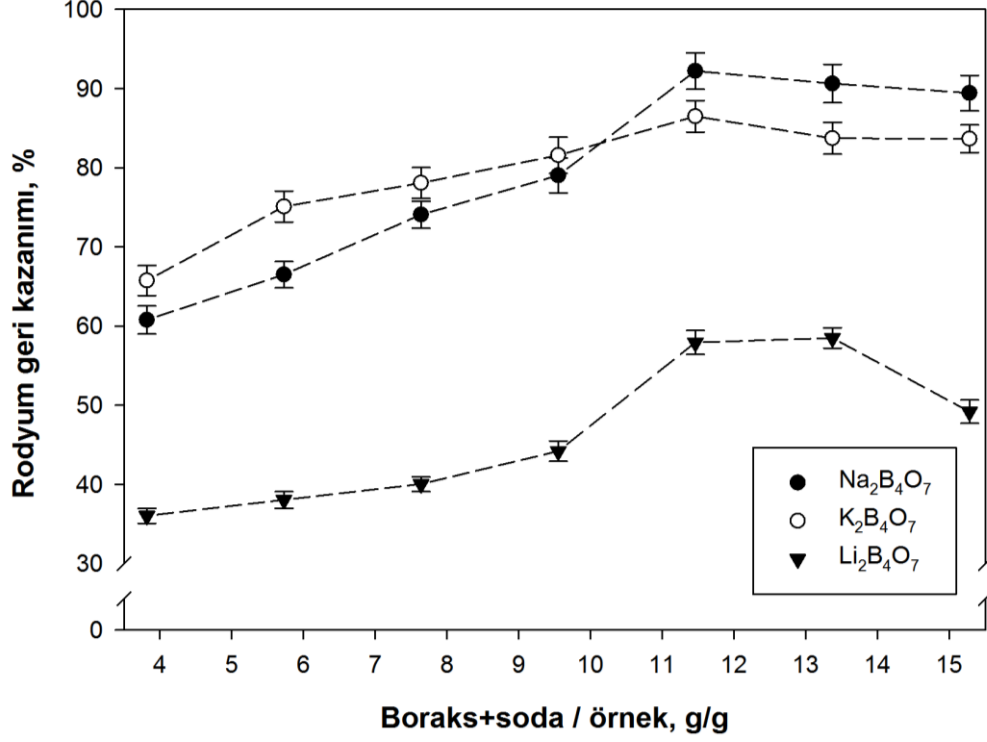
Şekil 6.9’da çeşitli boraks tiplerinin paladyum geri kazanım verimi üzerine etkileri verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Pd geri kazanım verimlerinde potasyum ve lityum tetraboratın benzer yüzdelere sahip olduğu tespit edilmiştir. Cürufleştirici olarak sodyum tetraborat ile daha yüksek geri kazanım verimleri elde edilmiştir.



Şekil 6.9 : Çeşitli boraks tiplerinin Pd geri kazanımına etkisi.

(Ağırlıkça 0,53 X₂B₄O₇:Na₂CO₃, 6,36 g NiO, 5 g S, 5 g örnek, 950°C, 60 dak., X:Na, K, Li)

Şekil 6.10’da çeşitli boraks tiplerinin rodyum geri kazanım verimi üzerine etkileri verilmiştir. Elde edilen sonuçlar Pt geri kazanım ile benzer özellik göstermekle birlikte sodyum tetraborat yerine potasyum tetraboratta tercih edilebileceğini bulunmuştur. Rh genel olarak PGE’ler arasında geri kazanımı en zor olan metallere dendir. Genel olarak kimyasal davranışları Pt ve Pd’e göre biraz farklılık göstermektedir.



Şekil 6.10 : Çeşitli boraks tiplerinin Rh geri kazanımına etkisi.

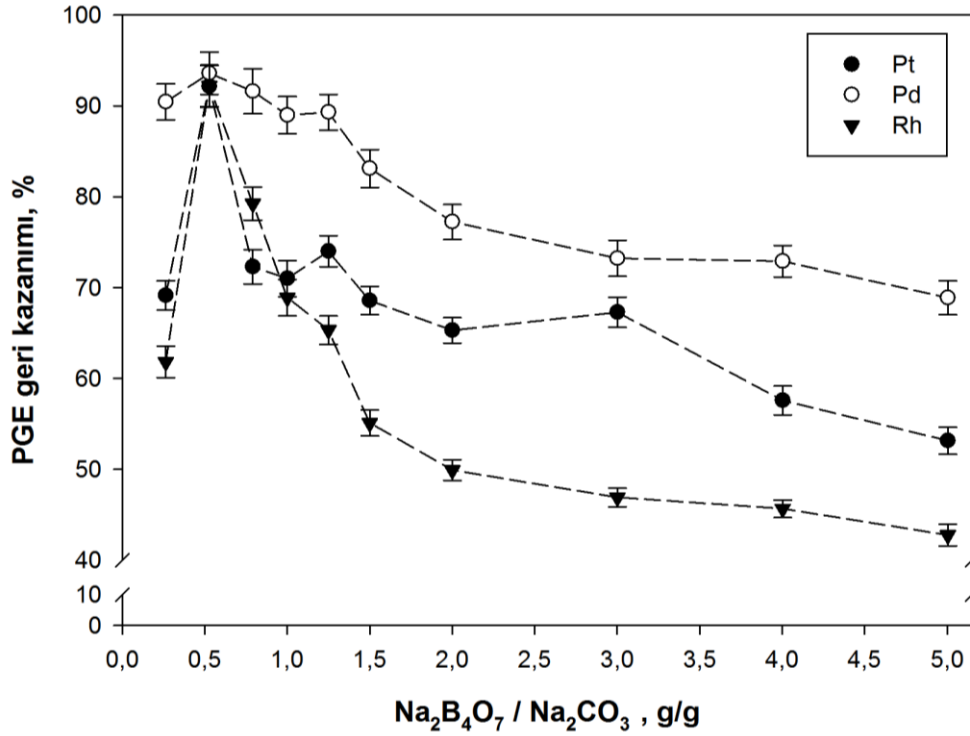
(Ağırlıkça 0,53 X₂B₄O₇:Na₂CO₃, 6,36 g NiO, 5 g S, 5 g örnek, 950°C, 60 dak., X:Na, K, Li)

Yukarıdaki şekillerde belirtildiği üzere PGE'ler için en yüksek geri kazanım verimlerinin sodyum tetraboratın cüruflaştırıcı olarak kullanıldığı deneylerde elde edilmiştir. En düşük geri kazanım veriminin lityum tetraborat cüruflaştırıcısında elde edilmesinin sebebi PGE'lerin çok az da olsa lityum tetraboratların içerisinde çözünürlüğünün olmasıdır [76]. En yüksek geri kazanım veriminin elde edildiği 11,5 boraks+soda/örnek, g/g oranı bundan sonra gerçekleştirilen tüm deneylerde kullanılmıştır.

6.3.3 Boraks/Soda oranının PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri

Bu çalışmada ağırlıkça boraks/soda oranının PGE geri kazanım verimi üzerine etkileri incelenmiştir. Deneyler sırasında örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametrelerin ağırlıkları sabit tutulmuştur. PGE geri kazanım verimlerinin verildiği grafikten görüleceği (Şekil 6.11) üzere ağırlıkça boraks/soda miktarının artışı ile geri kazanım verimleri azalmaktadır. Aslında bu azalış beklenen bir durumdur. Katalitik konvertör bünyesinde bulunan yüksek silisyum dioksit (asidik oksit) artan boraks/soda miktarı ile cürufun asitliğini arttırmış ve oluşan NiS mat damlacıklarının cüruf içerisinde süzülerek pota tabanında bir araya gelmesini

engellemiştir [34]. Böylece bünyesinde PGE barındıran NiS düğmeler cüruf içerisinde hapsolarak geri kazanım yolunda kayıplara sebebiyet vermektedir. Ayrıca cürufun asitlik değerinin yükselmesinden dolayı cüruf istenilenden daha yüksek sıcaklık değerlerinde ergimekte [27, 28] ve bunun sonucu olarakta elementel kükürdün havanın oksijeni tarafından yükseltgenerek SO₂ gazı olarak kaybolmasına sebep olmaktadır.



Şekil 6.11 : Boraks/Soda oranının PGE geri kazanımına etkisi.

(6,36 g NiO, 5 g S, 950°C, 60 dak.)

Bu çalışmada elde edilen sonuçların tam tersi ise Renyum (Re) geri kazanımı için Sun ve arkadaşları tarafından bulunmuştur [77]. Yapılan bu çalışmada boraks/soda oranının artışı ile Re geri kazanım verimi artmaktadır. Literatürde verilen bu sonuca göre her element için geri kazanım şartların değiştiği anlaşılmaktadır. Ağırlıkça boraks/soda oranın 0,53 g/g olduğu durumda Pt, Pd ve Rh geri kazanım verimleri sırasıyla % 92,1 , % 93,6 ve % 92,2 olarak tespit edilmiştir.

Çizelge 6.4'den görüleceği üzere cürufun asidik karakterinin artması sonucu NiS düğme içerisindeki nikel içeriği azalmaktadır [31]. Ayrıca elde edilen düğme ağırlığındaki azalışın en büyük sebebi artan viskozite ve cürufun ergime sıcaklığıdır. Cürufun asitlik derecesinin artışı kükürdün NiS düğme içerisine daha fazla geçmesine sebep olmaktadır. Böylece NiS düğme içerisindeki kükürt oranı

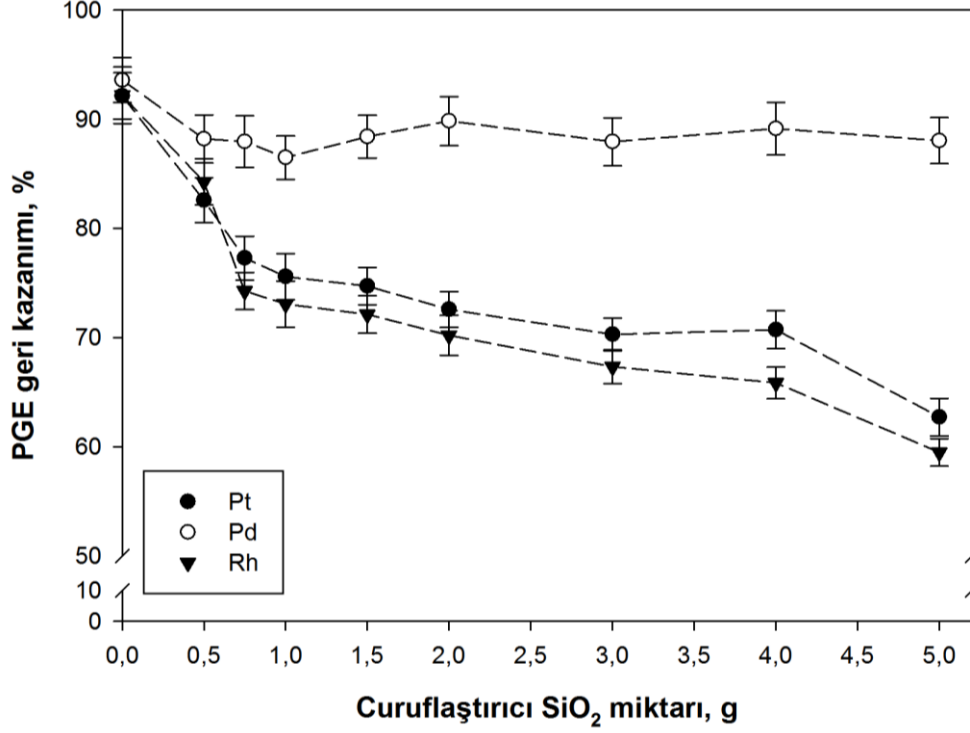
artmaktadır. Bu artış sonucu elde edilen düğmelerin daha kırılğan ve cüruf içerisinde dağınık şekilde kaldığı gözlemlenmektedir. Ayrıca NiS düğmesi içerisinde artan kükürt miktarı hidroklorik asitte çözünmeyi de güçleştirmektedir (literatürde Ni₂S₃ yapısının asitte güç çözüldüğü belirtilmiştir) ve azalan yoğunluktan dolayı NiS damlacıklarının cüruf içerisinden süzülerek potanın dibinde toplanmasını zorlaştırılmaktadır [31]. Bu durum reaksiyon sırasında oluşan NiS düğmenin cüruf içerisinde dağınık olarak kalmasına ve PGE'lerin efektif olarak toplanmasını engellemektedir.

Çizelge 6.4 : Değişen boraks/soda oranına karşın NiS düğme içeriği ve cürufun asitlik değeri.

Deney No.	Boraks / Soda (g/g)	Teorik Düğme ağırlığı (g)	Elde edilen düğme (g)	%Ni içeriği	%S içeriği	Pt (mg/kg)	Pd (mg/kg)	Rh (mg/kg)	Cürufun asitlik değeri (n)
43	0,26	10,0	6,7	76,5	23,5	484	1659	73	0,88
45	0,40	10,0	7,3	74,1	25,8	645	1717	109	0,91
47	0,53	10,0	7,5	73,9	26,1	506	1681	94	1,15
49	0,66	10,0	7,1	73,5	26,5	497	1633	81	1,46
51	0,79	10,0	7,1	73,2	26,7	518	1638	77	1,73
53	1,00	10,0	6,9	73,1	26,9	480	1525	65	1,94
55	1,25	10,0	7,1	72,1	27,9	457	1417	59	2,34
57	1,50	10,0	6,8	71,9	28,1	471	1344	55	2,66
59	2,00	10,0	7,0	71,2	28,8	403	1338	54	2,94
61	3,00	10,0	7,0	70,8	29,1	372	1264	50	3,34
43	3,50	10,0	5,9	70,1	29,9	484	1659	73	3,72
45	4,00	10,0	5,9	69,9	30,1	645	1717	109	4,30
47	5,00	10,0	5,9	69,6	30,3	506	1681	94	4,57

6.3.4 Silisyum dioksitin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri

Bu çalışmada cüruflaştırıcı olarak silisyum dioksitin PGE geri kazanım verimine olan etkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametrelerin ağırlıkları sabit tutulmuş cüruflaştırıcı içerisine çeşitli miktarlarda silisyum dioksit (0-5,0 g) eklenmiştir (Şekil 6.12).



Şekil 6.12 : Silisyum dioksitin PGE geri kazanımına etkisi.

(6,36 g NiO, 5 g S, 950°C, 60 dak.)

Deneyler sonucunda cüruflaştırıcı içerisinde silisyum dioksit miktarının artışı ile Pt ve Rh geri kazanım verimleri düşmekte iken Pd geri kazanım verimlerinde önemli bir değişim olmadığı tespit edilmiştir. Bu değişim Çizelge 6.3'deki deneysel çalışmalardan elde edilen bulgular ile birebir örtüşmektedir. Cürufa asidik özellik kazandırarak ergime sıcaklığını yükselten silisyum dioksitin ortamda bulunan elementel kükürdün havadaki oksijenle reaksiyonu sonucu kaybına sebep olmaktadır. Cürufun artan asitliği cürufun daha viskoz bir hal almasına sebep olmaktadır. Böylece reaksiyon sonrası oluşan NiS düğmesinin cüruf tan ayrılması da güçleşmektedir [31]. Deneylerde elde edilen cürufların kimyasal analizleri sonucu belirlenen kimyasal bileşimleri (Ek-Çizelge A.1) verilmiştir. Tablodaki SiO₂, B₂O₃ ve Na₂O yüzdeleri normalize edilerek (%100'e tamamlanarak Ek- Çizelge A.2'de verilmiştir). SiO₂-B₂O₃-Na₂O üçlü faz diyagramı üzerinde belirlenen noktalar kırmızı renkli olarak işaretlenmiştir (Şekil 6.13). İşaretlenen noktaların belirli bir bölge içerisinde toplandığı gözlemlenmiştir. Teorik olarak bu bölgedeki cüruf faz yapısında NaBO₂-Na₄B₂O₅-Na₃BO₃ formunda oluşması beklenmektedir. Deneylerden elde edilen cüruflara ait XRD analiz sonuçlarında (Ek-Şekil 1.A) benzer fazlara rastlanmış ve deney sonuçlarının simülasyon sonuçları ile örtüştüğü tespit edilmiştir.

SiO₂ - B₂O₃ - Na₂O

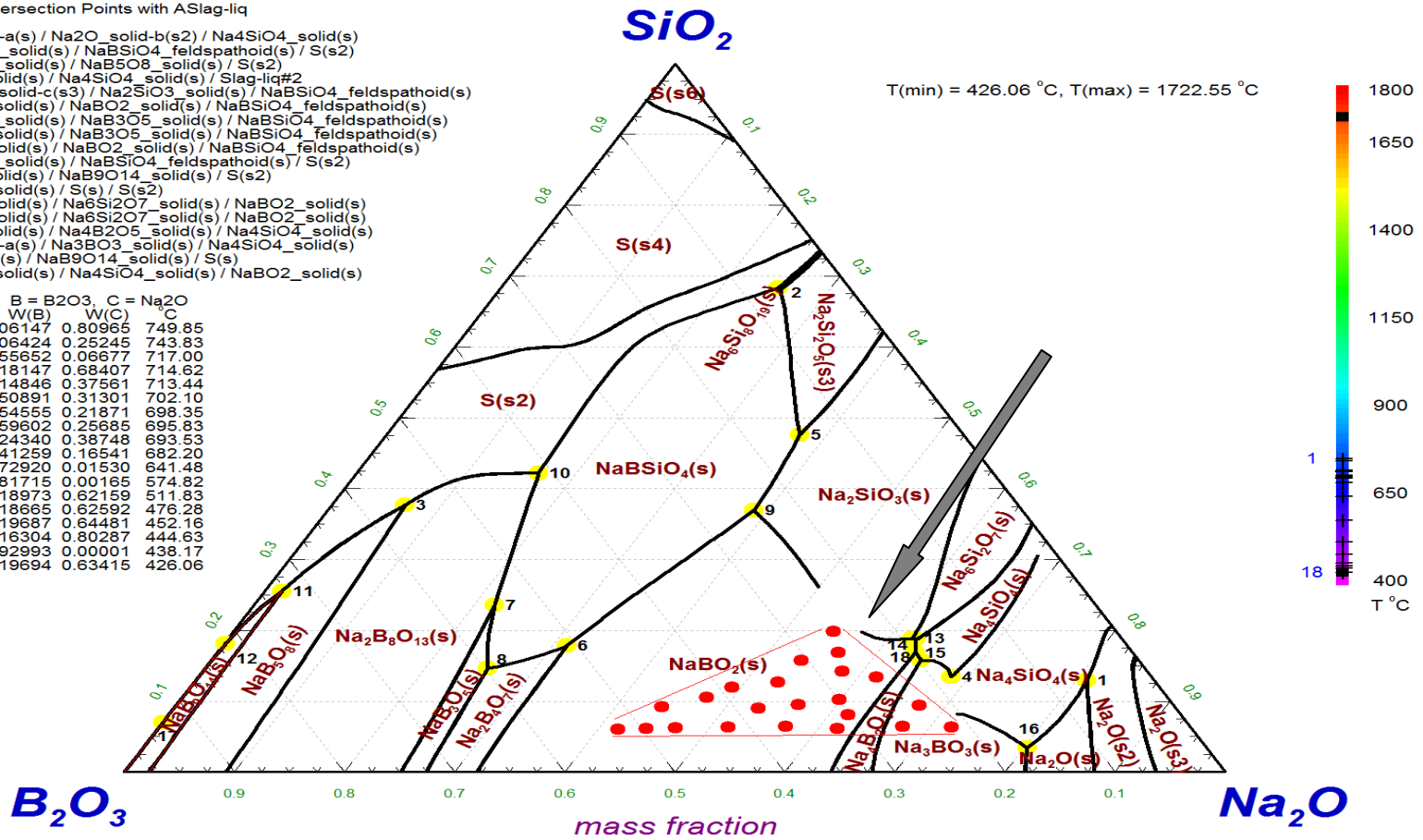


Four-Phase Intersection Points with ASlag-liq

- 1: Na₂O_solid-a(s) / Na₂O_solid-b(s2) / Na₄SiO₄_solid(s)
- 2: Na₆Si₈O₁₉_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s) / S(s2)
- 3: Na₂B₈O₁₃_solid(s) / NaB₅O₈_solid(s) / S(s2)
- 4: Na₃BO₃_solid(s) / Na₄SiO₄_solid(s) / Slag-liq#2
- 5: Na₂SiO₅_solid-c(s3) / Na₂SiO₃_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s)
- 6: Na₂B₄O₇_solid(s) / NaBO₂_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s)
- 7: Na₂B₈O₁₃_solid(s) / NaB₃O₅_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s)
- 8: Na₂B₄O₇_solid(s) / NaB₃O₅_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s)
- 9: Na₂SiO₃_solid(s) / NaBO₂_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s)
- 10: Na₂B₈O₁₃_solid(s) / NaBSiO₄_feldspathoid(s) / S(s2)
- 11: NaB₅O₈_solid(s) / NaB₉O₁₄_solid(s) / S(s2)
- 12: NaB₉O₁₄_solid(s) / S(s) / S(s2)
- 13: Na₂SiO₃_solid(s) / Na₆Si₂O₇_solid(s) / NaBO₂_solid(s)
- 14: Na₄SiO₄_solid(s) / Na₆Si₂O₇_solid(s) / NaBO₂_solid(s)
- 15: Na₃BO₃_solid(s) / Na₄B₂O₅_solid(s) / Na₄SiO₄_solid(s)
- 16: Na₂O_solid-a(s) / Na₃BO₃_solid(s) / Na₄SiO₄_solid(s)
- 17: B₂O₃_solid(s) / NaB₉O₁₄_solid(s) / S(s)
- 18: Na₄B₂O₅_solid(s) / Na₄SiO₄_solid(s) / NaBO₂_solid(s)

A = SiO₂, B = B₂O₃, C = Na₂O

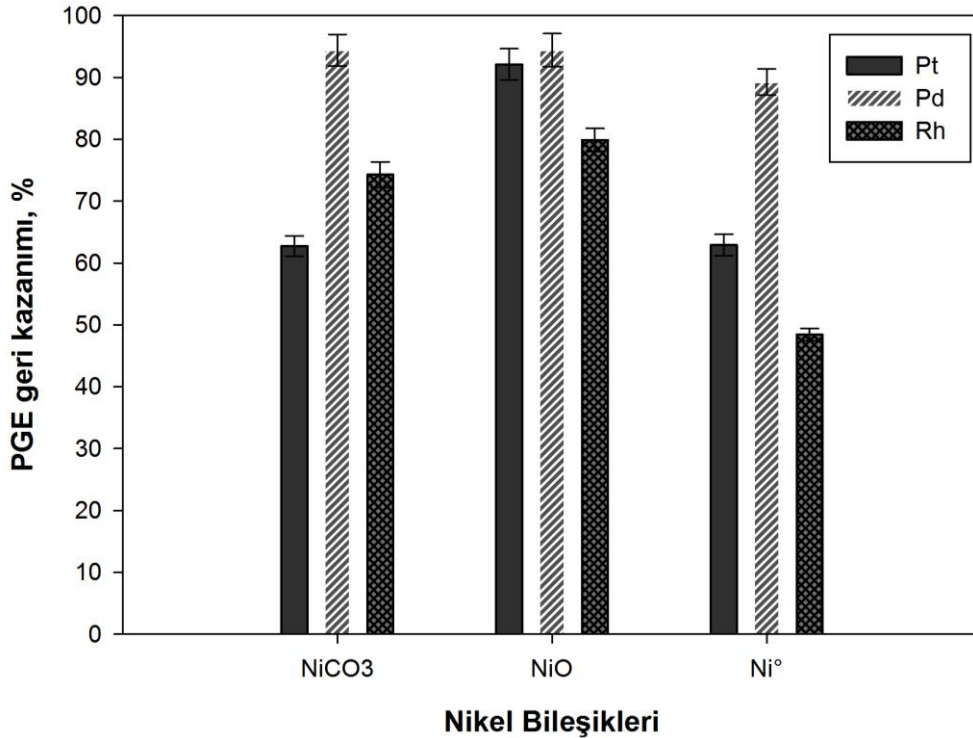
	W(A)	W(B)	W(C)	C
1:	0.12889	0.06147	0.80965	749.85
2:	0.68331	0.06424	0.25245	743.83
3:	0.37672	0.55652	0.06677	717.00
4:	0.13447	0.18147	0.68407	714.62
5:	0.47593	0.14846	0.37561	713.44
6:	0.17808	0.50891	0.31301	702.10
7:	0.23574	0.54555	0.21871	698.35
8:	0.14713	0.59602	0.25685	695.83
9:	0.36911	0.24340	0.38748	693.53
10:	0.42200	0.41259	0.16541	682.20
11:	0.25550	0.72920	0.01530	641.48
12:	0.18120	0.81715	0.00165	574.82
13:	0.18868	0.18973	0.62159	511.83
14:	0.18743	0.18665	0.62592	476.28
15:	0.15832	0.19687	0.64481	452.16
16:	0.03408	0.16304	0.80287	444.63
17:	0.07006	0.92993	0.00001	438.17
18:	0.16892	0.19694	0.63415	426.06



Şekil 6.13 : SiO₂-B₂O₃-Na₂O üçlü faz diyagramı.

6.3.5 Nikel bileşiklerinin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri

Çeşitli nikel kaynakları kullanarak katalitik konvertörlerden PGE'lerin geri kazanım verimleri araştırılmıştır. NiS-AA deneylerinde en çok tercih edilen nikel oksit ve nikel karbonata ek olarak metalik nikel tozu ve nikel sülfür bileşiğinin etkileri irdelenmiştir. Yapılan ön denemelerde nikel sülfür bileşiği ile gerçekleştirilen deneylerde NiS düğmesi elde edilememiştir. Deneylerde örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametrelerin ağırlıkları sabit tutulmuştur. Şekil 6.14'den görüleceği üzere tüm PGE'ler için en yüksek geri kazanım verimi nikel oksit de elde edilmiştir. Fakat özellikle Pd için geri kazanım verimleri nikel oksit ve karbonat için kabul edilebilir seviyelerdedir. Reaksiyon sırasında NiCO_3 'un 600°C nin üzerinde parçalanarak NiO dönüşmesi ve daha sonra ortamdaki karbon kaynağı ile redüklenerek metalik nikel dönüşmesi sırasında ortamda var olan kükürdün oksitlenerek NiS düğmesinin yüksek verimle oluşmasına engel olduğu belirlenmiştir [34].



Şekil 6.14 : Nikel bileşiklerinin PGE geri kazanımına etkisi.

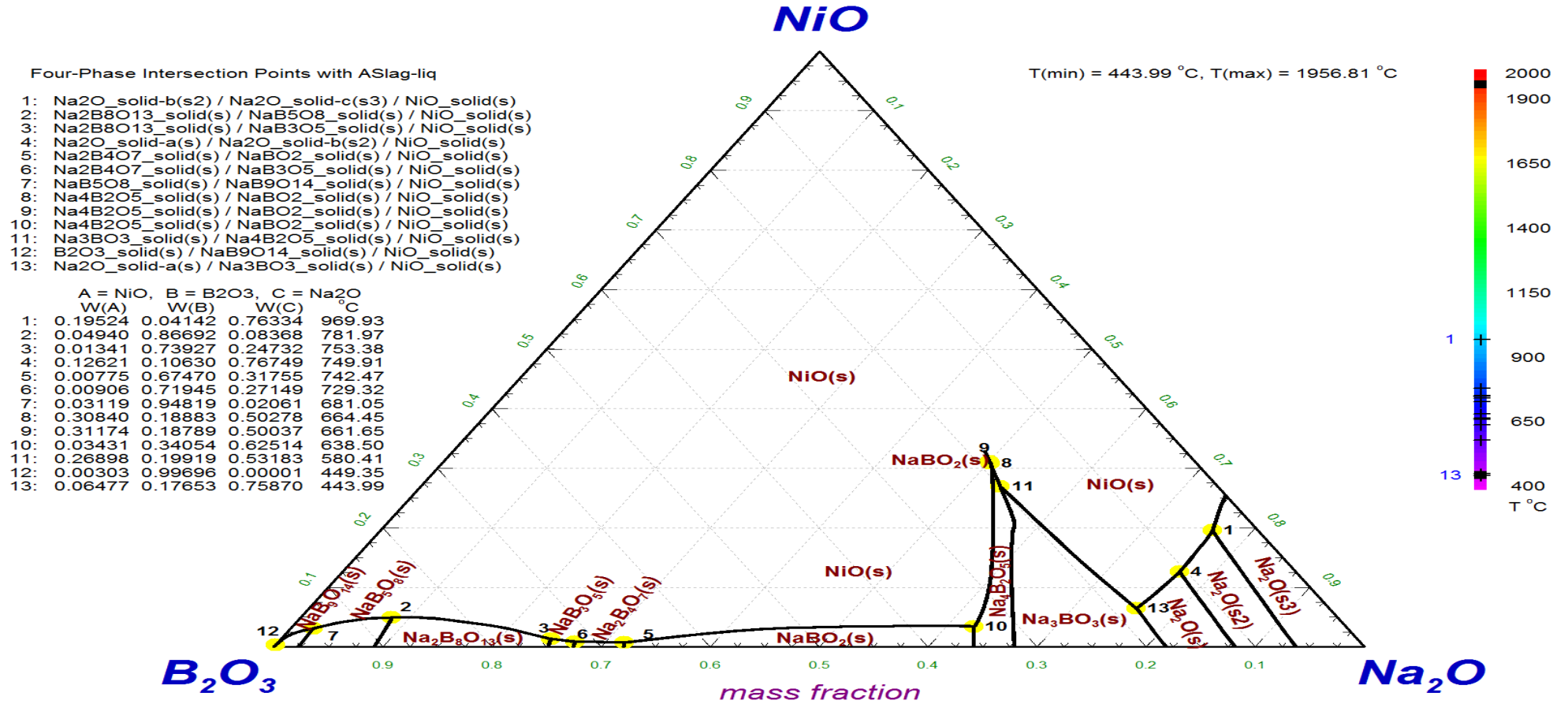
(5 g S, 950°C , 60 dak.)

NiS-AA deneylerinde metalik nikelin yüksek ergime sıcaklığı (1455°C) ve kimyasal dayanımının yüksek olduğundan (elementel kükürt ile zor reaksiyona girmesi) dolayı en düşük PGE geri kazanım verimleri elde edilmiştir [30, 31]. En yüksek geri

kazanım veriminin elde edildiği nikel oksit daha sonraki tüm deneylerde NiS kaynağı olarak kullanılmıştır [67].

PGE'lerin geri kazanımda nikel oksidin en uygun kaynak olduğu tespit edildikten sonra kullanılan cürufleştiricinin içerisinde nikel oksidin çözünürlüğünün olup olmadığını tespit etmek için FactSage simülasyon çalışması gerçekleştirilmiştir (şekil 6.15). NiO-B₂O₃-Na₂O üçlü faz diyagramından görüleceği üzere nikel oksidin B₂O₃-Na₂O karışımı içerisinde hiçbir çözünürlüğü olmadığı anlaşılmaktadır.

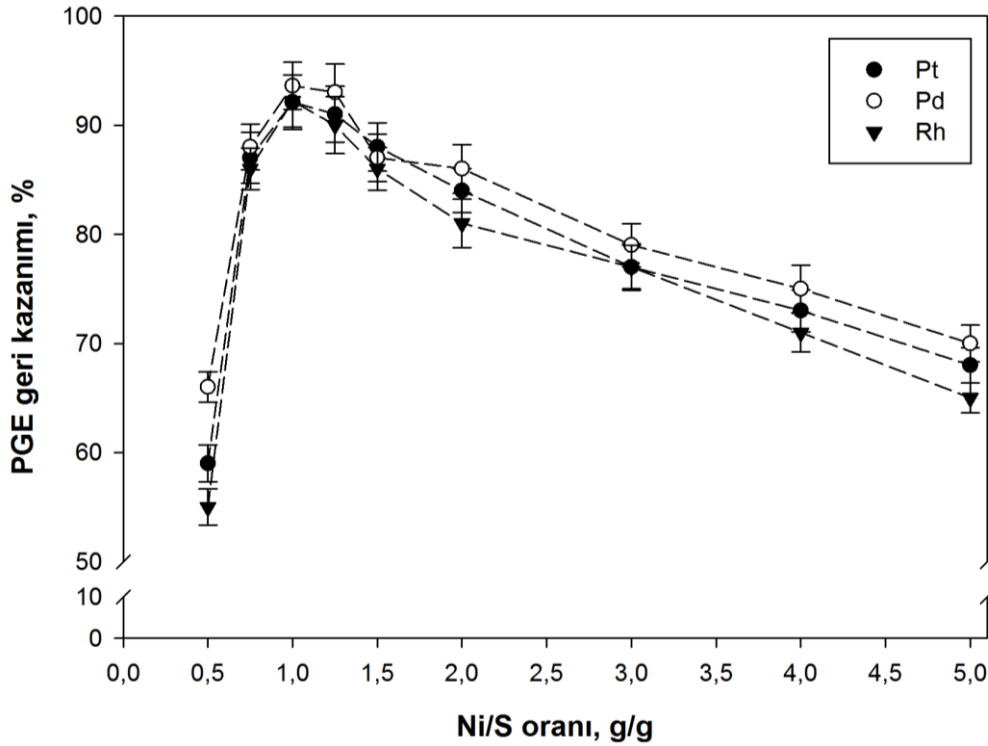
NiO - B₂O₃ - Na₂O



Şekil 6.15 : NiO-B₂O₃-Na₂O üçlü faz diyagramı.

6.3.6 Ni/S oranının PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri

NiS-AA deneylerinde kullanılan nikel ve kükürt miktarı kadar birbirleri arasındaki oran da çok büyük önem arz etmektedir. Çünkü NiS düğmesi içerisindeki kükürt miktarının stokiometrik değer üzerinde kullanılması durumunda NiS düğme kendi kendine ufalanan gevrek bir hal almaktadır [31]. Bu deneysel çalışmada, kükürt miktarı sabit tutularak Ni/S oranının PGE geri kazanımına olan etkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametrelerin ağırlıkları sabit tutulmuştur. Deneylerde Ni/S, g/g oranının 0,5 ile 1,5 olduğu oranlarda arttığı, 1,5 ve üzerinde oranlarda ise azaldığı tespit edilmiştir (Şekil 6.16).



Şekil 6.16 : Ağırlıkça Ni/S oranının PGE geri kazanımına etkisi.
(5 g S, 950°C, 60 dak.)

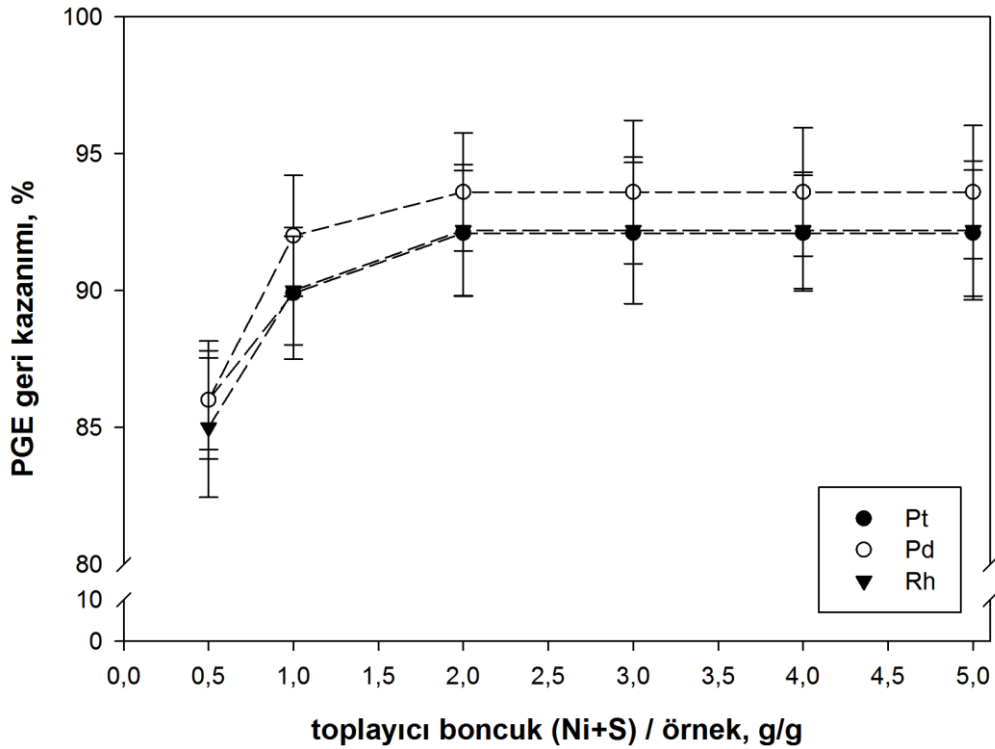
Geri kazanım verimlerinin azalmasındaki en önemli neden NiS düğme içerisindeki kükürt miktarının azalmasıdır. NiS düğme içerisinde kükürt miktarı azaldıkça PGE'lerin NiS düğme içerisinde bulunma miktarları azalmaktadır. Daha yüksek PGE verimleri elde etmek için kükürt miktarının artırılması da cüruftan ayrılmayı güçleştirirken daha kırılkan ve gevrek bir mat oluşumuna sebep vermektedir. Bu sebeple NiS düğme içerisinde kükürt miktarının deneylerde elde edilen kritik Ni/S oranı (1,2) literatürde var olan bilgilerle örtüşmektedir [30, 34]. Literatürde Ni/S

oranının en fazla 1,26 olabileceği tespit edilmiştir [31, 67]. NiS düğme içerisinde kükürt miktarının artışı ile elde edilen gevrek düğme içerisinde asitte çok zor çözünen Ni_xS_y (Ni_2S_3 , Ni_4S_6) yapıları oluşmaktadır [30].

6.3.7 NiS/örnek oranının geri kazanım verimi üzerine etkileri

Yukarıdaki çalışmadan elde edilen en iyi Ni/S oranına (1,2) göre (Ni+S) miktarı ile örnek miktarı arasındaki oranın PGE geri kazanımı verimine olan etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada ağırlıkça (Ni+S)/örnek oranı 0,5 den 5,0 a kadar incelenmiştir. Deneylerde örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametrelerin ağırlıkları sabit tutulmuştur.

(Ni+S)/örnek oranı 0,5 den 2,0 g/g kadar arttırıldığında PGE geri kazanım yaklaşık olarak % 10 kadar artış göstermiştir. Örnek miktarının iki katından daha fazla miktarda (Ni+S) kullanmak PGE geri kazanım veriminde herhangi bir değişikliği sebep olmadığı Şekil 6.17'den anlaşılmaktadır.



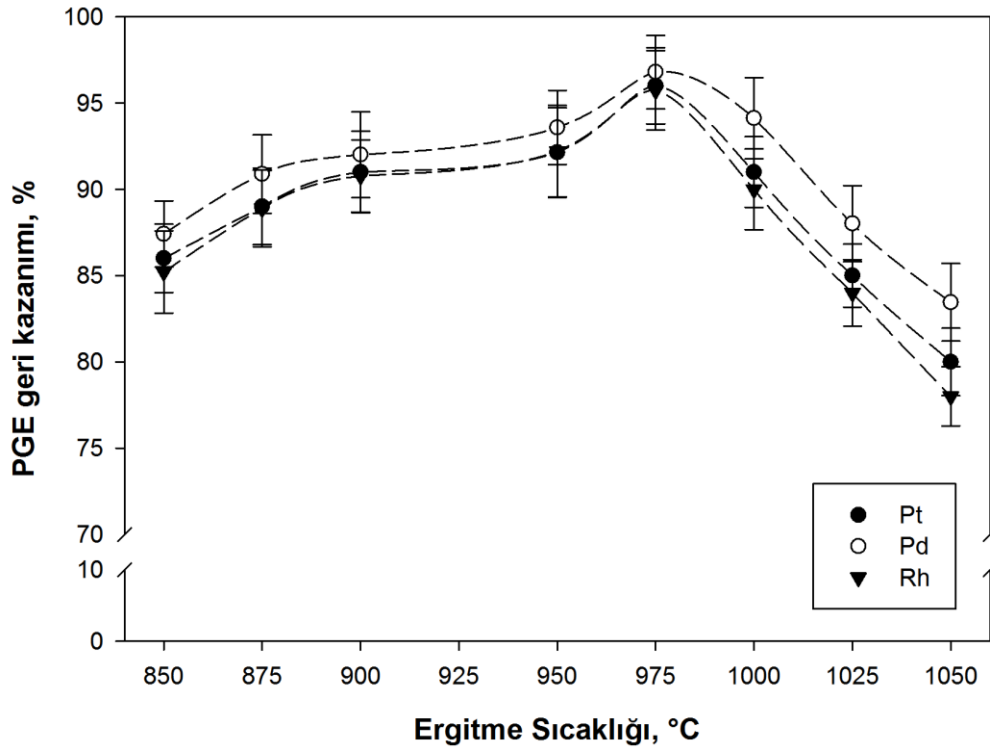
Şekil 6.17 : NiS/Örnek oranının PGE geri kazanımına etkisi.
(950°C, 60 dak.)

NiS-AA deneylerinde NiS düğmesinin miktarını arttırmak PGE geri kazanım verimi üzerine bir etkisi olmamasına rağmen, miktar olarak daha fazla NiS düğmenin üretilmesi PGE'lerin analizlerinin yapılmasında yaşanan örnek sıkıntısını ortadan

kaldırmaktadır. Ayrıca PGE'lerin NiS düğmesi içerisinde homojen olarak dağılmamasından dolayı düğmenin analiz edilmeden önce kırılıp öğütülerek homojenleştirilmesi basamaklarındaki kayıpları giderebilmektedir [30, 78, 79].

6.3.8 Ergitme sıcaklığının ve süresinin PGE geri kazanım verimleri üzerine etkileri

Bu çalışmada NiS-AA deneylerinin ergitme sıcaklığının PGE geri kazanımı üzerine olan etkisi incelenmiştir. Deney parametresi olarak ergitme sıcaklıkları 850-1050°C arasında seçilmiştir. Deneyler sonucunda elde edilen veriler şekil 6.18'de verilmiştir. Ergitme sıcaklığı 850°C'den 975°C'e kadar arttırıldığında PGE geri kazanım verimi yaklaşık olarak %12 artış göstermektedir.

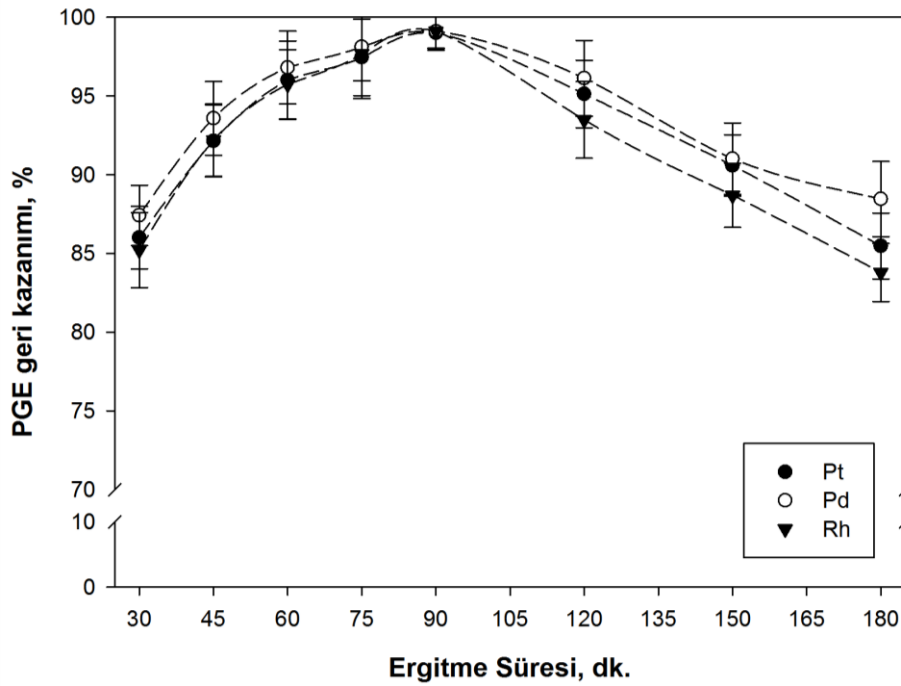


Şekil 6.18 : Ergitme sıcaklığının PGE geri kazanımına etkisi.
(60 dak.)

Bu artışın sebebi olarak cüruflaştırıcının yüksek sıcaklıklarda daha iyi camsı bir yapı oluşturduğundan kaynaklanmaktadır. Camsı cüruf içerisinde kolaylıkla ayrılabilen NiS matı erimiş cüruf içerisinde bulunan PGE'ler ile daha kolay reaksiyon vererek PGE'leri bünyesinde toplayabilmektedir. Reaksiyon sıcaklığının 975°C'nin üzerinde gerçekleştirilmesi durumunda cürufun NiS matını koruyucu özelliği kaybolmakta ve NiS matı içerisindeki kükürt havanın oksijeni tarafından oksitlenerek düğmenin yapısı bozulmaktadır (ilk önce NiSO₄ daha sonra sıcaklık artışı ile NiO oluşumu).

NiS bileşiminin değişen sıcaklığa bağlı olarak SO₂-O₂ denge faz diyagramı ekte verilmiştir (Ek-Şekil A.2). İçerisindeki kükürt oranı azalan NiS düğmesinin içerisinde PGE çözebilme kapasitesi azalmakta ve böylece verimlerde düşümlere sebep olmaktadır [34, 67].

Reaksiyon sıcaklığının etkisi kadar reaksiyon süresinin de PGE geri kazanım verimi üzerine ciddi etkisi bulunmaktadır. Kullanılan krozenin dayanma süresi ve reaksiyon sırasında oluşan cürufun NiS düğmesini atmosfer şartlarından koruyabileceği sürenin belirlenmesi amacıyla en iyi geri kazanım şartları altında reaksiyon süresinin etkisi incelenmiştir. Deneyler sırasında örnek miktarı (5 gr katalitik konvertör tozu) ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 6.19'da görüleceği üzere PGE geri kazanım veriminin %100 e yakın verimlerle gerçekleştiği reaksiyon süresi 90 dakika olarak tespit edilmiştir.



Şekil 6.19 : Ergitme süresinin PGE geri kazanımına etkisi.
(975°C)

Bu sürenin aşılması durumunda NiS düğmesini atmosfer şartlarından koruyucu bir tabaka olarak kullanılan cürufun özelliğini kaybettiği [67] ve potaya zarar vererek kırılma ve çatlama sonucu madde kayıplarının yaşandığı tespit edilmiştir.

6.3.9 SRM numunesinin standart amaçlı analizi

Kullanılmış katalitik konvertörler ile gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarından sonra elde edilen parametrelerin sertifikalı standart malzeme ile doğrulama deneyleri gerçekleştirilmiştir. Yukarıda gerçekleştirilen optimizasyon çalışmalarında elde edilen sonuçlara göre 5 g örnek, 57,5 g cüruflaştırıcı (ağırlıkça 0,53 boraks:soda), 6,36 NiO, 4,2 g S ile 950°C ve 90 dakika ergitme deneyleri sonucu en yüksek verimler elde edilmiştir. Bu parametreler tez çalışmasında kullanılan katalitik konvertör tozu ile benzer özellik gösteren SRM 2557 (Ulusal standart ve teknoloji enstitüsü, ABD) kodlu bal peteği şeklindeki katalitik konvertör tozuna 3 tekrarlı olarak uygulanmıştır. Gerçekleştirilen deney sonuçları Çizelge 6.5’de verilmiştir.

Çizelge 6.5 : SRM ile gerçekleştirilen deneyin sonuçları.

NIST SRM 2557	Sertifika değeri, (mg/kg)*	Ortalama deney sonuçları, (mg/kg)*	% Bağıl Standart Sapma	% Geri kazanım
Pt	1131,4 ± 11	1125,9 ± 8,8	1,5	99,5
Pd	233,2 ± 1,9	231,8 ± 2,4	1,1	99,4
Rh	135,1 ± 1,9	133,1 ± 1,1	2,3	98,5

* Değer ± Standart Sapma (SD)
N=3

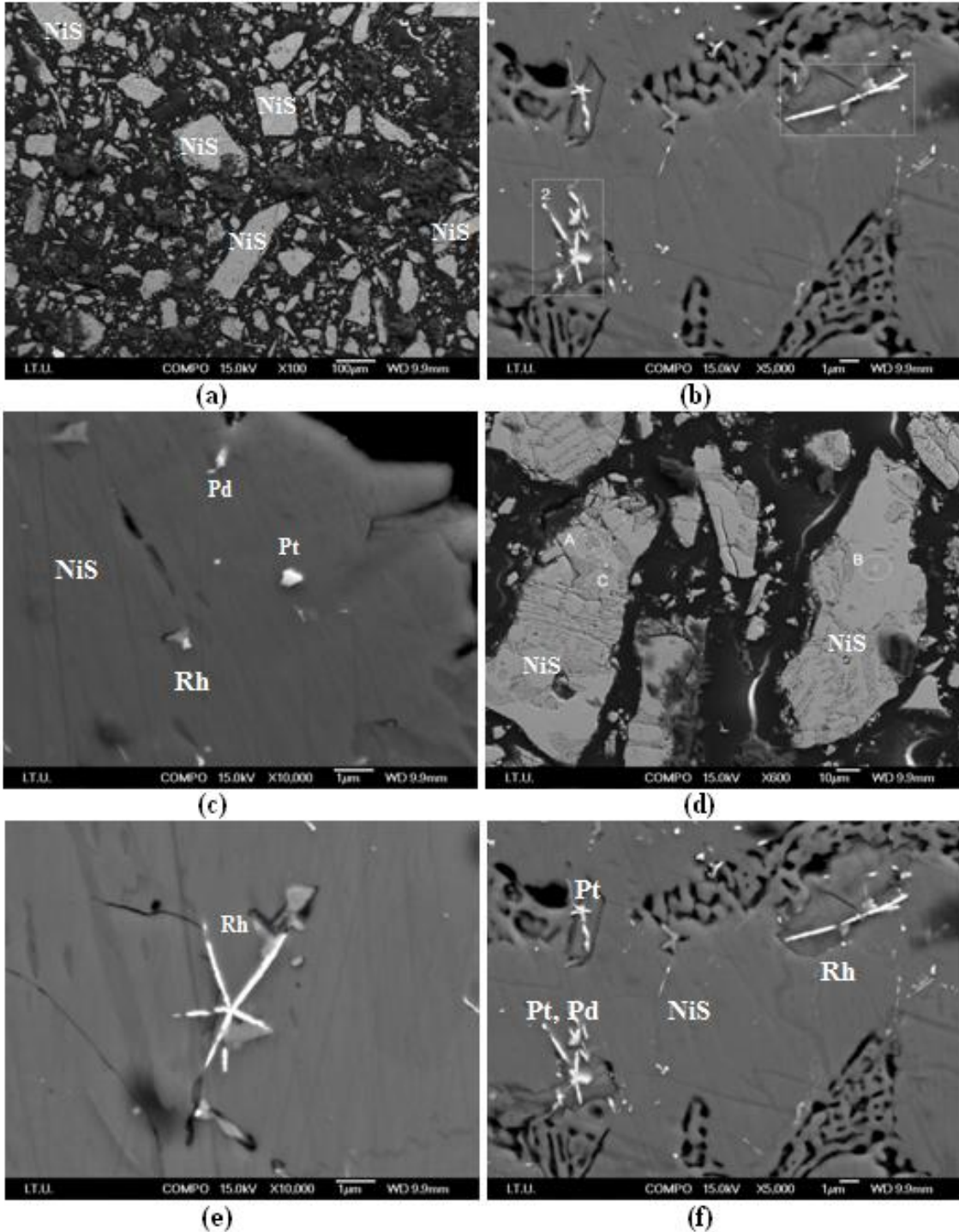
SRM örneğinin standart amaçlı kullanılması sonucu elde edilen değerler literatürde geri kazanım verimleri ile örtüşmektedir. Optimize edilen değerlerin PGE geri kazanımına önemli bir katkısı olduğu gözlemlenmiştir. Deney sonuçlarından elde edilen bağıl standart sapma değerleri % 3’den küçüktür ve tekrarlanabilirliği iyidir. Pt ve Pd geri kazanımları % 99 üzerinde gerçekleşmiş fakat Rh geri kazanım değerlerinin bir miktar düşük kalmasının başlıca sebebi katalitik konvertör tozunun içerisinde çok ince olarak dağılmış bulunan PGE tozlarından rodyumun ortam şartlarından dolayı bir miktar oksitlenebilmesinden dolayı (Rh₂O₃) NiS düğmesi içerisinde toplanamamış olabilmesinden kaynaklanmaktadır.

6.3.10 NiS-AA düğmesinin SEM ve EDS analiz sonuçları

En iyi geri kazanım verimin elde edildiği deneylere ait NiS düğmesi toz halde soğuk bakalite alınarak yüzey hazırlama işlemlerinden sonra yüksek vakumlu taramalı elektron mikroskobu ile çeşitli görüntüler alınmıştır.

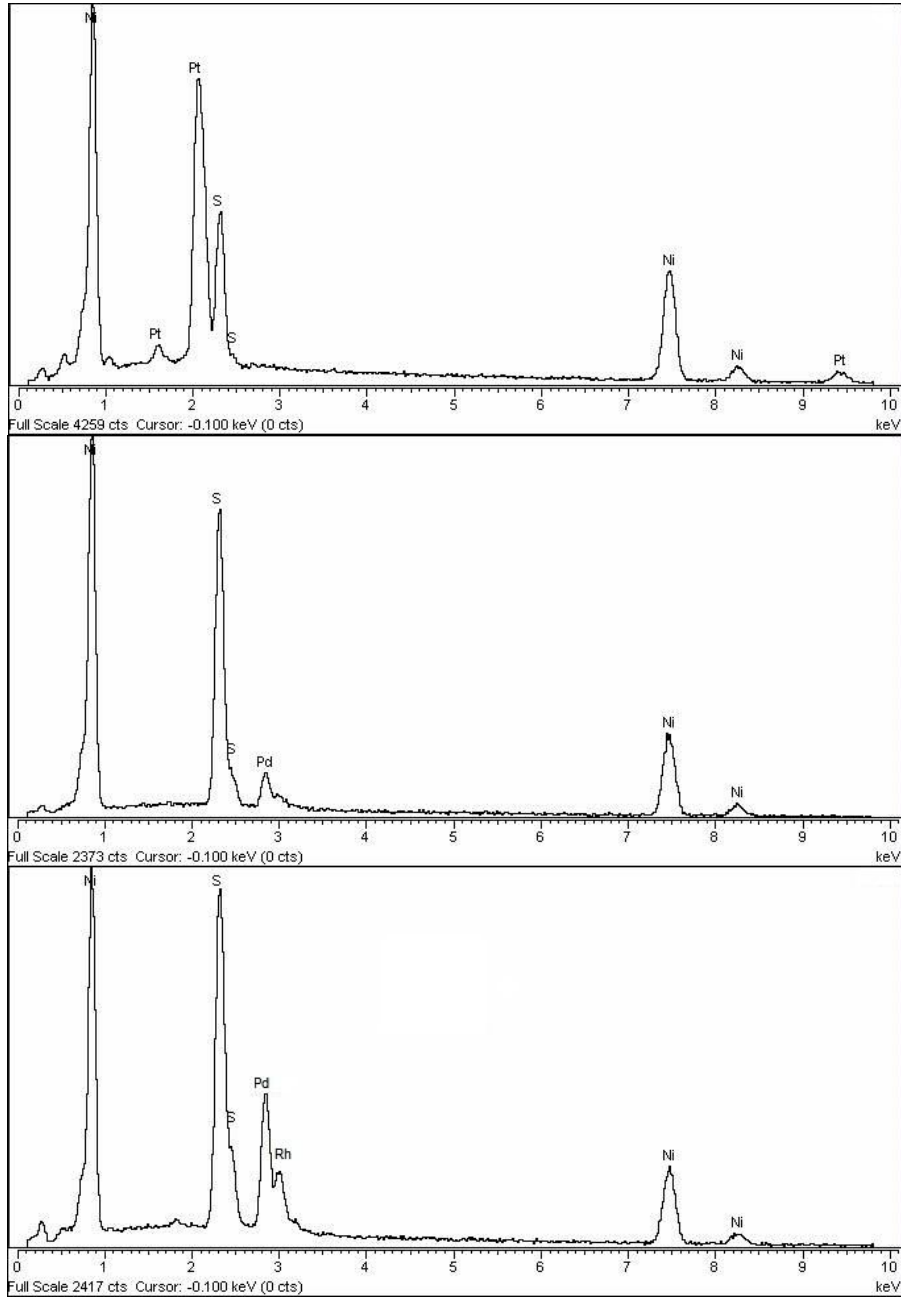
NiS-AA deneylerinden elde edilen düğmenin içerisinde bulunan NiS bölgelerinin ve bu bölgelerin içerisinde bulunan X_{Pt}, X_{Pd} ve X_{Rh} zengin bölgelerin 600 ve 10000

büyütmede taramalı elektron mikroskobu ile incelenmiştir. Görüntülen bölgelerde bulunan Pt, Pd ve Rh un tespit edilmesi için EDS analizi yapılmıştır. Şekil 6.20a’da NiS düğmesinin genel olarak SEM görüntüsü verilmiştir. NiS matı kendi içerisinde birçok bölgeden oluşmuştur. Her bir bölge birbirinden bağımsız olmakla birlikte kendi içlerinde PGE barındırmaktadır. Herhangi bir bölge seçilerek SEM görüntüsü büyütüldüğünde dağınık bir şekilde PGE’lerin olduğu tespit edilmiştir (Şekil6.20b-f).



Şekil 6.20 : NiS-AA deneyinden elde edilen düğmenin SEM görüntüleri.

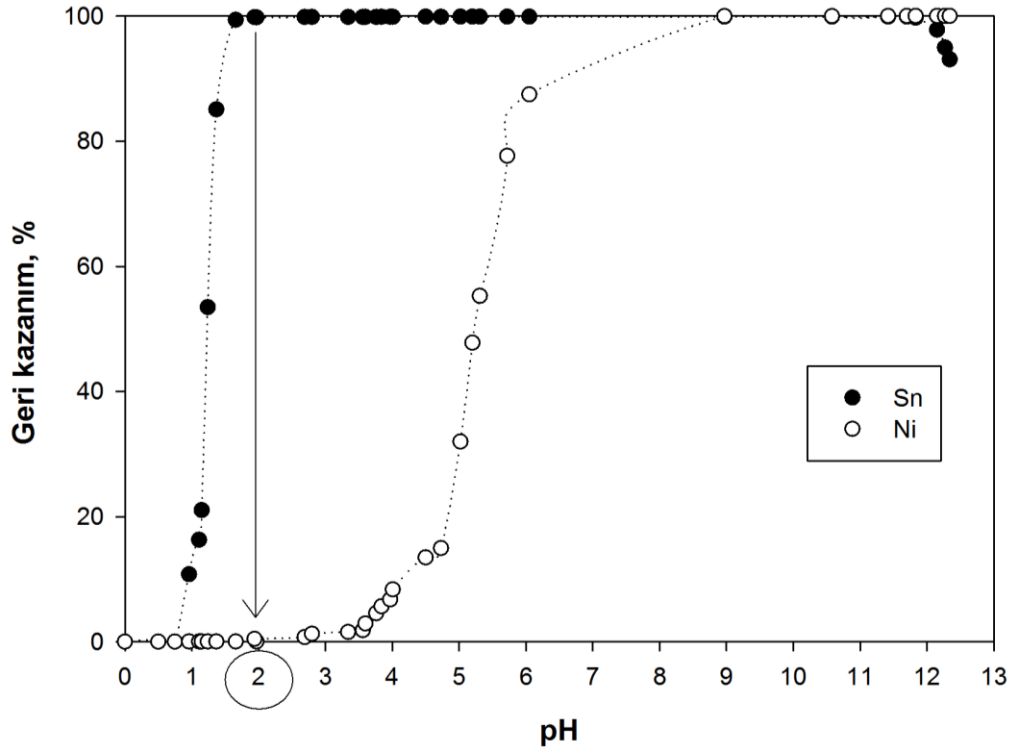
PGE'ler NiS matı içerisinde homojen olarak dağılmaması ve NiS matının içerisinde bulunan bölgelerinin içerisinde bazı bölgede çok yoğun bazı bölgede de hiç olmadığı tespit edilmiştir. NiS düğmelerinin tahribatsız yöntemlerle (LA-ICP-MS, Spektrel, XRF v.b.) analizinde NiS düğmenin mutlaka öğütülerek homojenleştirildikten sonra analizlerinin gerçekleştirilmesi gerektiği literatür bilgi ile örtüşmektedir [30, 78, 79]. Şekil 6.21'de verilen EDS analizinden görüleceği üzere NiS matı içerisinde Pt ve Pd elementlerinin bulunduğu Rh elementinin ise analizi gerçekleştirilen bu bölge bulunmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 6.21 : NiS-AA deneyinden elde edilen düğmenin EDS analizi.

6.3.11 Çözeltilerinden Ni ve Sn iyonlarının geri kazanım deneyleri

NiS-AA düğmelerinin HCl ile çözümlendirilmesinden elde edilen ve içerisinde nikel (Ni) ve kalay (Sn) iyonlarını içeren atık çözeltilerden geri kazanım çalışmaları yürütülmüştür (Şekil 6.22).



Şekil 6.22 : Atık liç çözeltilerinden Ni ve Sn iyonlarının geri kazanımını.

(25 mL atık çözelti, oda sıcaklığında, 24 saat çöktürme süresi)

Atık çözelti içerisinde bulunan Ni ve Sn iyonları sodyum hidroksit eklenerek metal hidroksitleri olarak çöktürme şartları incelenmiştir. Deney sonuçlarından görüleceği üzere kalay ve nikel iyonları birbirlerinden çok farklı pH değerlerinde selektif olarak ayrılabilir. Kalay iyonlarının tamamı pH 2'de çökmekte iken nikel iyonları pH 9'da çökmektedir. Bu selektif ayırmadaki en önemli sebep metal iyonlarının çözünürlük çarpımlarının birbirinden farkının birbirinden çok olmasından kaynaklanmaktadır. Kalay iyonları (Sn(IV) için $K_{çç} = 1 \times 10^{-56}$) [39] nikel iyonları (Ni(II) için $K_{çç} = 2 \times 10^{-15}$) [39]. Amfoter özelliğe sahip olan kalay, hidroksit iyonlarının fazla kullanılması durumunda (pH 12 ve üzeri) $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ kompleksi oluşarak tekrardan çözeltilere geçmektedir [73]. Ni iyonları yaklaşık olarak pH=9'da %100'e yakın bir verimle $\text{Ni}(\text{OH})_2$ olarak çökmektedir.

6.4 Çözeltilerden PGE Geri Kazanım Deneyleri

NiS-AA sonucu elde edilen ve PGE içeren çözeltilerin tümü bir araya getirilerek elde edilen çözeltiden (Çizelge 6.6) PGE'lerin geri kazanılması selektif (içerisinde tiyoüre grubu bulunan) bir sorbent sentezlenmiş ve bu sorbent ile (adsorpsiyon ve desorpsiyon) PGE kazanım şartları incelenmiş ve tartışılmıştır.

Çizelge 6.6 : NiS-AA deneylerinden elde edilen atık çözelti içeriği.

Elementler (mg/L)							
Pt	Pd	Rh	Ni	Cu	Sn	Te	Zn
26,6	42,6	1,2	0,8	0,3	1,5	0,5	0,3

Deneyler sırasında elde edilen verilerin matematiksel olarak ifade edilmesinde kullanılan adsorpsiyon yüzdesi denklemi aşağıda verilen denklemlerle hesaplanmıştır (6.5):

$$\text{Adsorpsiyon, \%} = ((C_o - C_t) / C_o) * 100 \quad (6.5)$$

Burada, C_o ve C_t (mg/L) adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltideki metal iyonlarının konsantrasyonunu ifade etmektedir.

Desorpsiyon yüzdesi sorbent tarafından adsorplanan ve eluant tarafından çözeltiliye geçen metal iyonlarının oranlarını aşağıda verilen matematiksel denklem yardımıyla hesaplanmıştır (6.6):

$$\text{Desorpsiyon, \%} = ((C_o * V_d) / (C_o - C_t) * V) * 100 \quad (6.6)$$

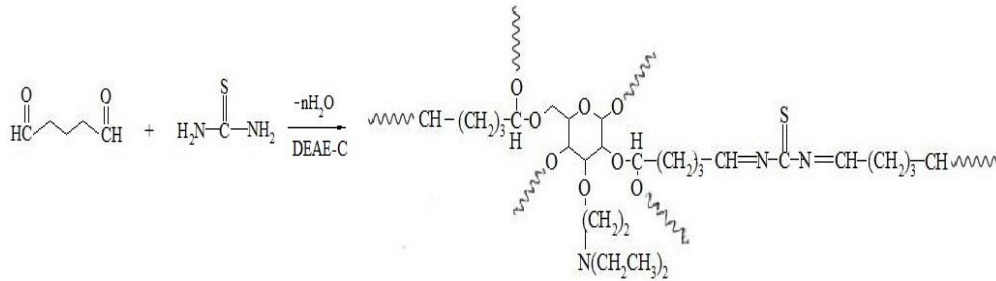
Burada, C_d (mg/L) desorpsiyon işlemi için kullanılan çözeltide bulunan metal iyon konsantrasyonu, V_d (L) desorpsiyon çözeltilisinin miktarı, C_o ve C_t (mg/L) adsorpsiyon öncesi ve sonrası çözeltideki metal iyonlarının konsantrasyonunu ve V (L) çözeltilinin hacmini ifade etmektedir.

6.4.1 Sorbentin sentezlenmesi ve karakterizasyonu

DEAE selüloz (DEAE-S), yüksek iyon tutma kapasitesi, kimyasallara karşı göstermiş olduğu dayanıklılık ve kararlılık gibi malzeme özelliklerinin yanı sıra iyi bir şelat yapıcı özelliğe de sahiptir. Günümüzde DEAE-S birçok adsorpsiyon uygulamasında adsorban malzemesi olarak kullanılmaktadır. Yapısında bulunan hidroksil grubu (-OH) sayesinde birçok özel fonksiyonel grup ile kolayca bağ yaparak eşsiz özellikli yeni malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu aktif grupları bünyesine bağlayabilen DEAE-S ile çeşitli özelliklere sahip sorbentler sentezlenebilmektedir. Adsorpsiyon reaksiyonlarında olması gereken en önemli parametrelerden birisi de çapraz bağlayıcı

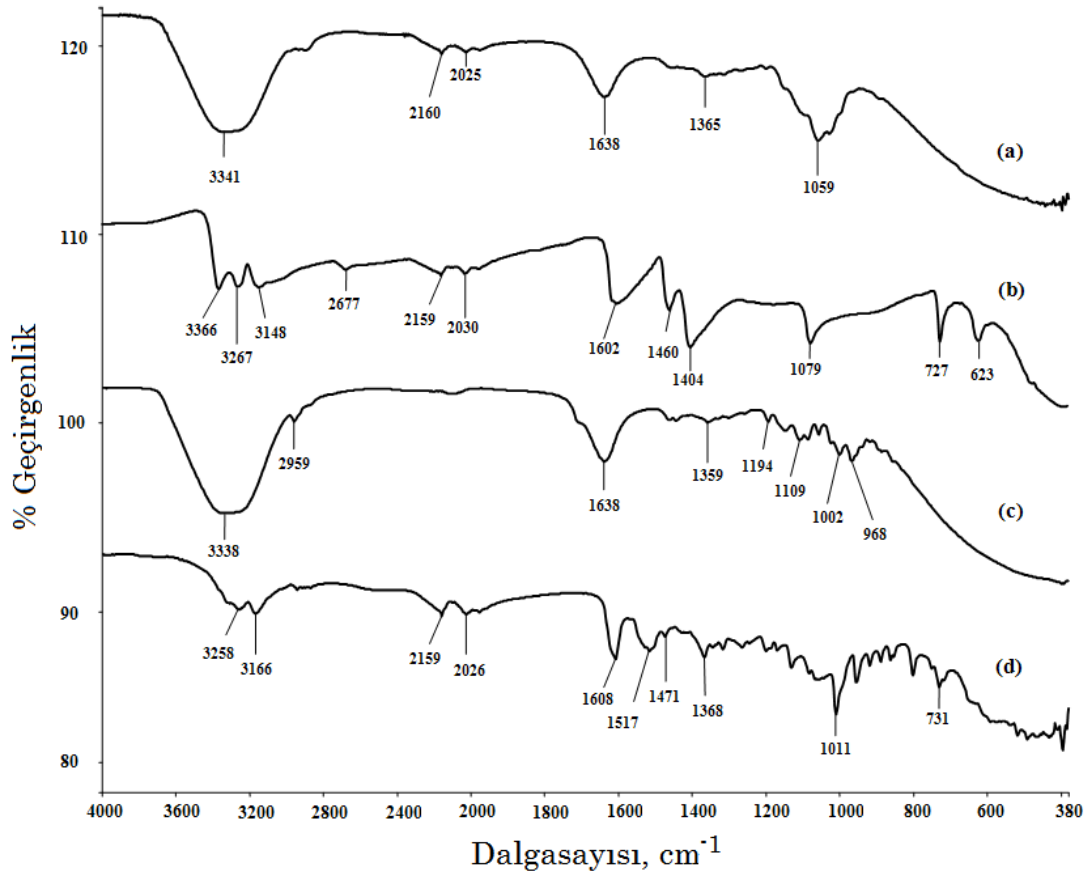
ajanların kullanılmasıdır. En çok tercih edilen ve yüksek çapraz bağlanma özelliklerinden dolayı gluteraldehit (GA) de sıklıkla tercih edilmektedir. Literatürde var olan bilgiler doğrultusunda PGE'lerin adsorpsiyonunda kükürt (S) ve azot (N) atomlarının selektif adsorpsiyonda önemli bir rol oynadıkları bilinmektedir. Bu sebeple bizim bu çalışmada sentezleyeceğimiz sorbentin içerisine tiyoüre (TÜ) katılarak S ve N atomları bulunmaktadır. Tez çalışması sırasında kullanılan sorbent aşağıdaki gibi sentezlenmiştir:

Yeni hazırlanmış %15 lik 100 mL TÜ çözeltisine 5 gr DEAE-S eklenerek yaklaşık 110°C de bir gün boyunca karıştırılmış, karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra karışıma % 50'lik GA çözeltisinden 10 ml eklenerek yaklaşık 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırılmaya devam edilmiştir. Reaksiyon sonrası elde edilen sorbent katı sıvı ayrımı yapılarak ayrılmıştır. Sorbent birkaç defa saf su ile yıkanmış reaksiyona girmemiş maddeler yıkanarak uzaklaştırılmıştır. Yıkama işleminden sonra elde edilen sorbent yaklaşık 30°C'de bir gün boyunca vakum etüvünde kurutulmuştur. DEAE-S, TÜ ve GA'nın reaksiyonu sonucu oluşabilecek muhtemel ürünün reaksiyonu Şekil 6.23'de verilmiştir.



Şekil 6.23 : Muhtemel ürünün reaksiyonu.

Sentezlenen sorbent Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopi (FTIR) ile karakterize edilmiştir. Karakterize edilen sorbentin piklerinin doğruluğunu kanıtlayabilmek için reaksiyonda kullanılan malzemelerinde (DEAE-S, TÜ, GA) karakterize edilmiştir. Karakterizasyon sonucu elde edilen pikler Şekil 6.24'de verilmiştir.



Şekil 6.24 : Sorbent kimyasallarının ve sorbentın FTIR spektrumları.

(a) DEAE-S, b) TÛ, c) GA, d) Sentezlenen sorbent.)

Yukardaki şekilden görüleceği üzere saf DEAE-S'a ait piklerden 3340 cm^{-1} elde edilen pikin OH grubundan ileri geldiği ve sırasıyla 1365 cm^{-1} ve 1059 cm^{-1} piklerinin C-N ve C-O bağını temsil ettiği anlaşılmaktadır [80] (Şekil 6.22a).

3366 ve 3267 cm^{-1} (N-H), 1460 ve 1079 cm^{-1} (C-N) ve 1406 ve 727 cm^{-1} (C=S) pikleri TÛ'nin yapısında bulunan bağlarını temsil etmektedir [80, 81] (Şekil 6.22b).

GA ait pikler Şekil 6.22c'de verilmiştir. Burada 3338 cm^{-1} (OH), 2959 cm^{-1} (C-H) ve 1638 cm^{-1} (C=O) yapılarını temsil etmektedir [81, 82].

DEAE-S'un TÛ ve GA ile vermiş olduğu reaksiyon sonucu elde edilen ürüne ait FTIR analizi Şekil 6.22d'de verilmiştir. Görüldüğü üzere reaksiyon sonucu 1608 cm^{-1} de -C=N-, 1010 ve 1300 cm^{-1} de C=S'i temsil eden yeni piklerin oluştuğu görülmektedir. 1517 ve 1470 cm^{-1} de elde edilen piklerin C-N bağını, 1690 ve 1640 cm^{-1} de C-O bağının, 3250 cm^{-1} de ise ikincil amin grubu (N-H) bağının oluştuğu görülmektedir. DEAE-S yapısında bulunan ve 3340 cm^{-1} de pik veren -OH grubunun da kaybolması reaksiyonun ön görüldüğü üzere buradan gerçekleştiğini kanıtlamaktadır [80-82]. FTIR ile yapılan karakterizasyon sonucu teorik olarak

beklenen sonuçlar deney sonuçları ile % 100 örtüşmekte ve Şekil 6.23’de verilen sorbent olduğu belirlenmiştir.

Adsorpsiyon deneylerine başlamadan önce sentezlenen sorbentin NiS-AA çözeltisi içerisindeki hangi iyonlara karşı selektif olduğunu belirlemek amacıyla ön deneyler gerçekleştirilmiş (250 mg sorbent, 100 mL çözelti, 25°C, 600 d/d karıştırma hızı, 360 dakika) ve deney sonuçları Çizelge 6.7’de verilmiştir.

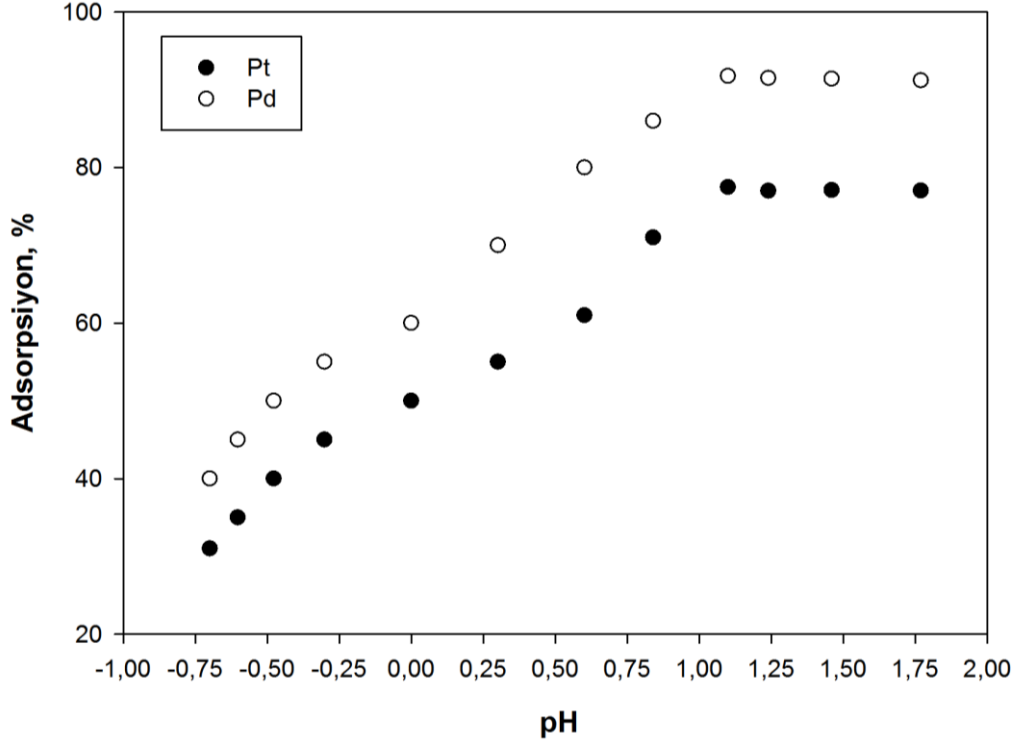
Çizelge 6.7 : NiS-AA deneylerinden elde edilen atık çözelti.

	Elementler (mg/L)							
	Pt	Pd	Rh	Ni	Cu	Sn	Te	Zn
Başlangıç konsantrasyonu	26,6	42,6	1,2	0,8	0,3	1,5	0,5	0,3
Adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan	17,3	24,3	1,1	0,9	0,3	1,5	0,5	0,3
% Adsorpsiyon	35,0	43,0	8,3	112,5	0	0	0	0

Çizelgeden görüldüğü üzere sentezlenen sorbent PGE içeren çözüldüden Pt ve Pd kazanımına uygun olduğu fakat Rh geri kazanımında verimin düşük kaldığı tespit edilmiştir. Rh iyonlarının adsorpsiyonda geri kazanım verim yüzdelerinin düşük kalmasındaki en önemli sebep, çözeltinin kral suyu içermesidir. Ortamda bulunan nitrat iyonları Rh iyonlarının sorbent tarafından tutulmasını engellediği literatürde verilen bilgiler ile örtüşmektedir.

6.4.2 Çözelti pH değerinin geri kazanım verimi üzerine etkisi

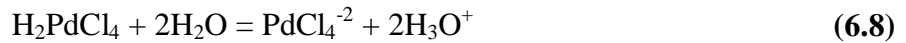
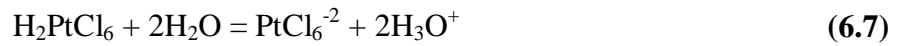
Bilindiği üzere NiS-AA deneylerinden elde edilen çözeltilerin asitlik değerleri genellikle çok yüksektir (düşük pH değeri). Deneyler sırasında kullanılan çözeltinin pH değeri -0,70 olarak ölçülmüştür. Bu kadar asidik bir ortamda adsorbanın metal iyonlarını yüksek verimlerle tutabilmesi zor olduğundan (hidronyum iyonları ile yarışmalı adsorpsiyon) çözelti pH değerinin geri kazanım verimi üzerine etkilerini incelenmiştir. 100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 25°C, 600 d/d karıştırma hızı, 480 dakika ve -0,70 ile 2,00 pH değerine sahip çözeltilerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Elde edilen deney sonuçları şekil 6.25’de verilmiştir.



Şekil 6.25 : Çözelti pH değerinin Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.

(100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 25°C, 600 d/d karıştırma hızı, 480 dak.)

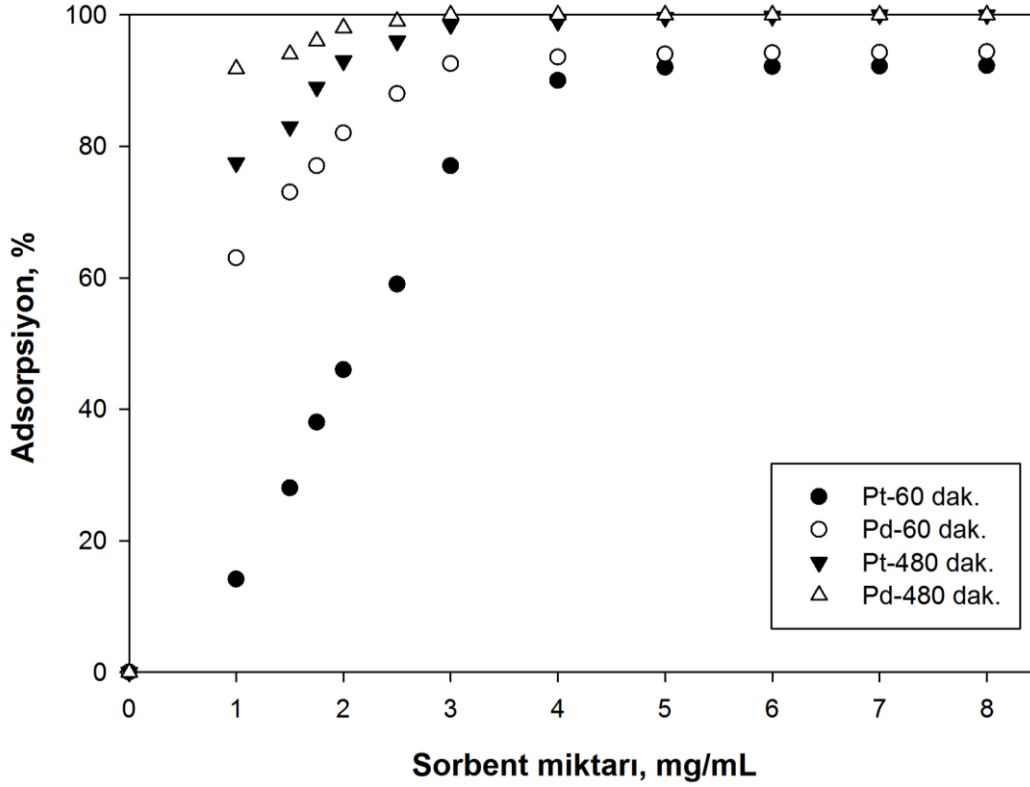
Şekilden görüleceği üzere Pt ve Pd adsorpsiyonu çözeltinin pH değerinin yaklaşık bir olduğu seviyeye kadar artmaktadır. En iyi geri kazanım veriminin başladığı pH 1,10 değeri deney çalışma parametresi olarak kabul edilmiştir. Daha yüksek pH değerlerinde adsorpsiyon veriminde kayda değer bir değişiklik gözlemlenmemiştir. Bilindiği üzere Pt ve Pd iyonlarının klorürleri düşük pH'larda (yüksek asitlik değerleri) heksakloroplatinik asit (H_2PtCl_6) tetrakloropaladyum asit (H_2PdCl_4) bulunmaktadır. Bu elementlerin bu asidik bileşiklerinin sulu çözeltilerinin pH değerleri yükseldikçe (bazik bölgeye geçiş) parçalanarak klorokompleksleri oluşmaktadır [83, 84].



6.4.3 Sorbent miktarının geri kazanım verimi üzerine etkisi

Sorbent miktarının Pt ve Pd adsorpsiyonuna etkisini incelemek amacıyla 100-800 mg sorbent 100 mL çözelti 25°C, 600 d/d karıştırma hızı, 60 dakika ve pH değeri 1,10 olan çözeltilerle deneyler gerçekleştirilmiştir. Deneylerden elde edilen sonuçlara göre

60 dakika deney süresinde 100 mg sorbent kullanıldığında Pt ve Pd adsorpsiyon verimleri sırasıyla % 14 ve % 63 iken 480 dakika deney süresinde aynı sorbent miktarında % 77 Pt ve % 91 Pd adsorpsiyon verimleri elde edilmektedir.



Şekil 6.26 : Sorbent miktarının Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.

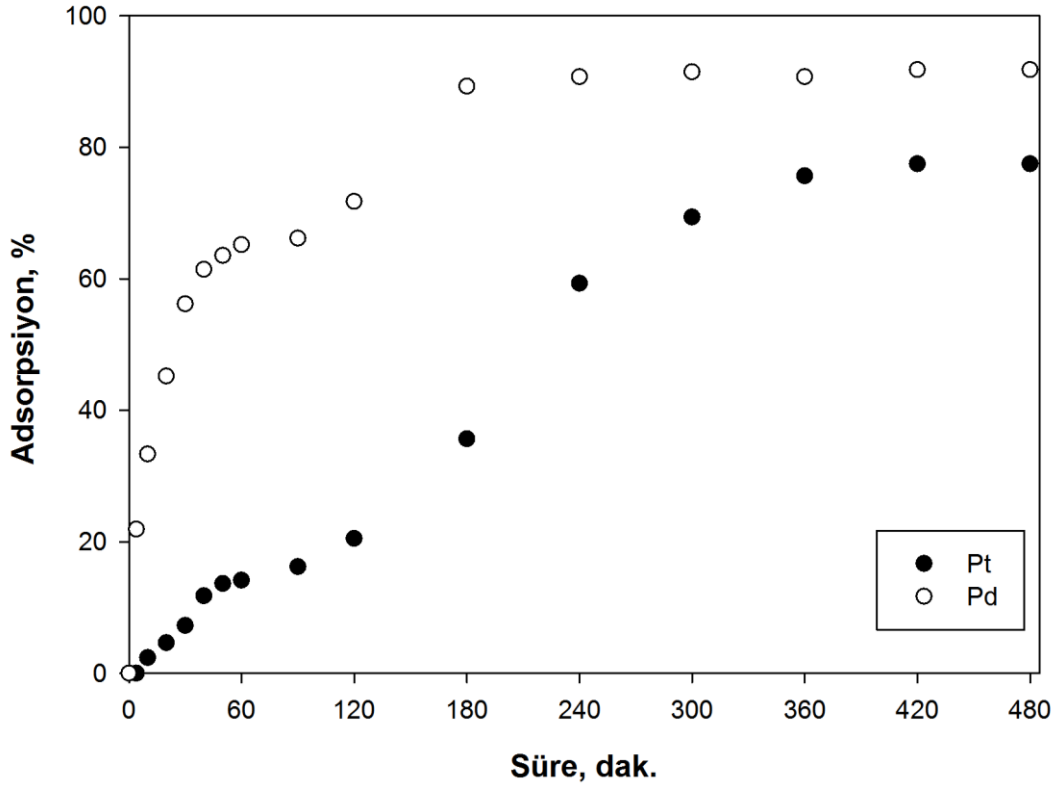
(100 mL çözelti, 25°C, 600 d/d karıştırma hızı, pH 1,10.)

Pt için 60 dakika deney süresinde sorbent miktarının 100 mg dan 400 mg çıkarılması durumunda adsorpsiyon yüzdesi % 14 den % 88 e yükselmektedir. Benzer davranış Pd adsorpsiyonu içinde elde edilmiştir. Sorbent miktarının artışı ile adsorpsiyon veriminin artışıdaki en önemli sebep adsorpsiyon olayının termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşmesidir [85-87]. Artan adsorban miktarı ile adsorpsiyon işlemi yapacak yüzey alanın ve daha fazla aktif bölgenin kullanılması da geri kazanım verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. 300 mg sorbent miktarı ve 60 dakika deney süresinde yaklaşık olarak % 77 Pt ve % 92 Pd adsorpsiyon verimi elde edilirken aynı sorbent miktarı ile 480 dakika deney süresinde verimler % 99 civarındadır.

6.4.4 Adsorpsiyon süresinin adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Bu deney setinde 100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 25°C, 600 d/d karıştırma hızı 5-480 dakika ve pH 1,10 olan çözeltilerle sürenin adsorpsiyon verimine olan etkisi

incelenmiştir. Deneyler sırasında sorbent miktarı, karıştırma hızı ve sıcaklık ve diğer parametreler sabit tutulmuştur. Şekil 6.27'den anlaşılacağı üzere adsorpsiyon süresinin artışının geri kazanım verimi üzerine olumlu bir etkisi vardır. Bu olumlu etki Pd için 180 dakikadan sonra sabitlenmekte iken Pt için 420 dakikadan sonra kayda değer bir değişiklik göstermemektedir. Elde edilen bu sonuçlara göre sentezlenen sorbentin Pd iyonlarına karşı olan ilgisi daha fazla olduğu belirlenmiştir. Bu ilginin daha fazla olmasının en önemli sebebi; Pearson's HSAB teorisi ile açıklanmaktadır [88].



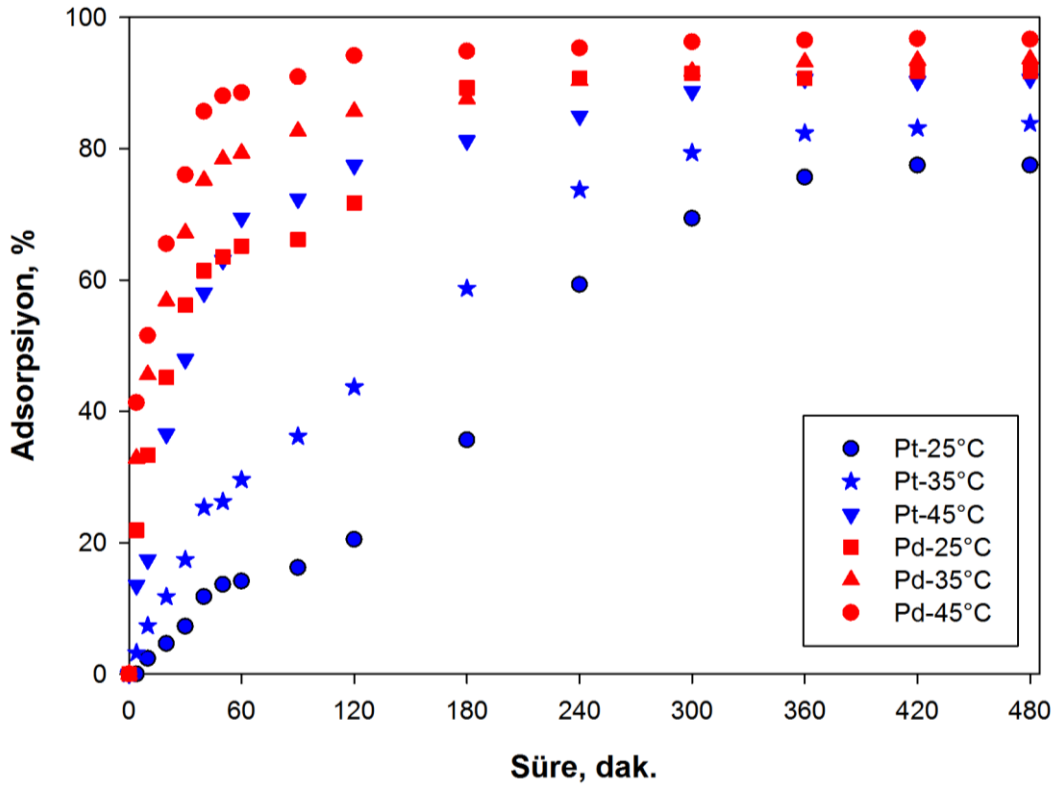
Şekil 6.27 : Sürenin Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.

(100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 25°C, 600 d/d karıştırma hızı, pH 1,10.)

Bu teoriye göre sorbent içerisinde bulunan ve zayıf bir asit olan T \ddot{U} bir diğer zayıf asidik metal iyonuna karşı ilgisi yüksek olacağını ön görmektedir [88]. Bu çalışmada kullanılan sorbent içerisinde bulunan T \ddot{U} grubu çözelti içerisinde bulunan Pd ve Pt iyonlarının dan daha yumuşak asit kategorisinde bulunan Pd iyonlarına karşı daha selektiftir. Fakat Pd iyonlarına karşı olan yüksek ilgiye rağmen ortamdaki Pt iyonları da T \ddot{U} tarafından selektif olarak tutulabilmektedir. Adsorpsiyon veriminin belirli bir süreden sonra artış göstermemesi sorbentin adsorpsiyon hızının sabit olduğunu kanıtlamaktadır.

6.4.5 Adsorpsiyon sıcaklığının adsorpsiyon verimi üzerine etkisi

Adsorpsiyon deney sıcaklığının Pt ve Pd adsorpsiyon verimi üzerine etkilerini incelemek amacıyla 100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 25-45°C, 600 d/d karıştırma hızı 5-480 dakika ve pH değeri 1,10 olan çözeltilerle sürenin adsorpsiyon verimine olan etkisi incelenmiştir (Şekil 6.28).



Şekil 6.28 : Çeşitli sıcaklıklarda sürenin Pt ve Pd adsorpsiyonu üzerine etkisi.

(100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 600 d/d karıştırma hızı, pH 1,10)

Pt adsorpsiyon kazanım verimi 25°C ve 480 dakikada elde edilen verim, adsorpsiyon sıcaklığının 45°C'ye çıkarılmasında 90 dakikada elde edilmektedir. Adsorpsiyon deney sıcaklığının sadece 20°C'lik artışı ile deney süresi yaklaşık % 80 kısaltmaktadır. Pd adsorpsiyon kazanım verimi artan sıcaklıkla artış göstermektedir. Örneğin, 480 dakika deney süresinde sıcaklık 25°C'den 45°C'ye artırıldığında adsorpsiyon yüzdesi yaklaşık olarak % 10 kadar artmaktadır.

Pt ve Pd'nin NiS-AA çözeltilerinden adsorpsiyonunda sıcaklığın önemli bir rol oynadığı fakat en çok Pt için önemli olduğu anlaşılmaktadır. Adsorpsiyon yüzdesine karşın sürenin değişen sıcaklıklara göre değişiminin gösterildiği Şekil 6.26'dan görüleceği üzere adsorbanın belirli bir doygunluğa ulaşıncaya kadar adsorpsiyon veriminin sürekli arttığı ve bu artışın metal iyonlarının adsorban yüzeyine tek

katmanlı olarak sıralandığını kanıtlamaktadır. Ayrıca adsorpsiyon süresinin çok önemli olduğu durumlarda reaksiyon sıcaklığı arttırılarak adsorpsiyon verimleri arttırılabilmektedir [89].

6.4.6 Adsorpsiyon kinetiğinin incelenmesi

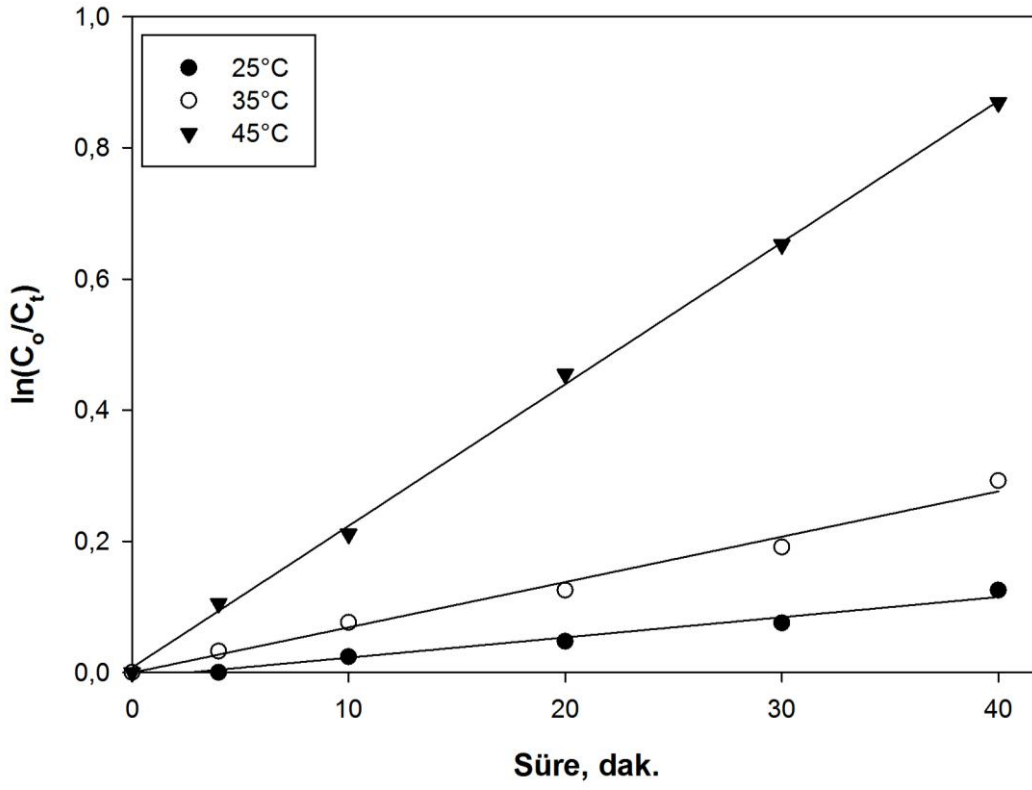
Bu deneysel çalışmada, adsorpsiyon kinetik modeli Şekil 6.28'den elde edilen ve 25-45°C aralığındaki deney verilerinden yararlanarak formülde yerine koyma yöntemi uygulanmıştır. Bu bağlamda birçok kinetik modeller (sıfıncı, birinci, ikinci, üçüncü, difüzyon) uygulanarak elde edilen doğruların regresyon katsayısı bire en yakın olan kinetik model uygun olarak kabul edilmiştir. Kinetik modeller zamana karşı grafiğe alınarak çizilmiştir.

Kinetik çalışmalar sonucu Pt için birinci mertebe ($\ln(C_0/C_t)$) (Şekil 6.29), Pd için ise sıfıncı mertebe $[(C_0-C_t)/C_0]^2$ nin (Şekil 6.30) uygun olduğu bulunmuştur [40, 90].

$$kt = \ln(C_0/C_t) \quad (6.9)$$

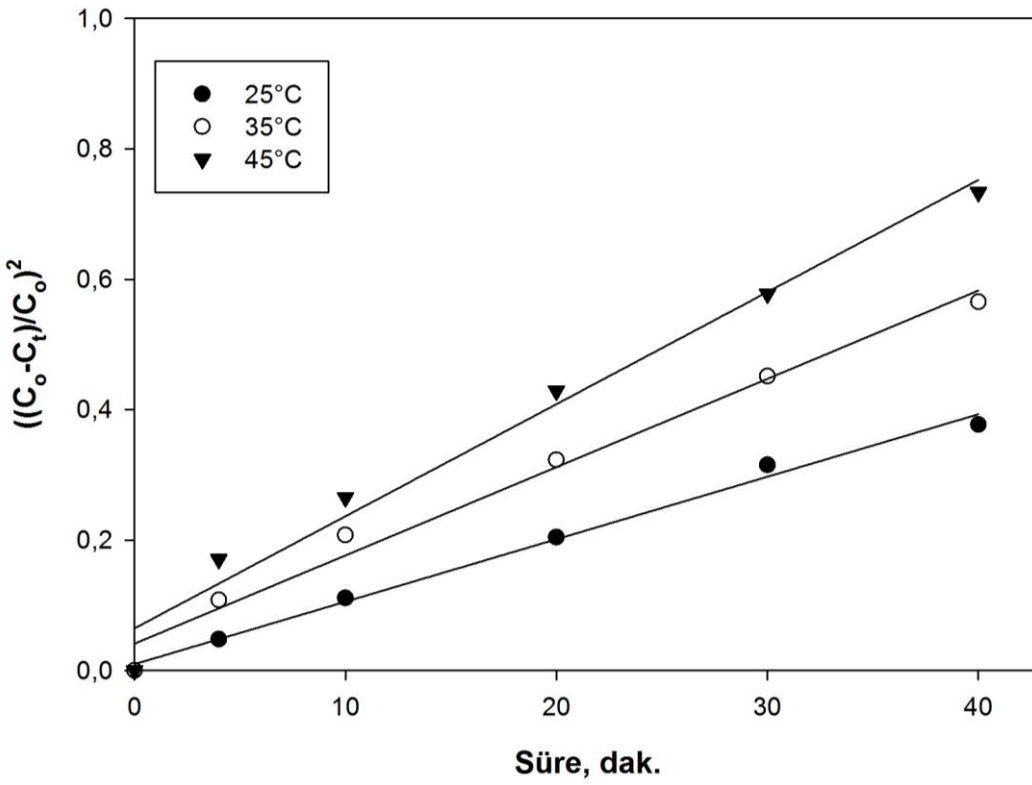
$$kt = [(C_0-C_t)/C_0]^2 \quad (6.10)$$

Burada, k hız sabiti, t dakika cinsinden zamanı, C_0 sıfır anındaki başlangıç konsantrasyonunu (mg/L) ve C_t ise t anında adsorpsiyon sonrası çözeltide kalan iyon konsantrasyonunu (mg/L) ifade etmektedir.



Şekil 6.29 : Pt için adsorpsiyon kinetiği.

(100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 600 d/d karıştırma hızı, pH 1,10)



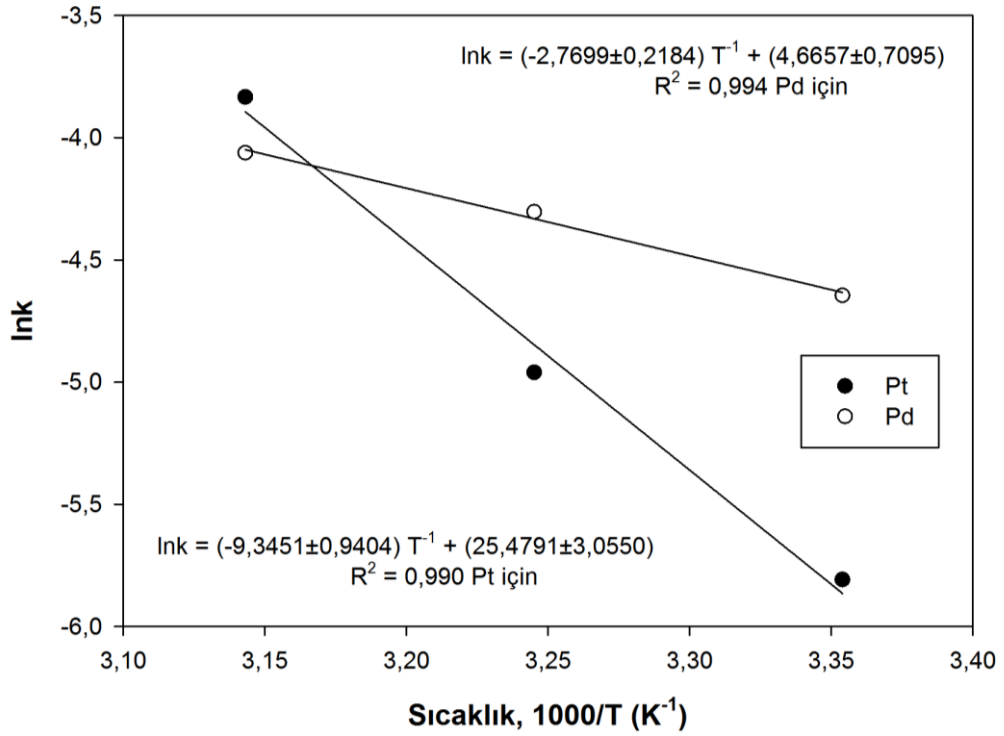
Şekil 6.30 : Pd için adsorpsiyon kinetiği.

(100 mg sorbent, 100 mL çözelti, 600 d/d karıştırma hızı, pH 1,10)

Kinetik model grafiklerinden elde edilen hız sabitinin doğal logaritması alınıp (lnk) elde edilen değerlerinin sıcaklığa karşı grafiğe alınmasından ise adsorpsiyonun aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır. Aktivasyon enerjisi (6.11)'de verilen Arrhenius denklemine göre hesaplanmaktadır [89]:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \text{ veya } \ln k = \ln A - E_a/RT \quad (6.11)$$

Burada, k hız sabiti, A Arrhenius sabiti, E_a aktivasyon enerjisi, R gaz sabiti ve T kelvin biriminden sıcaklığı ifade etmektedir. Şekil 6.31'den elde edilen doğruların eğimlerinden bulunan hız sabitlerinin doğal logaritmasının (lnk) sıcaklığa karşı grafiğe alınmasından elde edilen denklemden Arrhenius sabiti ve aktivasyon enerjisi hesaplanmaktadır.



Şekil 6.31 : Adsorpsiyon aktivasyon enerjisi.

Elde edilen grafiklerden yapılan matematiksel işlemler sonucu Pt ve Pd için aktivasyon enerjileri sırasıyla 77,70 ve 23,03 kJ/mol bulunmuştur. Aktivasyon enerjisi, adsorpsiyon reaksiyonunun nasıl gerçekleştiği hakkında bilgi vermektedir. Genel olarak aktivasyon enerjisi 4-13 kJ/mol aralığında ise difüzyon kontrollü, 20-35 kJ/mol aralığında ise karışık mekanizmalı (fiziksel-kimyasal kontrol birlikte), 42 kJ/mol ve büyük değerlerde ise kimyasal kontrollü adsorpsiyon gerçekleştiği anlaşılmaktadır [29]. Pt için 77,70 kJ/mol aktivasyon enerjisi adsorpsiyonun kimyasal kontrollü ilerlediği ve artan sıcaklık ile adsorpsiyon verimi yüzdesinin

artabileceği anlaşılmaktadır (Şekil 6.28 den görüleceği üzere). Pd için 23,03 kJ/mol aktivasyon enerjisi adsorpsiyon veriminin Pt'e kadar sıcaklığa bağımlı olmadığı ve adsorpsiyonun kendi kendine gerçekleşebileceği anlaşılmaktadır.

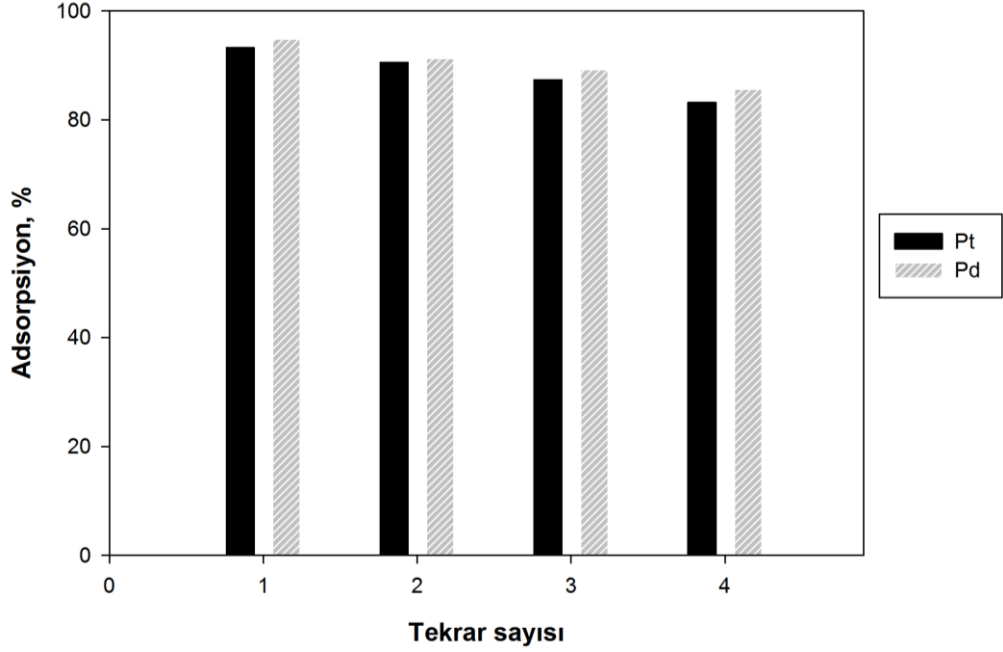
Çizelge 6.8 : Sıcaklığa karşı değişen hız sabitleri ve aktivasyon enerjisi.

T (K)	Pt adsorpsiyon			Pd adsorpsiyon		
	k 1/min	lnk	E _a kJ/mol	k 1/min	lnk	E _a kJ/mol
298	0,0030	-5,81		0,0096	-4,65	
308	0,0070	-4,96	77,70	0,0134	-4,31	23,03
318	0,0215	-3,84		0,0173	-4,06	

Literatürde Pt ve Pd iyonlarının adsorpsiyonu ile yapılan çalışmalarda genel olarak Pt iyonlarının adsorpsiyonun kimyasal kontrollü gerçekleşirken [82,84,87,88] Pd iyonlarının daha düşük enerjili karışık mekanizmalı yürüdüğü belirlenmiştir [84]. Bu çalışmada elde edilen aktivasyon enerjisi değerleri genel olarak literatürdeki bilgilerle örtüşmektedir.

6.4.7 Desorpsiyon şartlarının incelenmesi

Adsorbanın adsorpsiyon işleminden sonra tekrar sorbent kullanılabilişliğini incelemek amacıyla adsorpsiyon işlemi sonrası metal iyonlarının uygun çözeltiler yardımıyla tekrardan çözeltiliye alınarak adsorbanın tekrar kullanılabilişliği araştırılmıştır. Bu bağlamda çeşitli konsantrasyonlarda HCl (0,1-1,0 M), TÛ (0,1-1,0 M), HCl-TÛ karışımı (0,1-1,0 M; 0,50-0,50 M; 1,0-0,1 M) kullanılmıştır. Adsorpsiyon deneyleri sırasında bulunan en iyi değerler adsorpsiyon deneylerinin tamamlanmasından sonra 5 gr sorbent ile adsorpsiyon deneyi gerçekleştirilmiş, Pt ve Pd yüklü sorbent birkaç defa saf su ile yıkandıktan sonra vakum desikatöründe kurutulmuştur. Daha sonra desorpsiyon deneyleri için 250 mg sorbent, 25 ml desorpsiyon çözeltisi ile 25°C, 180 dakika, 600 d/d karıştırma hızında işleme tabi tutulmuştur. En yüksek desorpsiyon verimi 0,50 M HCl-TÛ karışımı çözeltisinde elde edilmiştir.



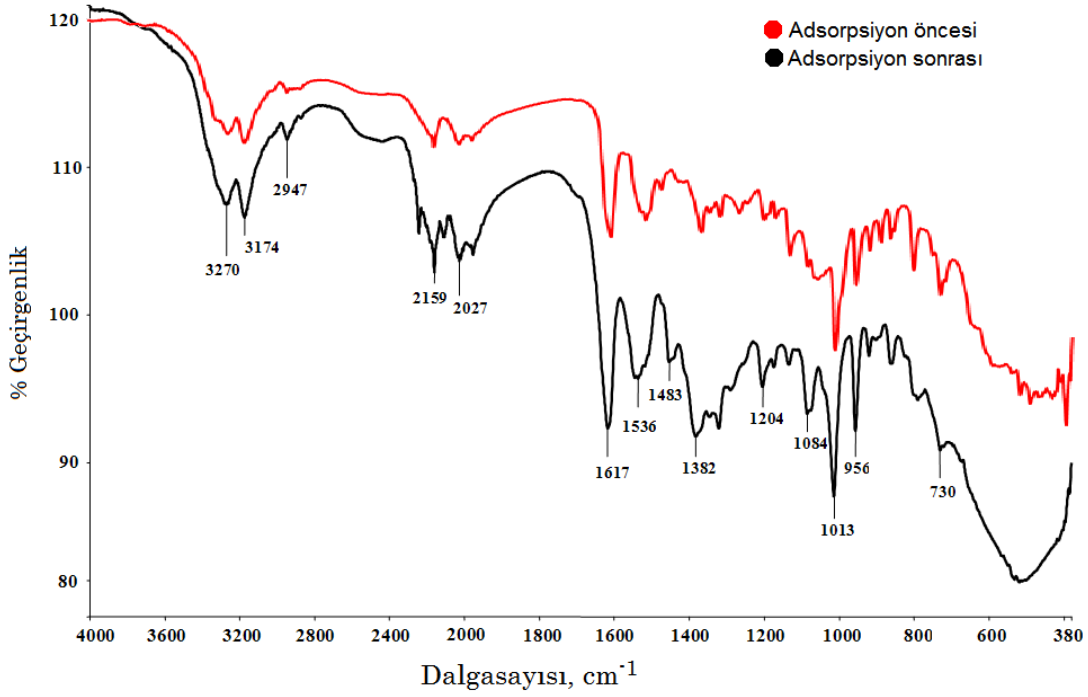
Şekil 6.32 : Adsorpsiyon ve desorpsiyon şartlarının incelenmesi.

(250mg sorbent, 25 ml çözelti, 25°C, 180 dakika 600 d/d karıştırma hızı)

Şekil 6.32'den görüleceği üzere sorbent desorpsiyon işleminden sonra en az beş kez tekrar tekrar kullanıldığında adsorpsiyon ve desorpsiyon işlemlerinden yaklaşık olarak % 10'luk kayıp gözlenmektedir. Bu kayıp literatürde var olan bilgiler ile örtüşmektedir.

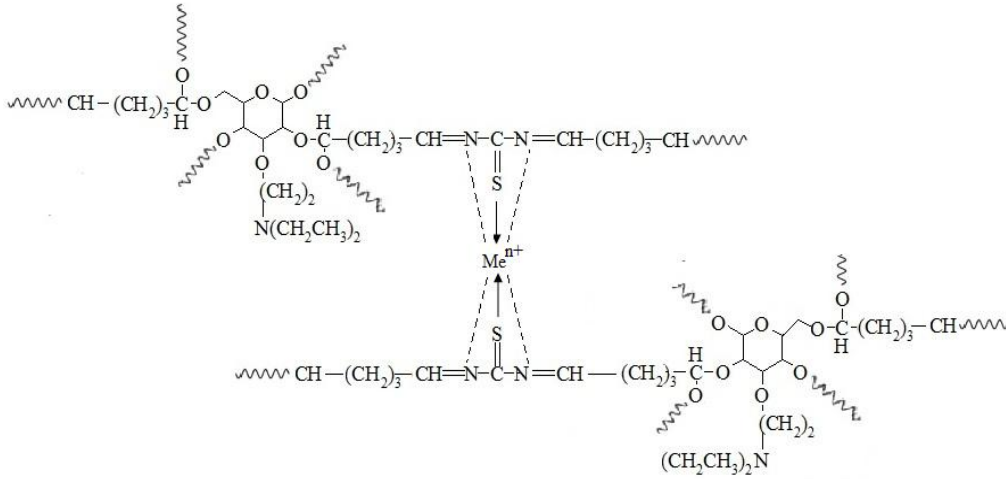
6.4.8 Adsorpsiyondan sonra sorbentin karakterizasyonu

Adsorpsiyon sonrası adsorbanda gerçekleşen değişiklikleri belirlemek ve Pt ve Pd iyonlarının hangi atomlarla etkileşime girerek adsorban tarafından tutunduklarını tespit etmek amacıyla FTIR analizi yapılmıştır. Şekil 6.33'den görüleceği üzere adsorpsiyon öncesi ve sonrası adsorban bünyesinde bulunan C=S ($1013-1382\text{ cm}^{-1}$), C-N ($1536-1483\text{ cm}^{-1}$) ve C=N (1617 cm^{-1}) gruplarının dalga boylarında kaymalar olduğu görülmektedir. Bu değişiklikler adsorpsiyon işleminin bu gruplar üzerinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır. Dalga boylarındaki bu değişiklikler sorbentin yapısında bulunan S ve N atomlarının adsorpsiyonda önemli rol oynadığını göstermektedir[81, 91].



Şekil 6.33 : Sorbentin adsorpsiyon sonrası FTIR spektrumu.

Bu veriler doğrultusunda tahmini reaksiyon mekanizması aşağıda Şekil 6.34’de açıklanmıştır. Görüldüğü üzere Pt ve Pd iyonlarının adsorban bünyesinde bulunan tiyoüre grubu tarafından şelat yapıda tutulduğu ve adsorpsiyon işleminin selektif olarak gerçekleştiği anlaşılmaktadır.



Şekil 6.34 : Tahmini reaksiyon mekanizması (M_e^{n+} : Pt veya Pd).

7. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Dünya genelinde PGE sektöründe artan talebin dengelenebilmesi için PGE içeren atıkların geri kazanımı her geçen gün önem kazanmaktadır. 2013 yılı verilerine göre yılda 192 ton Pt üretimi yapılırken 262 ton Pt kullanılmıştır. Bu arz talep ilişkisini dengeleyebilmek için geri kazanım çok büyük önem arz etmektedir. Arz talep arasındaki büyük fark diğer PGE için de bulunmaktadır. Bu geri kazanım işleminin yapılabilmesi, atığın içerisindeki PGE konsantrasyonlarının doğru olarak belirlenebilmesi ile mümkün olabilmektedir. Ayrıca atık içerisindeki PGE miktarının tespit edilmesi atığın ne kadar ticari bir değere sahip olduğunu açığa çıkarmakta ve dolayısıyla atığın geri kazanılma potansiyeli hakkında bilgi vermektedir.

Bu çalışmada halen ticari bir değere sahip otomobil katalitik konvertörlerinde bulunan Pt, Pd ve Rh metallerinin NiS-AA metodu ile geri kazanım şartlarına etki eden parametrelerin optimizasyonu çalışmaları gerçekleştirilmiştir. NiS-AA deneyleri sonrası elde edilen PGE içeren çözeltilerden bir sorbent yardımıyla Pt ve Pd iyonlarının geri kazanım şartları belirlenmiştir.

NiS-AA yöntemi literatürde var olan diğer PGE yöntemleriyle (asidik çözümlendirme, alkali eritiş) kıyaslandığında; örneği daha iyi temsil etmesi, analit kaybını en aza indirmesi, kontaminasyon ve girişimleri minimum seviyede tutması ve analiz sonuçlarının tekrarlanabilir olması gibi birçok avantajı bulunmaktadır. Ayrıca; korozyon ve zehirli reaktiflerin kullanılmaması gibi avantajları bulunmaktadır. Bu yöntem sayesinde örnek mg/kg mertebesindeki PGE'ler kolaylıkla tayin edilebilmektedir.

Bu çalışmada NiS-AA metodundaki (cürufleştiriciler, nikel tipleri, reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon süresi) parametreler optimize edilmiştir. Optimum şartlara göre 5 gr katalitik konvertör tozu karışımı; 57,5 g cürufleştirici, 6,4 gr NiO, 4,2 gr S ile 975°C de 90 dakika eritme sonucu elde edilen geri kazanım verimleri % 99 ve üzerinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen en iyi geri kazanım verimleri standart referans malzemeye (SRM) uygulanarak elde edilen sonuçların sertifika değerleri ile

kıyaslanmıştır. SRM 2557 den Pt, Pd ve Rh için geri kazanım sonuçları sırasıyla % 99,6, %99,4 ve %98,5 olarak bulunmuştur.

Literatürde katalitik konvertörlerden PGE'lerin geri kazanımına yönelik yapılan çalışmalarda, kral suyu ile klasik yaş ve asidik mikrodalga ve alkali eritiş yöntemi ile çözümlendirme yöntemleri kullanılmıştır. Klasik yaş ve mikro dalga çözümlendirme yöntemlerinde katalitik konvertör tozunu tamamen çözebilmek için kral suyu, hidroflorik asit ve sülfürik asit ile kombine edilmiştir. Bu yöntemde Pt ve Pd geri kazanım verimleri % 98 ve üzerinde elde edilirken, Rh geri kazanım verimleri % 80 civarında kalmaktadır. Rh geri kazanım veriminin düşük kalmasındaki başlıca neden rodyumun rodyum trioksite dönüşerek çözünmez bir form oluşmasıdır. Alkali çözümlendirme yönteminde örnek sodyum peroksit ve sodyum hidroksit ile ergitilip çözeltiye alınmaktadır. Bu yöntemde katalitik konvertör tozu tamamen çözeltiye alınabilmekte ve geri kazanım verimleri PGE'ler için % 99 ve üzerinde gerçekleşmektedir, fakat çözeltiye alınan örnek içerisinde PGE'lerin tayin edilmesi ve PGE'lerin geri kazanılmasında yüksek konsantrasyonlardaki empüriteler ciddi sorunlar yaratmaktadır.

NiS-AA deneyleri sonunda elde edilen PGE içeren çözeltilerden Pt ve Pd iyonları DEAE-S/TU/GA adsorbantı tarafından geri kazanım şartlarına etki eden parametreler (çözeltinin pH değeri, sorbent miktarı, adsorpsiyon süresi, adsorpsiyon sıcaklığı ve adsorpsiyon kinetiği) incelenmiştir. Aktivasyon enerjileri Pt ve Pd için sırasıyla 77,70 kJ/mol ve 16,59 kJ/mol hesaplanmıştır. Sorbentin tekrar kullanılabilirliğini belirlemek amacıyla desorpsiyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Yapılan desorpsiyon çalışmalarında 1,0 M HCl-1,0 M Tü en iyi elüant olarak tespit edilmiştir. Sorbentin dört defa adsorpsiyon ve desorpsiyon deneylerinde kullanılması ile % 85 verimle geri kazanım sağlanmıştır.

Sonuç olarak; NiS-AA metodu ile her türlü katı örnekten (çeşitli cevherler; katalitik konvertörler; anot çamurları; kuyumcu ramatları v.b.) PGE'lerin geri kazanımı ve analizi için uygun bir yöntem olduğu ispatlanmıştır.

Deneylerin gerçekleştirildiği potalar normal küpelasyon potalarından farklı olarak alüminyum oksitten yaptırılmış ve farklı olarak dizayn edilmiştir (konik şekil). Ayar evlerinde NiS-AA nin seri olarak gerçekleştirileceği çalışmalara uygun olmayan bu tip potaların yerine grafit potaların kullanılmasını da mümkün olabileceği

öngörülmektedir. Seri üretim koşullarında yapılacak NiS-AA'nın grafit potalarda gerçekleştirilmesi potanın üstünü odun talaşı ile kapatmayı ortadan kaldırılabilir.

Bu çalışma sonucunda, NiS-AA çalışmasından elde edilen veriler neticesinde deneysel tasarım programları uygulanarak daha farklı örnekler için ikinci bir çalışma yapılabilir. İleriki çalışmalarda yukarıda bahsedilen parametre koşulların iyileştirilmesi ile her türlü örnek için uygulanabilir metotlar üretilebilir.

NiS-AA deneylerinden elde edilen çözelti içerisinde bulunan Rh iyonlarının geri kazanılabilmesi için sorbent farklı organik gruplarla modifiye edilerek Rh iyonlarının geri kazanım şartları incelenebilir. NiS-AA deneyleri sonrası elde edilen PGE çözeltisi için solvent ekstraksiyon deneyleri yapılarak bir ön zenginleştirme ile yeni bir çalışma da yapılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Hoffman, E., Naldrett, A., Van Loon, J., Hancock, R. Manson, A.** (1978). The determination of all the platinum group elements and gold in rocks and ore by neutron activation analysis after preconcentration by a nickel sulphide fire-assay technique on large samples. *Analytica Chimica Acta*, 102, 157-166.
- [2] **Mladenova, E., Karadjova, I. Tsalev, D. L.** (2012). Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum. *Journal of Separation Science*, 35 (10-11), 1249-65.
- [3] **Boisvert, R., Bergeron, M. Turcotte, J.** (1991). Reexamination of the determination of palladium, platinum and rhodium in rocks by nickel sulfide fire assay followed by graphite-furnace atomic-absorption measurements. *Analytica Chimica Acta*, 246 (2), 365-373.
- [4] **Puig, A. I. Alvarado, J. I.** (2006). Evaluation of four sample treatments for determination of platinum in automotive catalytic converters by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 61 (9), 1050-1053.
- [5] **Petrova, P. P., Velichkov, S. V., Havezov, I. P. Daskalova, N. N.** (2009). Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry - line selection and accuracy in the determination of platinum, palladium, rhodium, barium and lead in automotive catalytic converters. *Bulgarian Chemical Communications*, 41 (1), 65-71.
- [6] **Compernelle, S., Wambeke, D., De Raedt, I., Kimpe, K. Vanhaecke, F.** (2011). Direct determination of pd, pt and rh in fire assay lead buttons by laser ablation-icp-oes: Automotive exhaust catalysts as an example. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (8), 1679-1684.
- [7] **Jackson, S. E., Fryer, B. J., Gosse, W., Healey, D. C., Longerich, H. P. Strong, D. F.** (1990). Determination of the precious metals in geological-materials by inductively coupled plasma mass-spectrometry (icp-ms) with nickel sulfide fire-assay collection and tellurium coprecipitation. *Chemical Geology*, 83 (1-2), 119-132.
- [8] **Plessen, H. G. Erzinger, J.** (1998). Determination of the platinum-group elements and gold in twenty rock reference materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry (icp-ms) after pre-concentration by nickel sulfide fire assay. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22 (2), 187-194.

- [9] **Ravizza, G. Pyle, D.** (1997). Pge and os isotopic analyses of single sample aliquots with nis fire assay preconcentration. *Chemical Geology*, 141 (3-4), 251-268.
- [10] **Shepard, O. C. Dietrich, W. F.** (1940). *Fire assaying*. McGraw-Hill Book Company, New York.
- [11] **Hoover, H. C. Hoover, L. H.** (1950). *Georgius agricola de re metallica*. Dover Publications, Inc., New York.
- [12] **Skoog, D. A. W. D. M. H. F. J. C. S. R.** (2014). *Fundamentals of analytical chemistry*. Brooks Cole, Canada.
- [13] **Turan, A.** (2009). *Keban yöresi piritik refrakter altın cevherlerinin ateş analizi optimizasyonu*, (Yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [14] **Bugbee, E. E.** (1922). *A textbook of fire assaying*. John Wiley & Sons, Incorporated, USA.
- [15] **Shubert, R. H.** (1993). Method for the assay and recovery of precious metals. *USA Patent*, No. US5238485.
- [16] **McIntosh, K. S.** (2004). *The systems engineering of automated fire assay laboratories for the analysis of the precious metals*, (Doktora tezi), Stellenbosch Üniversitesi.
- [17] **Payette, M.** (1997). *The determination of platinum, palladium and rhodium in autocatalyst an exploration of sample preparation techniques for the rapid sequential multi-elementai icp-ms analysis*, (Yüksek lisans tezi), Laurentian Üniversitesi.
- [18] **Kelly, Z. Ojebuoboh, F.** (2002). Producing bismuth trioxide and its application in fire assaying. *JOM-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 54 (4), 42-45.
- [19] **Francisco, D. W.** (1994). Fire refining precious metals asay method. *USA Patent*, No. US5279644.
- [20] **Joseph, H., Riley, L. B. Goss, W. D.** (1977). *A manual on fire assaying and determination of the noble metals in geological materials*. U.S. Geological Survey Bulletin 1445, Washington.
- [21] **Coulson, R.** (1958). The origins of quantitative inorganic analysis. *Talanta*, 1 (3), 256-262.
- [22] **Biringuccio, V.** (1959). *Pirotechnia*. Courier Dover Publications, New York.
- [23] **Van Loon, J. C.** (1984). Accurate determination of the noble metals i. Sample decomposition and methods of separation. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 3 (10), 272-275.

- [24] **Kallmann, S.** (1987). A survey of the determination of the platinum group elements. *Talanta*, 34 (8), 677-98.
- [25] **Barefoot, R. R. Van Loon, J. C.** (1999). Recent advances in the determination of the platinum group elements and gold. *Talanta*, 49 (1), 1-14.
- [26] **Rao, C. Reddi, G.** (2000). Platinum group metals (pgm); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19 (9), 565-586.
- [27] **Fuat Yavuz, B.** (1977). *Ekstraktif metalurji prensipleri*. İTÜ Yayın Evi, İTÜ, İstanbul.
- [28] **Volsky, A. Sergievskaya, E.** (1978). *Theory of metallurgical processes*. Mir Publishers, Moscow.
- [29] **Habashi, F.** (1969). *Principles of extractive metallurgy*. CRC Press, USA.
- [30] **Frimpong, A., Fryer, B. J., Longerich, H. P., Chen, Z. Jackson, S. E.** (1995). Recovery of precious metals using nickel sulfide fire assay collection - problems at nanogram per gram concentrations. *Analyst*, 120 (6), 1675-1680.
- [31] **Herring, D. P., Price, B.D., Staunton, W.P.** (1987). *Platinum group metal analysis an overview*. Paper presented at the AusIMM Kalgoorlie Branch, Equipment in the minerals industry: Exploration, Mining and Processing Conference, Kalgoorlie, Western Australia.
- [32] **Oguri, K., Shimoda, G. Tatsumi, Y.** (1999). Quantitative determination of gold and the platinum-group elements in geological samples using improved nis fire-assay and tellurium coprecipitation with inductively coupled plasma mass spectrometry (icp-ms). *Chemical Geology*, 157 (3-4), 189-197.
- [33] **Shinotsuka, K., Suzuki, K. Tatsumi, Y.,** (2003). *Determination of platinum group elements using preconcentration by nickel sulfide fire assay, followed by tellurium coprecipitation*; IFREE: IFREE, pp 373-378.
- [34] **Juvonen, R.** (1999). *Analysis of gold and the platinum group elements in geological samples*. Geol. Survey of Finland Chem. Lab., Helsinki.
- [35] **Balaram, V., Mathur, R., Banakar, V. K., Hein, J. R., Rao, C. R. M., Rao, T. G. Dasaram, B.** (2006). Determination of the platinum-group elements (pge) and gold (au) in manganese nodule reference samples by nickel sulfide fire-assay and te coprecipitation with icp-ms. *Indian Journal of Marine Sciences*, 35 (1), 7-16.
- [36] **Enzweiler, J., Potts, P. J. Jarvis, K. E.** (1995). Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope-dilution inductively-coupled plasma-mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation. *Analyst*, 120 (5), 1391-1396.

- [37] **Tylecote, R. F.** (1976). *A history of metallurgy*. Maney Publishers, UK.
- [38] **Rao, C. R. M. Reddi, G. S.** (2000). Platinum group metals (pgm); occurrence, use and recent trends in their determination. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 19 (9), 565-586.
- [39] **Lide, D. R.** (2004). *Crc handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- [40] **Aktas, S. Morcali, M. H.** (2011). Platinum recovery from dilute platinum solutions using activated carbon. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (11), 2554-2558.
- [41] **USGS Mineral Commodity Specialist Platinum-Group Metals Statistics and Information.** (2014). USGS den Erişim Tarihi: 01.05.2014, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/platinum/index.html#myb>
- [42] **Johnson Matthey Platinum Today** Johnson Matthey den Erişim Tarihi: 01.03.2014, <http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data-tables>
- [43] **Aktas, S.** (2012). Cementation of rhodium from waste chloride solutions using copper powder. *International Journal of Mineral Processing*, 114, 100-105.
- [44] **Aktas, S.** (2011). Rhodium recovery from rhodium-containing waste rinsing water via cementation using zinc powder. *Hydrometallurgy*, 106 (1-2), 71-75.
- [45] **Beary, E. Paulsen, P.** (1995). Development of high-accuracy icp mass spectrometric procedures for the quantification of pt, pd, rh, and pb in used auto catalysts. *Analytical Chemistry*, 67 (18), 3193-3201.
- [46] **Jimenez de Aberasturi, D., Pinedo, R., Ruiz de Larramendi, I., Ruiz de Larramendi, J. I. Rojo, T.** (2011). Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. *Minerals Engineering*, 24 (6), 505-513.
- [47] **Kizilaslan, E., Aktas, S. Sesen, M. K.** (2009). Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 33, 83-90.
- [48] **Todand, M. M., JarviS, I. Jarvis, K. E.** (1995). Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials by icp-ms. *Chemical Geology*, 124 (1), 21-36.
- [49] **Robert, R., Palmer, R. van Wyk, E.,** (1971). *Concentration of the noble metals by a fire-assay technique using nickel sulphide as the collector*; 1371; National Institute for Metallurgy: Johannesburg, South Africa, pp 1-16.

- [50] **Heywood, J. B.** (1988). *Internal combustion engine fundamentals*. McGraw-Hill New York.
- [51] **Kizilaslan, E.** (2008). *Katalitik konvertörlerden platin geri kazanımı ve optimizasyonu*, (Yüksek lisans tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [52] **Wilfried, S.** (2000). *Motorlu taşıt tekniği*. MEB Yayınları, Türkiye.
- [53] **Colombo, C.** (2008). *The speciation and bioavailability of platinum, palladium and rhodium in the environment*, (Doktora tezi), Imperial College London.
- [54] **Angelidis, T. N. Papadakis, V. G.** (1997). Partial regeneration of an aged commercial automotive catalyst. *Applied Catalysis B-Environmental*, 12 (2-3), 193-206.
- [55] **Dinler, N. Yücel, N.** (2003). Karbüratörlü bir motora üç yollu katalitik konvertör uygulanması. *Gazi Üniversitesi Mühendislik ve Mimarlık Fak. Dergisi*, 18 (1), 57-70.
- [56] **Dean, J. G., Bosqui, F. L. Lanouette, K. H.** (1972). Removing heavy metals from waste water. *Environmental Science & Technology*, 6 (6), 518-522.
- [57] **Denton, T.** (2004). *Automobile electrical and electronic systems*. Routledge, England.
- [58] **Bolinski, L.** (1991). *Platinum and rhodium recovery from scrapped automotive catalyst by oxidative acid chloride leaching*, (Yüksek lisans tezi), McGill Üniversitesi.
- [59] **Keskin, A.** (2011). Dizel partikül filtrelerinde rejenerasyon yöntemi. *Mühendis ve Makina*, 52 (615), 54-61.
- [60] **Harjanto, S., Cao, Y., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami, T., Kasahara, K., Okumura, Y., Liu, K. Fujita, T.** (2006). Leaching of pt, pd and rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions. *Materials Transactions*, 47 (1), 129-135.
- [61] **Cao, Y. C., Harjanto, S., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami, T., Kasahara, K., Okumura, Y. Fujita, T.** (2006). Kinetic study on the leaching of pt, pd and rh from automotive catalyst residue by using chloride solutions. *Materials Transactions*, 47 (8), 2015-2024.
- [62] **Rumpold, R. Antrekowitsch, J.** (2012). *Recycling of platinum group metals from automotive catalysts by an acidic leaching process* Paper presented at the Fifth International Platinum Conference, Platinum 2012, Sun City, South Africa. http://www.platinum.org.za/Pt2012/Papers/695-714_Rumpold.pdf
- [63] **Chen, J. Huang, K.** (2006). A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation. *Hydrometallurgy*, 82 (3-4), 164-171.

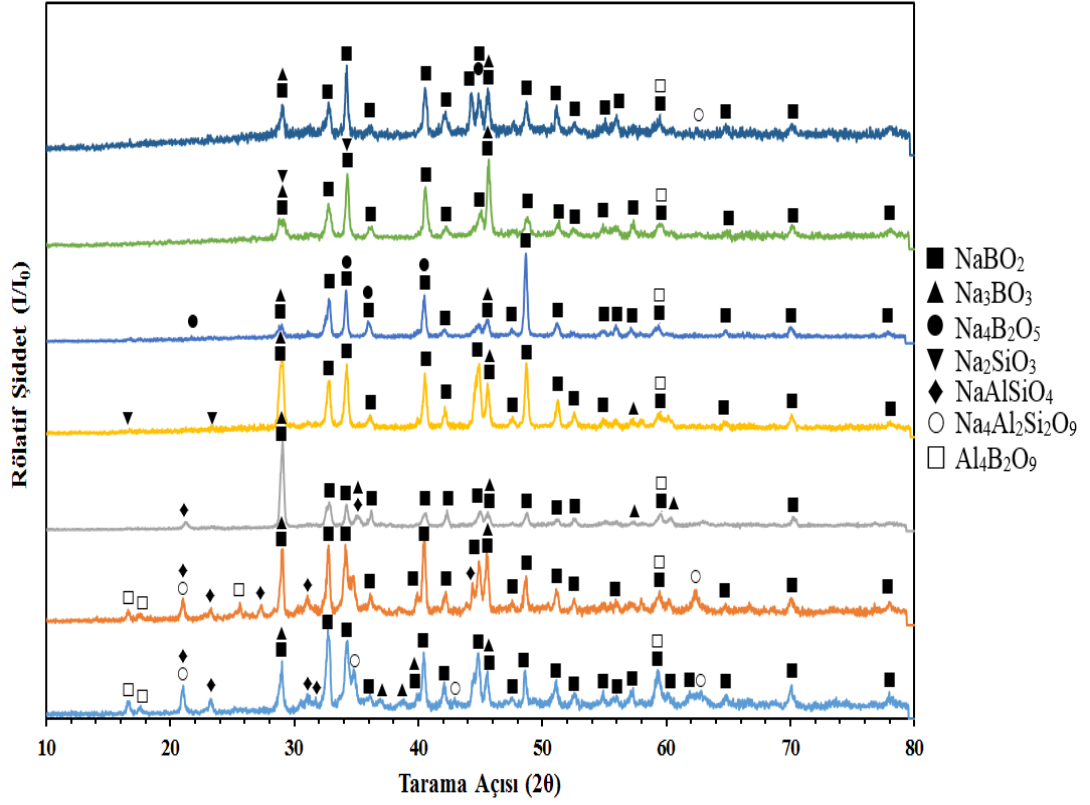
- [64] **Savard, D., Barnes, S. J. Meisel, T.** (2010). Comparison between nickel-sulfur fire assay to co-precipitation and isotope dilution with high-pressure asher acid digestion for the determination of platinum-group elements, rhenium and gold. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 34 (3), 281-291.
- [65] **Kokot, S., King, G., Keller, H. R. Massart, D. L.** (1992). Microwave digestion - an analysis of procedures. *Analytica Chimica Acta*, 259 (2), 267-279.
- [66] **Zereini, F., Skerstupp, B. Urban, H.** (1994). Comparison between the use of sodium and lithium tetraborate in platinum-group element determination by nickel sulfide fire-assay. *Geostandards Newsletter*, 18 (1), 105-109.
- [67] **Juvonen, R., Lakomaa, T. Soikkeli, L.** (2002). Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by icp-ms after nickel sulphide fire assay: Difficulties encountered with different types of geological samples. *Talanta*, 58 (3), 595-603.
- [68] **Khanna, P. P. Siddaiah, N. S.** (2010). Determination of palladium and platinum in refractory samples with inductively coupled plasma-mass spectrometry (icp-ms) using improved nis fire assay. *Himalayan Geology*, 31 (1), 23-27.
- [69] **Li, C. S., Chai, C. F., Li, X. L. Mao, X. Y.** (1998). Determination of platinum-group elements and gold in two russian candidate reference materials schs-1 and slg-1 by icp-ms after nickel sulfide fire assay preconcentration. *Geostandards Newsletter-the Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 22 (2), 195-197.
- [70] **Anderson, C. G.**, *Fundamentals of the analysis of gold, silver and platinum group metals*; Metallurgical Processing: Montana Tech.
- [71] **Kallmann, S.** (1984). Analytical-chemistry of the precious metals. *Analytical Chemistry*, 56 (9), 1020-1026.
- [72] **Douglas, A. S. Donald, M.** (1998). *Principles of instrumental analysis*. Brooks/Cole, Thompson Learning, New York.
- [73] **Petrucci, R. H., Harwood, W. S. Madura, J. D.** (2007). *General chemistry: Principles and modern applications*. Prentice Hall, USA.
- [74] **Baysal, A.** (2011). *İnsan saç örneklerinde eser elementlerin katı örnekleme atomik absorpsiyon yöntemi ile tayini*, (Doktora tezi), İstanbul Teknik Üniversitesi.
- [75] **Gündüz, T.** (2007). *İnstrümental analiz*. Gazi Kitabevi.
- [76] **Couch, E. L.** (1969). Boron contamination from platinum crucibles. *Clays and Clay Minerals*, 17 (1), 38-41.

- [77] **Sun, Y., Chu, Z., Sun, M. Xia, X.** (2009). An improved fe-ni sulfide fire assay method for determination of re, platinum group elements, and os isotopic ratios by inductively coupled plasma- and negative thermal ionization-mass spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 63 (11), 1232-7.
- [78] **Resano, M., Garcia-Ruiz, E., McIntosh, K. S. Vanhaecke, F.** (2008). Laser ablation-inductively coupled plasma-dynamic reaction cell-mass spectrometry for the determination of platinum group metals and gold in nis buttons obtained by fire assay of platiniferous ores. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 (12), 1599-1609.
- [79] **Resano, M., McIntosh, K. S. Vanhaecke, F.** (2012). Laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry using a double-focusing sector field mass spectrometer of mattauch–herzog geometry and an array detector for the determination of platinum group metals and gold in nis buttons obtained by fire assay of platiniferous ores. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (1), 165.
- [80] **Johnson, A. W.** (1999). *Invitation to organic chemistry*. Jones and Bartlett Publishers, Sudbury, Canada.
- [81] **E. Guibal, T. V., R. Navarro Mendoza** (2000). Synthesis and characterization of a thiourea derivative of chitosan for platinum recovery. *Journal of Applied Polymer Science*, 75, 119–134.
- [82] **Abd El-Ghaffar, M. A., Mohamed, M. H. Elwakeel, K. Z.** (2009). Adsorption of silver(i) on synthetic chelating polymer derived from 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol and glutaraldehyde. *Chemical Engineering Journal*, 151 (1-3), 30-38.
- [83] **Zhou, L., Xu, J., Liang, X. Liu, Z.** (2010). Adsorption of platinum(iv) and palladium(ii) from aqueous solution by magnetic cross-linking chitosan nanoparticles modified with ethylenediamine. *Journal of Hazardous Materials*, 182 (1-3), 518-24.
- [84] **Van Nguyen, N., Lee, J.-c., Kim, S.-k., Jha, M. K., Chung, K.-S. Jeong, J.** (2010). Adsorption of gold(iii) from waste rinse water of semiconductor manufacturing industries using amberlite xad-7hp resin. *Gold Bulletin*, 43 (3), 200-208.
- [85] **Tasdelen, C., Aktas, S., Acma, E. Guvenilir, Y.** (2009). Gold recovery from dilute gold solutions using deae-cellulose. *Hydrometallurgy*, 96 (3), 253-257.
- [86] **Morcali, M. H., Zeytuncu, B. Yucel, O.** (2013). Platinum uptake from chloride solutions using biosorbents. *Materials Research-Ibero-American Journal of Materials*, 16 (2), 528-538.
- [87] **Morcali, M. H., Zeytuncu, B., Aktas, S., Yucel, O. Gulluoglu, A. N.** (2013). Platinum adsorption from chloride media using carbonized biomass and commercial sorbent. *Minerals & Metallurgical Processing*, 30 (2), 129-136.

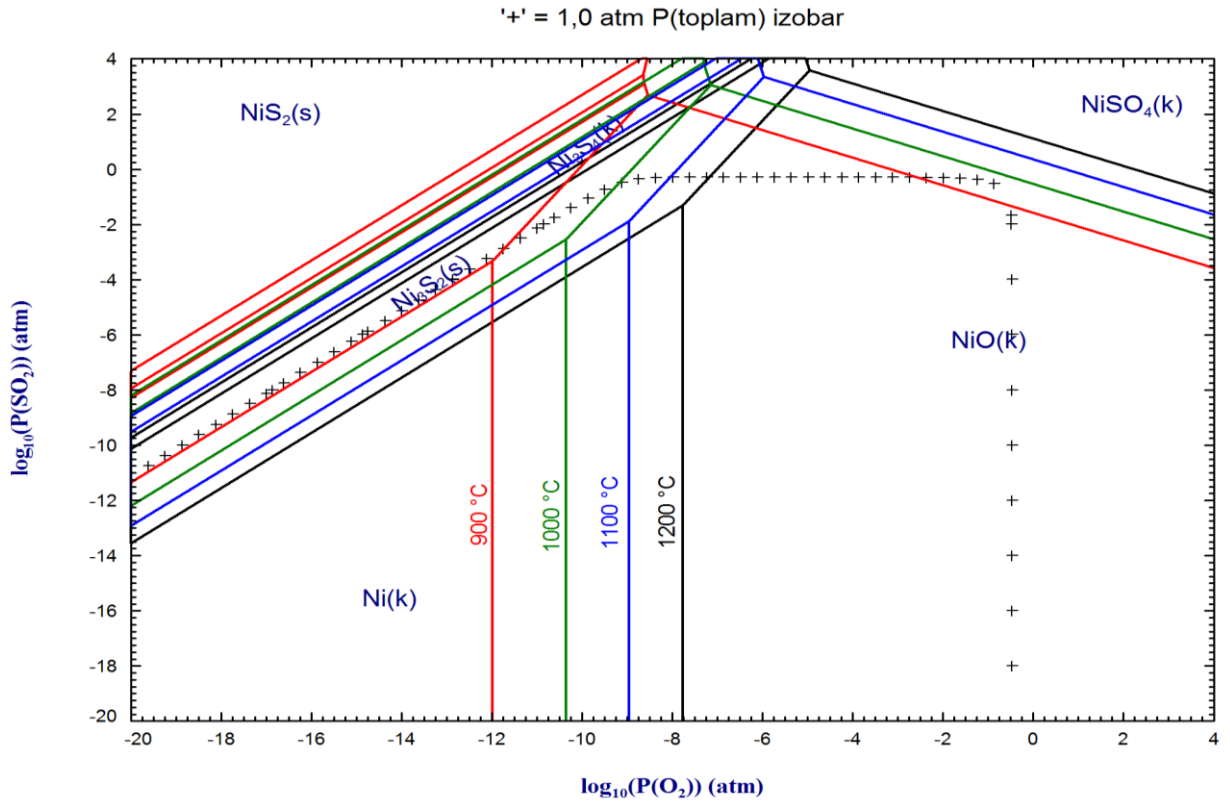
- [88] **Pearson, R. G.** (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85 (22), 3533-3539.
- [89] **Morcali, M. H., Zeytuncu, B., Akman, S. Yucel, O.** (2014). Sorption of gold from electronic waste solutions by a commercial sorbent. *Chemical Engineering Communications*, 201 (8), 1041-1053.
- [90] **Aktas, S. Morcali, M. H.** (2011). Gold uptake from dilute chloride solutions by a lewattit tp 214 and activated rice husk. *International Journal of Mineral Processing*, 101 (1-4), 63-70.
- [91] **Damink, L. H. H. O., Dijkstra, P. J., Vanluyn, M. J. A., Vanwachem, P. B., Nieuwenhuis, P. Feijen, J.** (1995). Glutaraldehyde as a cross-linking agent for collagen-based biomaterials. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*, 6 (8), 460-472.

EKLER

EK A: Cürüflara ait analiz sonuçları ve faz diyağramları.



Şekil A.1 : Cürüflara ait XRD diyağramları.



Şekil A.2 : Değişen sıcaklıklara göre NiS denge diyağramı.

Çizelge A.1 : Cürüflara ait kimyasal analiz sonuçları.

% Ağırlıkça								
Deney No	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂	CeO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	NiO
5	6,6	19,1	69,6	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
9	5,4	29,8	61,0	0,3	0,2	2,7	0,4	0,1
13	6,2	32,8	56,6	0,3	0,3	3,2	0,5	0,2
21	5,9	35,8	54,1	0,3	0,2	3,0	0,4	0,2
26	5,8	38,1	51,9	0,3	0,2	2,9	0,4	0,2
27	6,2	39,8	49,6	0,3	0,3	3,1	0,4	0,2
28	6,4	42,7	46,3	0,4	0,3	3,3	0,5	0,2
29	6,7	44,7	43,8	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
36	5,8	48,8	41,3	0,3	0,2	2,9	0,4	0,1
39	7,1	49,7	38,1	0,4	0,3	3,6	0,5	0,2
43	6,8	19,0	69,3	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
45	6,9	28,9	59,2	0,4	0,3	3,5	0,5	0,2
47	6,9	35,0	52,9	0,4	0,3	3,5	0,5	0,2
49	7,0	38,4	49,5	0,4	0,3	3,5	0,5	0,2
51	7,1	41,4	46,4	0,4	0,3	3,6	0,5	0,2
53	7,1	43,8	44,1	0,4	0,3	3,6	0,5	0,2
55	7,1	47,0	40,8	0,4	0,3	3,6	0,5	0,2
57	7,1	50,8	36,9	0,4	0,3	3,6	0,5	0,2
59	7,2	52,9	34,8	0,4	0,3	3,7	0,5	0,2
61	7,2	54,3	33,4	0,4	0,3	3,7	0,5	0,2
63	6,9	28,9	59,2	0,4	0,3	3,5	0,5	0,2
65	7,9	28,6	58,6	0,4	0,3	3,5	0,5	0,2
67	8,4	28,5	58,3	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
69	8,8	28,3	57,9	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
71	9,8	28,0	57,4	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
73	10,7	27,8	56,8	0,4	0,3	3,4	0,5	0,2
75	12,5	27,2	55,7	0,4	0,3	3,3	0,5	0,2
77	14,2	26,7	54,6	0,4	0,3	3,2	0,5	0,2
79	15,8	26,2	53,5	0,3	0,3	3,1	0,5	0,2

Çizelge A.2 : Cürüflara ait kimyasal analiz sonuçları.

Üçlü faz diyagramı için SiO₂-B₂O₃-Na₂O değerlerinin %100'e tamamlanması			
Deney No	SiO₂	B₂O₃	Na₂O
5	7,2	19,9	72,9
9	7,3	30,4	62,3
13	7,4	36,9	55,7
21	7,4	40,4	52,2
26	7,4	43,7	48,9
27	7,5	46,1	46,4
28	7,5	49,5	43,0
29	7,5	53,6	38,9
36	7,6	55,8	36,6
39	7,6	57,3	35,1
43	6,9	28,9	59,2
45	7,9	28,6	58,5
47	8,4	28,4	58,2
49	8,8	28,3	57,9
51	9,8	28,0	57,2
53	10,7	27,7	56,8
55	12,5	27,2	55,7
57	14,2	26,6	54,5
59	15,8	26,17	53,5
61	6,8	19,00	69,3
63	6,9	28,93	59,2
65	6,9	35,0	53,0
67	7,0	38,4	49,6
69	7,1	41,4	46,5
71	7,1	43,8	44,1
73	7,1	47,0	40,8
75	7,1	50,8	36,9
77	7,2	52,9	34,7
79	7,2	54,4	33,4

Çizelge A.3 : NiS düğmesinde toplanan PGE'lerin konsantrasyonları.

Deneý No.	Başlanagıç konsantrasyonları (mg/kg)	Deneý Őartları	Değişen parametreler		Pt (mg/kg)			Pd (mg/kg)			Rh (mg/kg)		
					Na ₂ B ₄ O ₇	K ₂ B ₄ O ₇	Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	K ₂ B ₄ O ₇	Li ₂ B ₄ O ₇	Na ₂ B ₄ O ₇	K ₂ B ₄ O ₇	Li ₂ B ₄ O ₇
1	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	Ağırlıkça 0,53 X ₂ B ₄ O ₇ :Na ₂ CO ₃ , 6,36 g NiO, 5 _g S, 950°C, 60 dak. X: Na, K, Li	Boraks+soda / örneğ, g/g	3,8	503	486	454	1520	1320	1381	72	78	43
7				5,7	513	490	464	1605	1399	1473	78	89	45
13				7,6	544	520	450	1619	1492	1488	87	92	47
19				9,6	570	526	455	1633	1544	1545	93	96	52
25				11,5	645	600	486	1717	1564	1587	109	102	68
31				13,4	646	597	458	1654	1569	1566	107	99	69
37				15,3	620	580	462	1633	1470	1530	106	99	58
43				700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	6,36 g NiO, 5 _g S, 950°C, 60 dak.	Boraks//soda, g/g	0,26	484			1659		
45	0,53	645					1717			109			
47	0,79	506					1681			94			
49	1,00	497					1633			81			
51	1,25	518					1638			77			
53	1,50	480					1525			65			
55	2,00	457					1417			59			
57	3,00	471					1344			55			
59	4,00	403					1338			54			
61	5,00	372					1264			50			
63	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	6,36 g NiO, 5 _g S, 950°C, 60 dak.	Cürufľařtırıcı SiO ₂ , g	0	645			1717			109		
65				0,5	578			1618			99		
67				0,75	541			1614			88		
69				1	529			1587			86		
71				1,5	523			1622			85		
73				2	508			1648			83		
75				3	492			1614			79		
77				4	495			1636			78		
79				5	439			1615			70		
81	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	5 g S, 950°C, 60 dak.	Nikel tipi	NiCO ₃	439			1732			88		
83				NiO	645			1733			94		
85				Ni	440			1638			57		
87	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	6,36 g NiO, 5 _g S, 950°C, 60 dak.	Ni/S oranı	0,5	413			1211			65		
89				0,75	609			1615			101		
91				1,0	645			1718			109		
93				1,25	637			1707			106		
95				1,5	616			1596			101		
97				2,0	588			1578			96		
99				3,0	539			1450			91		
101				4,0	511			1376			84		
103				5,0	476			1285			77		

Çizelge A.3 (devam) : NiS düğmesinde toplanan PGE'lerin konsantrasyonları.

Deney No.	Başlanagıç konsantrasyonları (mg/kg)	Deney şartları	Değişen parametler		Pt (mg/kg)	Pd (mg/kg)	Rh (mg/kg)
105	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	6,36 _g NiO, 5 _g S, 950°C, 60 dak.	Ni+S /örnek, g/g	0,5	602	1578	100
107				1,0	629	1688	106
109				2,0	645	1718	109
111				3,0	645	1718	109
113				4,0	645	1718	109
115				5,0	645	1718	109
117	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	6,36 _g NiO, 5 _g S, 60 dak.	Ergitme sıcaklığı, C	850	602	1604	101
119				875	623	1668	105
121				900	637	1688	107
123				950	645	1717	109
125				975	672	1776	113
127				1000	637	1727	106
129				1025	595	1615	99
131				1050	560	1531	92
133	700 Pt, 1835 Pd, 118 Rh	6,36 _g NiO, 5 _g S, 950°C.	Ergime süresi, dak.	30	602	1604	101
135				45	645	1717	109
137				60	672	1776	113
139				75	682	1801	115
141				90	698	1833	117
143				120	666	1764	110
145				150	634	1670	105
147				180	598	1623	99

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Mehmet Hakan MORCALI

Doğum Yeri ve Tarihi: Gaziantep, 1983

Adres: İstanbul Teknik Üniversitesi Kimya-Metalurji Fakültesi, Metalurji-Malzeme Müh. Bölümü, Maslak/İstanbul.

E-Posta: hakanmorcali@gmail.com, morcali@itu.edu.tr

Lisans: Kimya

Yüksek Lisans: Çevre Bilimleri

Mesleki Deneyim ve Ödüller: 2006 yılından itibaren İTÜ de uzman olarak çalışmaktadır.

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR/SUNUMLAR

- **Morcali, M.H.**, Akman, S., Yucel, O., 2014: Determination of the optimum NiS fire assay parameters for platinum in catalytic converters. *TMS 2014 143 rd. Annual Meeting and Exhibition proceedings*, February 16-20, 2014 San Diego, California, ABD.
- **Morcali, M.H.**, Akman, S., Yucel, O., 2014: Determination of the optimum NiS Fire Assay Parameters for Pt, Pd and Rh in Automotive Exhaust Catalytic Converters. *Chemical Engineering Communications*, <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2014.907569>.
- **Morcali, M.H.**, Akman, S., Yucel, O., 2014: Determination of Platinum, Palladium and Rhodium by Nickel Sulphide Fire Assay (Pre-Concentration) Method and Its Optimization. *Sigma Journal of Engineering and Natural Sciences*, 32, 211-220.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Aktas, S., Eyuboglu, C., **Morcali, M.H.**, Özbey, S., Sucuoglu, Y. Production of Chromium Oxide from Turkish Chromite Concentrate Using Ethanol.(2014) High Temperature Materials and Processes DOI: 10.1515/htmp-2014-0056.
- Zeytuncu, B., **Morcali, M.H.**, Akman, S., Yucel, O. Influence of polyvinyl alcohol amount on producing in situ photo-crosslinked thioamide functionalized nanofiber membranes. (2014) Journal of the Serbian Chemical Society, DOI: 10.2298/JSC140317083Z.
- **Morcali, M.H.**, Zeytuncu, B., Baysal, A., Akman, S., Yucel, O. Adsorption of copper and zinc from sulfate media on a commercial sorbent. (2014) Journal of Environmental Chemical Engineering, 2, (3), pp. 1655-1662.
- **Morcali, M.H.**, Zeytuncu, B., Akman, S., Yucel, O. Sorption of Gold from Electronic Waste Solutions by a Commercial Sorbent. (2014) Chemical Engineering Communications, 201 (8), pp. 1041-1053.
- Kokes, H., **Morcali, M.H.**, Acma, E. Dissolution of copper and iron from malachite ore and precipitation of copper sulfate pentahydrate by chemical process. (2014) Engineering Science and Technology, an International Journal, 17, (1), pp. 39-44.
- **Morcali, M.H.**, Zeytuncu, B., Yucel, O. Rhodium cementation from spent plating solution using Taguchi's method. (2013) Canadian Metallurgical Quarterly, 52 (4), pp. 488-491.
- Aktas, S., Gürcan, H., Keskin, A., **Morcali, M.H.**, Özbey, S., Yücel, O. Investigation of cobalt sulfate precipitation by alcohol and influencing factors. (2013) Minerals and Metallurgical Processing, 30 (3), pp. 174-179.
- **Morcali, M.H.**, Zeytuncu, B., Yucel, O. Comparison of the adsorption by rice hulls and Lewatit TP 214 of platinum from chloroplatinic solution. (2013) Journal of the Serbian Chemical Society, 78 (6), pp. 811-826.
- **Morcali, M.H.**, Zeytuncu, B., Aktas, S., Yucel, O., Gulluoglu, A.N. Platinum adsorption from chloride media using carbonized biomass and commercial sorbent. (2013) Minerals and Metallurgical Processing, 30 (2), pp. 129-136.
- Zeytuncu, B., **Morcali, M.H.**, Celik, O.H., Yucel, O. Investigation of optimum cementation conditions of ruthenium with experimental design. (2013) TMS Annual Meeting, pp. 261-268.
- **Morcali, M.H.**, Zeytuncu, B., Yucel, O. Platinum uptake from chloride solutions using biosorbents. (2013) Materials Research, 16 (2), pp. 528-538.
- Zeytuncu, B., **Morcali, M.H.**, Yucel, O. Recovery of platinum from dilute chloride media using biosorbents. (2013) TMS Annual Meeting, pp. 344-353.
- **Morcali, M.H.**, Yucel, O., Aydin, A., Derin, B. Carbothermic reduction of electric arc furnace dust and calcination of waelz oxide by semi-pilot scale rotary furnace. (2012) Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 48 (2), pp. 173-184.
- Aktas, S., **Morcali, M.H.** Gold uptake from dilute chloride solutions by a Lewatit TP 214 and activated rice husk. (2011) International Journal of Mineral Processing, 101 (1-4), pp. 63-70.

- Aktas, S., **Morcali, M.H.** Platinum recovery from dilute platinum solutions using activated carbon. (2011) Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition), 21 (11), pp. 2554-2558.
- Aktas, S., **Morcali, M.H.** Recovery of mercury from spent silver oxide button cells. (2011) Minerals and Metallurgical Processing, 28 (4), pp. 198-203.
- **Morcali, M.H.,** Aktas, S., Yucel, O. Silver recovery from waste radiographic films using different methods. (2010) TMS Annual Meeting, 3, pp. 473-478.
- Aktas, S., **Morcali, M.H.,** Yucel, O. Silver recovery from waste radiographic films by cementation and reduction. (2010) Canadian Metallurgical Quarterly, 49 (2), pp. 147-154.
- **Morcali, M.H.,** Derin, B., Aydin, A., Yucel, O. Removal of Pb, Cd and Cl from waelz oxide via pyrometallurgical process. (2009) TMS Annual Meeting, pp. 853-858.
- Turan, A., **Morcali, M.H.,** Yucel, O. The role of iron addition on the fire assay of pyritic ores. (2009) TMS Annual Meeting, pp. 693-699.
- **Morcali, M.H.,** Derin, B., Aydin, A., Yucel, O. A study on recovery of metallic values from EAF flue dusts. (2008) Proceedings of the 2008 Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology, REWAS 2008, pp. 605-609.

