

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HURDA KATALİTİK KONVERTÖRLERDEN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLER İLE PLATİN, PALADYUM VE RODYUMUN GERİ KAZANIMI
VE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Uğur AKMIRZA

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Met. ve Tekno. Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HURDA KATALİTİK KONVERTÖRLERDEN HİDROMETALURJİK
YÖNTEMLER İLE PLATİN, PALADYUM VE RODYUMUN GERİ KAZANIMI
VE OPTİMİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Uğur AKMIRZA
(506091249)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Met. ve Tekno. Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. M. Ercan AÇMA

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506091249 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Uğur AKMIRZA**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**HURDA KATALİTİK KONVERTÖRLERDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE PLATİN, PALADYUM VE RODYUMUN GERİ KAZANIMI VE OPTİMİZASYONU**” başlıklı tezini aşağıdaki imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı: **Prof. Dr. M. Ercan AÇMA**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof.Dr. Nilgün KUŞKONMAZ**
Yıldız Teknik Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ
İstanbul Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **04 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **29 Mayıs 2015**

Eşime ve kızıma,

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca değerli fikir ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, tez çalışmalarımda yapıcı ve öğretici desteğini benden maddi manevi hiçbir zaman esirgemeyen ve mühendisliği anlamama yardımcı olan ve tezimin deney aşamasında laboratuvar olanaklarının sağlanmasında maddi ve manevi yardımcı olan sevgili hocalarım Sayın Prof. Dr. M. Ercan AÇMA ve Sayın Yrd. Doç. Dr. M. Şeref SÖNMEZ ve Prof. Dr. Onuralp YÜCEL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım boyunca gece gündüz demeden kimyasal analizlerimi büyük bir titizlikle yapan ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Kimya Müh. Zehra İnci KOL' a teşekkür ederim.

Laboratuvar ekipmanları, sarf malzemeleri ve hammadde tedarikinde ve yurt dışında çeşitli işletmelerde değerli metal üretimi ve saflaştırılması hakkında tecrübe edindirdiği için Emak Geri Dönüşüm A.Ş.' ye ve özellikle babam kadar sevdiğim Mimar Mehmet Emin AKİDİL' e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Evliliğim boyunca olduğu gibi tez çalışmalarım da bana gösterdiği sabır, anlayış ve maddi ve manevi desteği hiç eksik olmayan benim yol arkadaşım, eşim Merve Acar AKMIRZA' ya ve hayatımıza güzellikler katacak henüz ismi bile belli olmayan doğacak çocuğumuza sonsuz sevgimi ve teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs 2015

Uğur AKMIRZA
Metalurji ve Malzeme Müh.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
TABLO LİSTESİ	xi
ŞEKİL LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEME	5
2.1 Platinin Grubu Metallerin Tarihçesi.....	5
2.2 Dünyada Platin Grubu Metal Sektörü Ve Kullanım Alanları	6
2.2.1 Platinin grubu metallerin kullanım alanları.....	9
2.3 Platin Grubu Metallerin Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri.....	11
2.3.1 Platin grubu metallerin fiziksel ve mekanik özellikleri	11
2.3.2 Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri ve izotopları	14
2.4 Platin Grubu Metallerin Üretim Teknolojileri.....	17
2.4.1 Platin grubu metallerin ekstraksiyonu	17
2.4.2 Diğer konsantrasyon yöntemleri	20
2.4.3 Platinin rafinasyonu.....	21
2.5 Katalitik Konvertör	22
2.5.1 Seramik bilyeli tip katalitik konvertör	23
2.5.2 Seramik petek tip katalitik konvertör	24
2.5.3 Metalik petek tip katalitik konvertör	25
2.5.4 Katalitik konvertörlerin genel yapısı.....	26
2.5.5 Katalistler	26
2.5.6 Katalitik konvertörün fiziksel yapısı	28
2.5.7 Üç yollu katalitik konvertörler	30
2.5.8 Reaksiyonlar.....	33
2.5.9 Katalitik konvertörlerde geri dönüşümün önemi.....	34
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	37
3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar.....	37
3.2 Karbon Bileşikleri Yakma Ön Isıl İşlem Deneyleri	38
3.3 Hammadde Karakterizasyonu	39
3.4 Tane Boyutu Analizi	40
3.5 Deneylerin Yapılışı	42
3.5.1 Çözeltiye alma deneyleri.....	43
3.5.2 Çöktürme deneyleri.....	44
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	47
4.1 Katalitik Konvertörlerden Platin, Paladayum ve Rodyumu Çözeltiye Alma Deneyleri	47
4.1.1 Sıcaklığın liç işlemine etkisi	47

4.1.2 Zamanın liç işlemine etkisi	50
4.1.3 Karıştırma hızının liç işlemine etkisi	52
4.1.4 Katı-sıvı oranının (değişen katı ile) liç işlemine etkisi	55
4.1.5 Asit kompozisyonunun liç işlemine etkisi	57
4.1.6 Farklı ön ısıtma sıcaklıklarının liç işlemine etkisi.....	59
4.2 Çözeltiden Platin, Paladyum ve Rodyumun Geri Kazanılması Deneyleri	61
5. GENEL SONUÇLAR	63
6. KAYNAKLAR.....	67
7. ÖZGEÇMİŞ.....	71

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 2.1: Dünya platin üretiminin yıllara göre değişimi	7
Tablo 2.2: Platin grubu metal üretimi yapan ülkeler ve rafinerileri.....	8
Tablo 2.3: Platin grubu metallerin genel özellikleri.....	11
Tablo 2.4: Platin grubu metallerin fiziksel özellikleri.....	13
Tablo 2.5: Platin grubu metallerin atom özellikleri.	13
Tablo 2.6: Platin grubu metallerin diğer özellikleri.	14
Tablo 2.7: Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri.....	15
Tablo 2.8: Paladyumun izotopları ve yarılanma süreleri.	15
Tablo 2.9: Rodyumun izotopları ve yarılanma süreleri.	16
Tablo 2.10: Platinin izotopları ve yarılanma süreleri.....	16
Tablo 3.1: Seçilen eleklerde tozun % dağılımı.	41
Tablo 3.2: Seçilen eleklerde elek ortalama tane boyutu ile % dağılımı çarpımı.....	41
Tablo 4.1: Değişen asit kompozisyonuna bağlı paladyum, rodyum ve platin Çözünürlüğü.....	58
Tablo 4.2: Çözeltiliye eklenen alüminyum miktarına bağlı çözeltide kalan Pd, Rh ve Pt miktarları.....	62

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1: Dünya platin üretimi % dağılımı	7
Şekil 2.2: 2006 dünya platin grubu metal kullanımı.	9
Şekil 2.3: 2006 yılı sektörlere göre % platin grubu metal kullanımı.....	9
Şekil 2.4: Platinin indirgeme potansiyeli.....	16
Şekil 2.5: Güney Afrika platin üretim akış şeması	19
Şekil 2.6: Seramik bilyeli tip katalitik konvertör.	23
Şekil 2.7: Seramik veya kolonlu (monolith) tip katalitik konvertör.....	24
Şekil 2.8: Metalik petekli veya kolonlu tip katalitik konvertör	25
Şekil 2.9: Egzoz gazı sıcaklığının dönüşüm verimine etkisi (CO ve HC için).....	30
Şekil 2.10: Katalitik konvertör ve reaksiyonlar	31
Şekil 2.11: Üç yollu katalitik konvertörün kesit görünüşü.	32
Şekil 2.12: Katalitik konvertörün konumu.	33
Şekil 2.13: Üç yollu katalitik konvertör ve reaksiyonları.....	34
Şekil 2.14: Yıla bağlı değişen dünya araç stoğu miktarı.	35
Şekil 3.1: Değişen zamana bağlı numune kütleindeki % azalma.....	39
Şekil 3.2: Toz haline getirilmiş hurda katalitik konvertörün XRD (X-Ray difraktometre) analizi grafiği.	40
Şekil 3.3: Elek altı eğrisi.....	42
Şekil 4.1: Değişen sıcaklığa bağlı paladyum çözünürlüğü.	48
Şekil 4.2: Değişen sıcaklığa bağlı rodyum çözünürlüğü.	48
Şekil 4.3: Değişen sıcaklığa bağlı platin çözünürlüğü.....	49
Şekil 4.4: Değişen sıcaklığa bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.....	49
Şekil 4.5: Değişen zamana bağlı paladyum çözünürlüğü.	50
Şekil 4.6: Değişen zamana bağlı rodyum çözünürlüğü.	51
Şekil 4.7: Değişen zamana bağlı platin çözünürlüğü.....	51
Şekil 4.8: Değişen zamana bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.....	52
Şekil 4.9: Değişen karıştırma hızına bağlı paladyum çözünürlüğü.	53
Şekil 4.10: Değişen karıştırma hızına bağlı rodyum çözünürlüğü.	53
Şekil 4.11: Değişen karıştırma hızına bağlı platin çözünürlüğü.....	54
Şekil 4.12: Değişen karıştırma hızına bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.....	54
Şekil 4.13: Değişen katı-sıvı oranına bağlı paladyum çözünürlüğü.	55
Şekil 4.14: Değişen katı-sıvı oranına bağlı rodyum çözünürlüğü	56
Şekil 4.15: Değişen katı-sıvı oranına bağlı platin çözünürlüğü.....	56
Şekil 4.16: Değişen katı-sıvı oranına bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.....	57
Şekil 4.17: Değişen asit kompozisyonuna bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri....	58
Şekil 4.18: Değişen ön ısıtma işlem sıcaklıklarına bağlı paladyum çözünürlüğü.....	59
Şekil 4.19: Değişen ön ısıtma işlem sıcaklıklarına bağlı rodyum çözünürlüğü	60

Şekil 4.20: Değişen ön ısıtım işlem sıcaklıklarına bağlı platin çözünürlüğü	60
Şekil 4.21: Değişen ön ısıtım işlem sıcaklıklarına bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.	61
Şekil 4.22: Çözeltiye eklenen alüminyum miktarına bağlı çözeltide kalan Pd, Rh ve Pt miktarları	62

HURDA KATALİTİK KONVERTÖRLERDEN HİDROMETALURJİK YÖNTEMLER İLE PLATİN, PALADYUM VE RODYUMUN GERİ KAZANIMI VE OPTİMİZASYONU

ÖZET

Katalitik konvertörün kullanılmasının sebebi otomobilden çıkan zararlı gazları minimize etmek suretiyle insanı ve çevreyi korumaktır. Motorda yanan hava yakıt karışımı, karbondioksit (CO_2), suya (H_2O), karbonmonoksit (CO), azotoksit (NO_x) ve hidrokarbona (HC) dönüşür. Bunlar içerisinde CO , NO_x , HC doğa ve insan sağlığı için zararlı gazlardır. İşte bu zararlı gazları zararsız hale dönüştürmek için katalitik konvertör (katalizör) kullanılır. Katalitik konvertörlerde katalizör olarak platin, paladyum ve rodyum kullanılmaktadır.

Katalitik konvertörler 3 ana gruba ayrılır. Seramik bilyeli katalitik konvertör, seramik petek yapılı katalitik konvertör ve metalik katalitik konvertörlerdir. Bu tez çalışmasında seramik petek yapılı katalitik konvertör kullanılmıştır. Seramik petek yapılı katalitik konvertörün ana yapısı kordiyerittir. Üzerinde yaklaşık 1 mm^2 alanında tünel gibi kare deliklere sahiptir. Bu tünelin duvarları platin grubu metaller ile kaplıdır. Dizel araçlarda sadece platin kullanılırken benzinli araçlarda platin, paladyum ve rodyum kullanılır. Platin hidrokarbonların parçalanıp su buharı ve karbondioksit oluşumunda rol alırken rodyum ve paladyum azotoksitleri ve karbonmonoksiti azot ve karbondioksite dönüştürmede çalışırlar.

Katalitik konvertörlerde bulunan platin grubu metallerin (PGM) gerek doğada az bulunması, gerekse yüksek fiyatlı olması atıklardan geri kazanımını cazip hale getirmiştir. Bu çalışmada hurda katalitik konvertörlerden PGM' in geri kazanımı hidrometalurjik yöntem ile incelenmiştir. Çalışma kapsamında ayrıca hurda durumundaki katalitik konvertörlerin detaylı fiziksel ve kimyasal karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Katalitik konverter yapısını oluşturan bileşenler XRD yöntemiyle tespit edilmiş, içeriğinde bulunan platin, paladyum ve rodyum metallerinin miktarları da AAS ve ICP-MS yardımıyla karşılaştırmalı olarak analiz edilmiştir. Tasarlanan yeni alternatif geri kazanım methodun da HNO_3 oksitleyici ajan olarak kullanılmaktadır. Böylelikle kimyasal proses sonucunda oluşabilecek hava kirlilikleri ve çevresel zarar minimuma indirilmektedir. Öğütülmüş katalitik konvertör tozunun 700°C ' de 1 saat karbon giderme işleminden sonra 5 gr numune 60 ml HCl , 60 ml HNO_3 kullanılarak hazırlanan reaktif kompozisyonunda 75°C ' de 45 dakika liç işlemi uygulanması sonucu platin ve paladyum geri kazanımı % 99'luk bir verimle rodyum geri kazanımı %47'lik bir verimle gerçekleştirilmiştir.

Elde edilen çözeltiden %99'luk bir verimle alüminyum kullanılarak platin, paladyum ve rodyum geri kazanılmıştır.

RECOVERY OF PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM FROM SPENT CATALYTIC CONVERTERS BY HYDROMETALLURGICAL WAY

SUMMARY

The reason for catalytic converters is to minimize harmful gases that release out from cars' exhaust system. After burns the mixture of air and gasoline or diesel in the combustion engine is converted to carbon dioxide (CO_2), water (H_2O), carbon monoxide (CO), nitrogen oxide (NO_x) and hydrocarbon (HC). CO , NO_x and HC are harmful gases for the human health and nature. The reason to use catalytic converters is to convert these harmful gases to harmless form. Platinum, palladium and rhodium are used as a catalyst in catalytic converters.

There are 3 types of catalytic converters which are ceramic balls catalytic converters, ceramic honeycomb catalytic converters and metallic catalytic converters. Ceramic honeycomb catalytic converters are used in this thesis. The structure of ceramic honeycomb catalytic converter is ceramic materials that called cordierite. It has very thin tunnel on its structure nearly 1 mm^2 . Each of this tunnels' wall coated with platinum group metals. For diesel car there is only platinum use as precious metal. For gasoline car we can see three types of platinum group metal as platinum, palladium and rhodium. Before platinum group metals coated on cordierite there is a layer coated to increase the surface area. This material is zirconium oxide. Zirconium oxide 700 times increase the surface area. 1 gr platinum group metal can coated nearly 150 m^2 . On catalytic converters Platinum is working for hydrocarbons to convert to water and carbon dioxide. Palladium is working for carbon monoxides to convert to carbon dioxide and rhodium is working for nitroxides to convert to nitrogen gases.

Working temperature of catalytic converters should be between 400°C and 500°C . The exhaust gases temperature which comes from combustion engine is 500°C and 600°C . If this exhaust gas temperature increases to 800°C and 1000°C the platinum group metals which are platinum, palladium and rhodium start to sintering and it cause to speed up the thermal aging of catalytic converters.

The efficiency of new catalytic converter, which is working in ideal temperature, for carbon monoxide is between 98% and 99%, for hydrocarbon is up to 95%. The light off temperature of catalytic converter explained as the temperature which catalytic converter is working on 50% efficiency.

Catalytic converters have been using since 1975. After arrange environment law for car producers, each car must have a catalytic converter which loaded with platinum, palladium and rhodium. Each waste car which produced after 1975 has a catalytic converter. This means these wastes have very high quantity and very high economic value. The importance of recycling of this catalytic converter is coming from that reason. If we want to produce platinum group metals from ore we should handle nearly 360 kg rock and soil instead of 1 catalytic converter. And one catalytic converter is only 1,5 kg.

If we did not recover any catalytic converter during 2010, we lost nearly 41.800 kg platinum which means 2.350.000.000 \$, 98.200 kg palladium which means 2.430.000.000 \$ and 10.800 kg rhodium which means 648.000.000 \$.

Recovery of platinum group metals (PGM) has been attractive in recent years since both environmental and economic consequences. In this study, the methods of PGM recovery including hydrometallurgical method from scrap catalytic converters were examined. Furthermore detailed physical and chemical characterization of the spent catalytic converters were carried out. The components of catalytic converters were analysed by XRD method and the quantity of the materials such as platinum, palladium and rhodium were analysed comparatively by using AAS and ICP-MS techniques. The new alternative method was proposed including the addition of HNO_3 as an oxidant agent, which implied the reduction of the pollutant gases and also the environmental impact of the chemical process.

The optimizing of parameters, there are 6 different variable analysed. These variables are temperature of leach media, leaching time, mixture speed of leach media, liquid and solid ratio of leach media, acid composition of leach media and temperature of primary heat treatment of catalytic converter.

During the optimizing of temperature of leach media, there are chosen 6 different temperature as 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C and 75 °C. The other constants are 90 ml HCl and 30 ml HNO_3 acid composition, 25 gr catalytic converter thermal pre-treatment at 700 °C during 1 h, 60 minutes leaching time and 2000 rpm mixture speed. End of the leaching, solution filtered through the blue band filter paper and separated from its solid. Solution stocked 500 ml baloon and sent to the AAS analysed.

During the optimizing of leaching time, there are chosen 6 different time as 1 minute, 5 minutes, 15 minutes, 30 minutes, 45 minutes and 60 minutes. The other constants are 90 ml HCl and 30 ml HNO_3 acid composition, 25 gr catalytic converter thermal pre-treatment at 700 °C during 1 h, 75 °C leaching temperature and 2000 rpm mixture speed. End of the leaching, solution filtered through the blue band filter paper and separated from its solid. Solution stocked 500 ml baloon and sent to the AAS analysed.

During the optimizing of mixture speed of leach media, there are chosen 6 different mixture speed as 0 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm and 2500 rpm. The other constants are 90 ml HCl and 30 ml HNO_3 acid composition, 25 gr catalytic converter thermal pre-treatment at 700 °C during 1 h, 75 °C leaching temperature and 45 minutes leaching time. End of the leaching, solution filtered through the blue band filter paper and separated from its solid. Solution stocked 500 ml baloon and sent to the AAS analysed.

During the optimizing of liquid and solid ratio of leach media, there are chosen 6 different mass of catalytic converter sample, which thermal pre-treatment at 700 °C during 1 h, as 5 grams, 10 grams, 15 grams, 20 grams, 25 grams and 30 grams. The other constants are 90 ml HCl and 30 ml HNO₃ acid composition, 75 °C leaching temperature and 45 minutes leaching time and 0 rpm mixture speed. End of the leaching, solution filtered through the blue band filter paper and separated from its solid. Solution stocked 500 ml balloon and sent to the AAS analysed.

During the optimizing of acid composition of leach media, there are chosen 5 different acid composition as 60 ml HCl and 60 ml HNO₃, 80 ml HCl and 40 ml HNO₃, 40 ml HCl and 80 ml HNO₃, 30 ml HCl and 90 ml HNO₃ and 90 ml HCl and 30 ml HNO₃. The other constants are 5 gr catalytic converter thermal pre-treatment at 700 °C during 1 h, 75 °C leaching temperature and 45 minutes leaching time and 0 rpm mixture speed. End of the leaching, solution filtered through the blue band filter paper and separated from its solid. Solution stocked 500 ml balloon and sent to the AAS analysed.

During the optimizing of thermal pre-treatment of catalytic converter, there are chosen 5 different temperature as 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C and 800 °C 1 hour. The other constants are 5 gr catalytic converter, 75 °C leaching temperature, 60 ml HCl and 60 ml HNO₃ acid composition, 45 minutes leaching time and 0 rpm mixture speed. End of the leaching, solution filtered through the blue band filter paper and separated from its solid. Solution stocked 500 ml balloon and sent to the AAS analysed.

The final reagent composition which was proposed contained the mixture of 60 ml of HCl, 60 ml of HNO₃, and the leaching temperature was at 75 °C for 45 min, 5 grams of sample with a previous thermal pre-treatment at 700 °C during 1 h of the sample. With this treatment 99 % of the both platinum and palladium and 47 % rhodium present in spent catalytic converters could be recovered.

Recovery efficiency from the solution of platinum, palladium and rhodium by using aluminum to precipitate is also 99%.

1. GİRİŞ

Platin, paladyum ve rodyum yumuşak, işlenebilir, gümüş renkli (gümüş beyazı) ve ekonomik değeri yüksek metalik elementlerdir.

Keşfi: Platin grubu metaller 1735'te Kolombiya' daki altın madeni yataklarında İspanyol bilim adamı Antonio de Ulloa tarafından keşfedildi. On sekizinci asrın ortalarında Avrupalı bilim adamlarının dikkatini çekti ve 1803' te İngiliz kimyacı William Wollaston tarafından ilk olarak saf platin, saf paladyum ve saf rodyum elde edildi [3].

Paladyumun özellikleri: Sembolü Pd, atom numarası 46 ve atom ağırlığı 106,42'dir. Paladyum 1554 °C'de erir, 2963 °C'de kaynar. Oda sıcaklığındaki yoğunluğu, 12,02 gr/cm³'tür. Platin açık havada oksijen ile kolaylıkla birleşmez. Sıcak kral suyunda (3 hacim HCl ile 1 hacim HNO₃'ün karıştırılması ile elde edilir.), sıcak konsantre sülfürik asitte ve konsantre nitrik asitte yavaş olmak üzere çözünür. Katalizörler başta olmak üzere kuyumculuk, dişçilik malzemeleri, saat yapımı, kan şekeri ölçüm sensörleri, fotoğrafçılık, cerrahi aletlerin yapımı ve bazı elektrik ve elektronik malzemelerde kullanılır [1].

Rodyumun özellikleri: Sembolü Rh, atom numarası 45 ve atom ağırlığı 102,91'dir. Rodyum 1964 °C'de erir, 3695 °C'de kaynar. Oda sıcaklığındaki yoğunluğu, 12,41 gr/cm³'tür. Yüksek sıcaklıklarda bile kolay kolay oksitlenmez. Sıcak kral suyunda (3 hacim HCl ile 1 hacim HNO₃'ün karıştırılması ile elde edilir.) çok az çözünür, nitrik asitte çözünmez, pudra formunda ise sülfürik asitte çözünebilir. Başlıca kullanım alanı katalizörlerdir. Elektrik malzemelerinde, optik aletlerde, kuyumculukta, cerrahi cihazların yapımında kullanılır. Rodyum bunların yanında zehirli ve kanserojen bir yapıya sahiptir. 12,6 mg/kg rodyum klorür (RhCl₁₃) bir insanı öldürebilir [1].

Platinin özellikleri: Sembolü Pt, atom numarası 78 ve atom ağırlığı 195,09 dur. Periyodik tabloda 8B grubunun içinde yer alır. Bu grupta platin gibi altı tane değerli metal vardır. Bunlar rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum ve platindir. Bunlar kısaca platin grubu metalleri veya platin metalleri olarak bilinir.

Platin 1769 °C’de erir, 3827 °C’de kaynar. Oda sıcaklığındaki yoğunluğu, gümüşün yaklaşık iki katı, 21,46 gr/cm³’tür. Platin açık havada oksijen ve kükürt bileşenleri ile kolaylıkla birleşmez ve bu yüzden mücevheratta gümüş gibi olan parlaklığını kaybetmez. Oda sıcaklığında kuvvetli asit ve alkalilerden etkilenmez ve aşınmaz, fakat sıcak kral suyunda (3 hacim HCl ile 1 hacim HNO₃’ün karıştırılması ile elde edilir.) çözünür. Yüksek sıcaklıklarda platin, klor, flor, fosfor, arsenik ve kükürtle reaksiyon verir [1].

Platin, toz, yumuşak ve katı halde elde edilir. Platin siyahı denilen ve platinyum kloritin indirgenmesiyle elde edilen çok ince siyah bir toz katalizör olarak kullanılır. Geniş bir yüzey veren yumuşak platin güçlü bir katalizördür. Katı haldeki platin, mücevheratta olduğu gibi, yumuşak platinin eritilmesi suretiyle elde edilir [1].

Platin önemli miktarda 1905 yılından itibaren mücevhercilikte kullanılmaya başlandı. Az miktarda iridyum gibi bir alaşım elemanı mücevhere ilave edilir. Çünkü bu şekilde elde edilen alaşım, saf platinden daha serttir. Platin, potalarda (maden eritme kabı), ocaklardaki termometrelerde, kimyasal analizlerde kullanılan elektrotlarda, paslanma ve ısıya dayanıklı aletlerin yapımında kullanılır. Platin, elektrik ile ilgili bağlantılarda, buji elektrotlarında, platin-kobalt karışımli bir alaşım ise güçlü mıknatısların yapımında kullanılır. Elektrik geçirgenliğı istenen camların içerisine platin teller konularak, bir cam tüpün veya ampulün içine bu şekilde elektrik iletilmesi sağlanır. Cam sanayiinde platin, erimiş camın içine konulması, karıştırılması, içinden aktararak nakledilmesi işlerinde kullanılır. Platin rezistanslı termometrelerle -190 °C ile 660 °C arasında sıcaklıklar, hassas bir şekilde ölçülebilmektedir. Platin katalizörleri kimya sanayiinde nitrik asit imali gibi maksatlarla kullanılmaktadır. Petrol rafinerilerinde, hassas bir şekilde bölünmüş platin, gazolinin oktan ölçüsüne göre derecelendirilmesinde, derecesinin yükseltilmesi işleminde katalizör olarak kullanılır. Otomobillerde, platin-paladyum-rodyum ihtiva eden katalizörlü çeviriciler, egzoz gazlarından meydana gelen hava kirliliğini azaltırlar [2].

Bu tez çalışmasının amacı, geri dönüşüm teknolojisinde, bilimsel yöntemlerin uygulanması ile otomotiv sektöründe oluşan ve ekonomik değeri olan hurda katalitik konvertörlerden platin, paladyum ve rodyumun uygun koşullarda, çevreyi kirletmeden en iyi verimle geri kazanımı ile endüstrinin uygulayabileceği sonuçlar ortaya koymaktır. Deney çalışmaları sırasında izlenilmiş olan yol; ülkemizde platin grubu metallerin geri kazanımı sırasında çevresel faktörler göz ardı edilerek ve ilkel metotlar kullanılarak, değerli metal kaybı pahasına uygulanan yöntemlerin geliştirilmesini ve optimizasyonunu içermektedir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Platinin Grubu Metallerin Tarihçesi

Doğal halde bulunan platin ve platin alaşımlarının varlığı uzun zamandan beri bilinmektedir. Platin, Kristof Kolomb öncesi Amerikan yerlileri tarafından kullanılmışsa da Avrupalıların bu metalden ilk defa söz etmeleri 1557 yılına rastlar. Bir İtalyan hümanisti olan Julius Sezar Skaliger (1484-1558), Panama ve Meksika arasındaki bir Orta Amerika madeninde bulunan bu gizemli metalden bahsederken onu, “şimdiye dek bilinen hiçbir İspanyol sanatıyla ergitilemeyen” olarak tanımlamıştır [6].

İspanyollar metali ilk olarak Kolombiya’da bulduklarında onu “platina” veya “küçük gümüş” adını vermişlerdir. Platini gümüş cevherleri içinde istenmeyen bir empürite olarak görmüşler ve çoğunlukla da atmışlardır [6].

Platin metalleri ilk olarak Antonio de Ulloa ve Don Jorge Juan y Santacilia adlı iki astronom tarafından keşfedilmiştir. Her ikisi de İspanya Kralı V. Philip tarafından 1735-1745 arasında Peru’daki bir keşif gezisi için görevlendirilmiştir. Ulloa, “platina” yı, New Granada’da (Kolombiya) altınla birlikte bulunan ve işlenemeyen metal olarak tanımladı. Ulloa’nın gemisine dönüş yolculuğunda İngilizler tarafından el konuldu ve İngiltere’ye götürüldü. Kendisine iyi davranıldı, hatta Royal Society’ye üye bile yapıldı. Ancak bu bilinmeyen metalden bahsetmesi, hakkında yayın yapması 1748’e kadar yasaklandı. Oysa Charles Wood bu gelişmelerden bağımsız olarak 1741’de metali ayırtırmıştı. İngiliz bilim adamı William Hyde Wollaston 1803’te ilk saf platini elde etmiştir. Ardından paladyumu ve rodyumu saf olarak elde etti [1].

Uzun yıllar boyunca uzunluk ölçüsü birimi “metre”nin tanımı, Sevr’deki (Fransa) Bureau International des Poids et Mesures’de bulunan platin-iridyum alaşımından yapılmış bir çubuk üzerindeki iki işaret arasındaki mesafe olarak tanımlanmıştır.

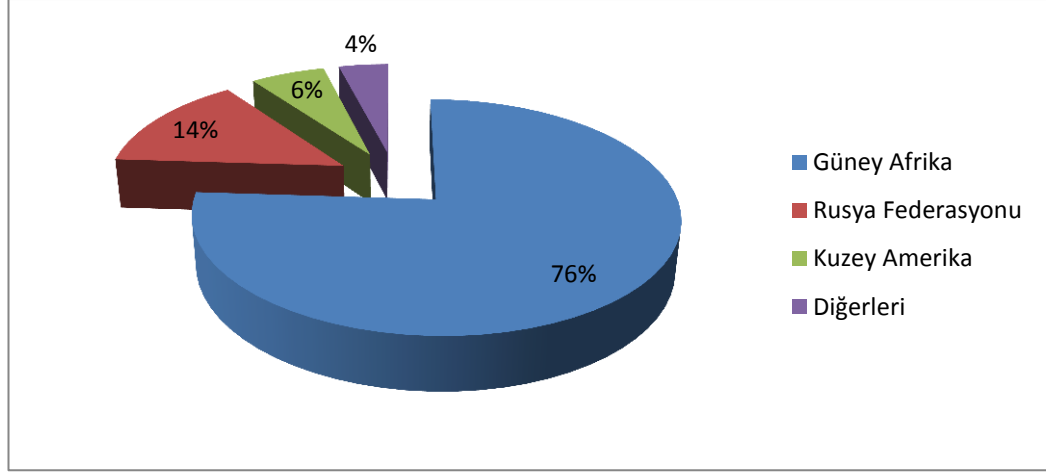
Yine aynı şekilde platin-iridyum alaşımlarından yapılmış bir silindir de kilogram standardı olarak aynı yerde bulunmaktadır. Platin, standart hidrojen elektrotunun tanımında da kullanılmaktadır [2].

2.2 Dünyada Platin Grubu Metal Sektörü Ve Kullanım Alanları

2007 verilerine göre dünya paladyum üretiminin %44'ünü elinde tutan Rusya'yı %40 ile Güney Afrika, %6 ile Kanada ve %5 ile Amerika Birleşik Devletleri takip ediyor. Katalizörler başta olmak üzere kuyumculuk, dişçilik malzemeleri, saat yapımı, kan şekeri ölçüm sensörleri, fotoğrafçılık, cerrahi aletlerin yapımı ve bazı elektrik ve elektronik malzemelerde kullanılır.

Rodyum; paladyum, platin, altın ve gümüş gibi metallerle alaşımlandırıldığı için endüstriyel özü çok komplekstir. Rodyumun en önemli kaynakları Güney Afrika, Ural Dağları yakınları ve Kuzey Amerika'dadır. Üretimde başı Güney Afrika çekmektedir onu Rusya takip eder. Dünyada yıllık rodyum üretimi 20 ton civarındadır.

Dünya platin üretiminin hemen hemen tamamı Güney Afrika Cumhuriyeti, BDT ve Kanada tarafından gerçekleştirilir. Geriye kalan çok az miktar ise esas olarak Kolombiya tarafından üretilmektedir. Dünyada platin üretimi 1960'lı yıllarda ve 1970'li yılların başında hızla arttı ve yaklaşık 2 milyon onsa (62 ton) yükseldi. O yıllardan bu yana platine karşı her gün artan talep, üretimi teşvik etmektedir [3]. Şekil 2.1 ve Tablo 2.1'de dünyada platin üretiminin dağılımı ve dünya platin üretiminin yıllara göre değişimi verilmiştir.



Şekil 2.1: Dünya platin üretimi % dağılımı [3].

Tablo 2.1: Dünya platin üretiminin yıllara göre değişimi [2].

'000 oz Üretim	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Güney Afrika	3700	3680	3900	3800	4100	4450	4630	5010	5115	5290
Rusya	900	1300	540	1100	1300	980	1050	845	890	880
Kuzey Amerika	240	285	270	285	360	390	295	385	365	345
Diğerleri	120	135	160	105	100	150	225	250	270	270
Toplam Üretim	4960	5400	4870	5290	5860	5970	6200	6490	6640	6785

Güney Afrika'daki daha ziyade, Transvaal'daki cevherler, ortalama bir ton cevher başına 4,65 gram platin grubu metaller ihtiva etmektedir. Bu cevherler esas olarak ihtiva ettikleri nikel, bakır, altın için değil platin metallerinin çıkarılması için işletilmektedir. Çıkarılan platin metalinin ise % 65'i platin, % 25'i paladyum olmaktadır. Bu bölgede esaslı üretim 1925'te başlamıştır [3]. BDT'de ise, üretimin çoğu Novilsk ve Petsamo bölgelerinde yapılmakta, bu bölgelerde bulunan bakır ve nikel cevherinde bir ton cevherde 31 gram platin metali bulunmakta ve bununda %60'ı paladyum ve %30'u platin olarak elde edilmektedir. Bu ülkede, platin üretimi Urallarda 1820'de başlamış olup, o günden bu yana BDT esas platin üreticisi ülkeler arasında bulunmaktadır ve dünya platin üretiminin %90'ını elinde tutmaktadır [2,3]. Tablo 2.2'de platin grubu metal üretimi yapan ülkeler ve rafinerileri verilmiştir.

Tablo 2.2: Platin grubu metal üretimi yapan ülkeler ve rafinerileri [3].

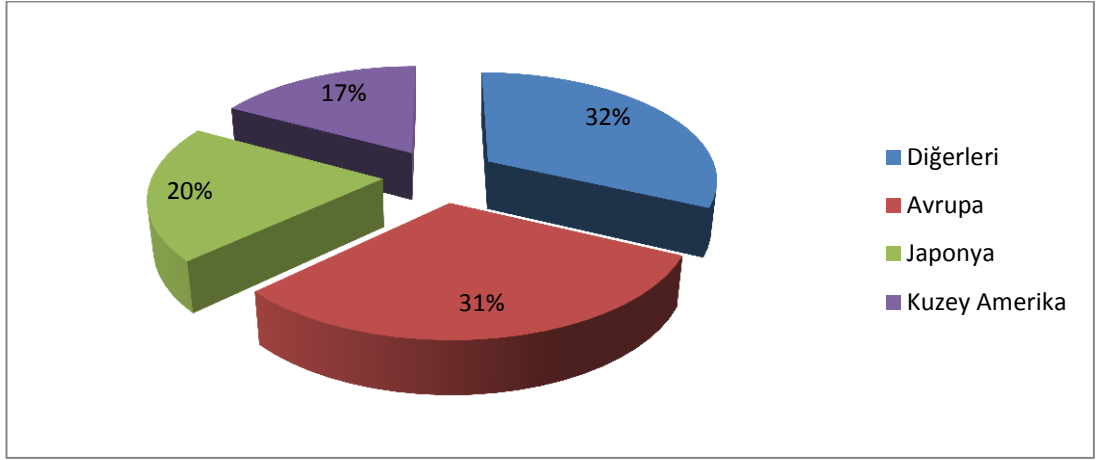
ÜLKELER	RAFİNERİLER
ABD	Engelhard Corporation, Carteret
	Heraeus Metal Processing Inc
	Johnson Matthey Inc
	Sabin Matel Corporation
ALMANYA	Umicore AG & Co. KG
	W.C Heraeus GmbH
GÜNEY AFRİKA	Rustenburg Platinum Mines Ltd.
	Western Platinum Refinery Ltd.
	Impala Platinum Ltd.
İNGİLTERE	Inco Europe Ltd.
	Johnson Matthey Plc
İSVİÇRE	Argor-Heraeus SA
	Metalor Technologies SA
	PAMP SA
	Valcambi SA
İTALYA	Chimet SpA
JAPONYA	Asahi Pretec Corp.
	Fruya Metal Co Ltd of Japan
	Ishifuka Metal Industry Co. Ltd.
	Matsuda Sngyo Co. Ltd.
	Tanaka Kinkinzoku Kogyo K.K.
	Tokuriki Honten Co. Ltd.
RUSYA	Ekaterinburg Metal Pro. Plant
	Krasnoyarsk Metal Plant
	Novosibirsk Metal Plant
	Prioksk Plant of Metal

Kanada’da yapılan platin üretimi diğerlerine benzemekle beraber, Ontano’da bulunan bakır-nikel-demir sülfat cevherleri içerisinde bulunan az miktardaki platin metali söz konusu bakır-nikel cevherinin üretimine, dolayısıyla bu cevherin talebine bağlı olarak üretilmektedir. Burada önemli sayılabilecek miktarda platin üretimine 1900 yılların civarında başlanmıştır [2].

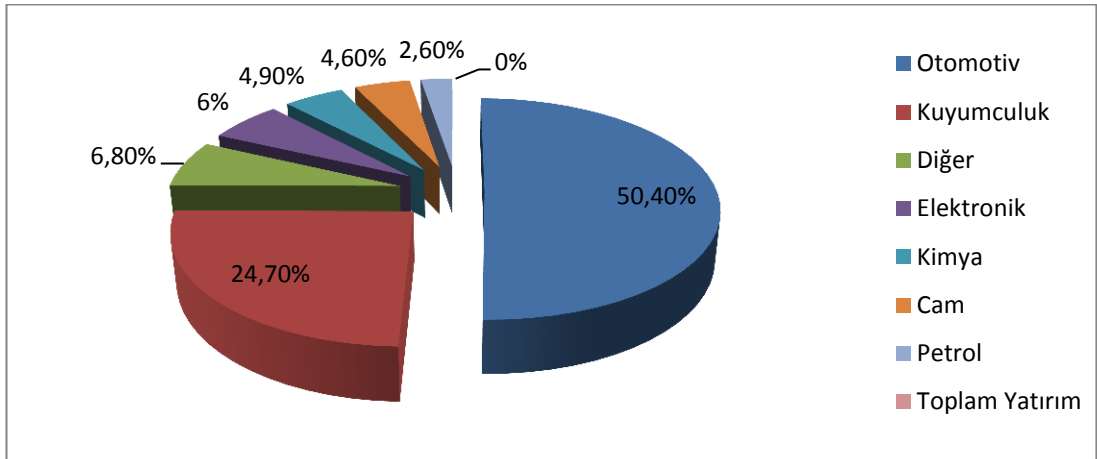
Güney Afrika, Rusya ve Kanada’da değişik türde platin taşıyan maden yatakları bulunduğundan, platinin ve platin grubu metallerin bu cevherlerden elde edilmesi ve birbirlerinden ayrılması ile ilgili metotlarda farklı olmakta ve bütün bu metotlar bir dizi karmaşık kimyasal işleme dayanmaktadır [1,6].

2.2.1 Platinin grubu metallerin kullanım alanları

2006 yılında dünyada platin grubu metal kullanımı Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2: 2006 dünya platin grubu metal kullanımı [6].



Şekil 2.3: 2006 yılı sektörlere göre % platin grubu metal kullanımı [6].

Kuyumculuk sektörü: Platin önemli miktarı 1905 yılından itibaren mücevhercilikte kullanılmaya başlandı. Az miktarda iridyum gibi bir alaşım elemanı mücevhere ilave edilir. Çünkü bu şekilde elde edilen alaşım, saf platinden daha serttir. Saflığı, estetik görünümü ve kendine has özellikleri nedeniyle platin pahalı bir metaldir. Amerika ve Avrupa’da normal saflığı %95 olan platinin diğer ülkelerdeki saflığı %85’in altında değerlere inebilir. Platinin rengi, dayanıklılığı, sertliği ve pas ve kararmaya karşı direnci bu metalin kuyumculuk sektöründeki avantajlarından [19].

Şekil 2.3’de sektörlere göre dünya platin grubu metal kullanımı ve % dağılımı verilmiştir. Otomobil sektörü: Paladyum ve rodyumla birlikte bulunan platin, otomobillerdeki katalitik konvertörlerde katalizör olarak kullanılır. Bugün dünyada kullanılan platinin %50’si bu sektörde kullanılır. Bu oranın önümüzdeki yıllarda daha çok artması beklenmektedir [3,19].

Elektrik elektronik sektörü: Platin ve paladyum hard disk sürücülerin kaplamalarında ve fiber optik kablolarda kullanılır. Kişisel bilgisayar kullanımının artmasıyla bu sektördeki platin talebi de artacaktır. Diğer uygulamaları ise cam, çelik ve yarı iletken endüstrisinde sıcaklık ölçmek için kullanılan termokupullardır. Platin ayrıca çok yüzeyli seramik kapasitörlerde ve potalarda tek kristal yapıyı geliştirme amaçlı kullanılır [3].

Kimya sektörü: Platin suni gübre ve patlayıcılarda amoniyaların katalitik olarak nitrik aside dönüştürülmesinde kullanılır. Ayrıca havacılık, otomotiv ve inşaat sektörlerinde silikon fabrikasyonunda kullanılır. Yakıt sektöründe yanmayı arttırmak ve motor emisyonunu düşürmek amacıyla kullanılır [19].

Cam endüstrisi: Platin cam yapıcı malzeme olarak kullanılır. Fiberglas destekli plastiklerin üretiminde ve LCD ekran üretiminde de kullanılır [19].

Petrol endüstrisi: Platin, paladyum ve rodyum petrol endüstrisinde katalizör olarak kullanılır.

Tıp sektörü: Platin anti kanser ilaçlarında ve implantlarda kullanılırlar. Ayrıca dişçilik sektöründeki aletlerde ve de dolgu malzemelerinde kullanılır [19].

Bujiler: Kuzey Amerika’daki arabaların çoğunda platin uçlu bujiler kullanılmaktadır ayrıca yüksek dayanım gereksiniminden dolayı Avrupa’da da platin uçlu bujilerin kullanımı artmıştır [19].

2.3 Platin Grubu Metallerin Fiziksel, Kimyasal ve Mekanik Özellikleri

2.3.1 Platin grubu metallerin fiziksel ve mekanik özellikleri

Platin grubu metaller saf haldeyken gümüşümsü beyaz renklidir, korozyona dayanıklıdır. Platin grubu metallerin altı üyesinin de (rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum ve platin) katalitik özellikleri çok üstündür. Bu nedenle platin, paladyum ve rodyum otomobillerin egzoz sistemlerindeki katalitik konvertörlerde ve bujilerin uçlarında kullanılır [1].

Tablo 2.3: Platin grubu metallerin genel özellikleri [23].

	Paladyum	Rodyum	Platin
Atom numarası	46	45	78
Element serisi	Geçiş metalleri	Geçiş metalleri	Geçiş metalleri
Grup, periyot, blok	10,5,d	9,5,d	10,6,d
Görünüş	Gümüşü beyaz	Grimsi beyaz	Grimsi beyaz
Atom ağırlığı	106,42 gr/mol	102,905 gr/mol	195,084(9) gr/mol
Elektron dizilimi	[Kr] 4d ¹⁰	[Kr] 5s ¹ 4d ⁸	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹
Enerji seviyesi başına elektronlar	2,8,18,18	2,8,18,16,1	2,8,18,32,17,1

Paladyumun özellikleri: Sembolü Pd, atom numarası 46 ve atom ağırlığı 106,42'dir. Paladyum 1554 °C'de erir, 2963 °C'de kaynar. Oda sıcaklığındaki yoğunluğu, 12,02 gr/cm³'tür. Platin açık havada oksijen ile kolaylıkla birleşmez. Sıcak kral suyunda (3 hacim HCl ile 1 hacim HNO₃'ün karıştırılması ile elde edilir.), sıcak konsantre sülfürik asitte ve konsantre nitrik asitte yavaş olmak üzere çözünür. Katalizörler başta olmak üzere kuyumculuk, dişçilik malzemeleri, saat yapımı, kan şekeri ölçüm sensörleri, fotoğrafçılık, cerrahi aletlerin yapımı ve bazı elektrik ve elektronik malzemelerde kullanılır [1].

Rodyumun özellikleri: Sembolü Rh, atom numarası 45 ve atom ağırlığı 102,91'dir. Rodyum 1964 °C'de erir, 3695 °C'de kaynar. Oda sıcaklığındaki yoğunluğu, 12,41 gr/cm³'tür. Yüksek sıcaklıklarda bile kolay kolay oksitlenmez. Sıcak kral suyunda (3 hacim HCl ile 1 hacim HNO₃'ün karıştırılması ile elde edilir.) çok az çözünür, nitrik asitte çözünmez, pudra formunda ise sülfürik asitte çözünebilir. Başlıca kullanım alanı katalizörlerdir. Elektrik malzemelerinde, optik aletlerde, kuyumculukta, cerrahi cihazların yapımında kullanılır. Rodyum bunların yanında zehirli ve kanserojen bir yapıya sahiptir. 12,6 mg/kg rodyum klorür (RhCl₃) bir insanı öldürebilir [1].

Platin, yüksek aşınma ve kararma direncinden ötürü ideal bir hassas kuyumculuk metalidir. Platin altından daha kıymetlidir. Platin fiyatları, piyasadaki arz-talep dengesine göre değişmekle birlikte normalde altının iki mislidir. 18. Yüzyılda platinin nadir bulunur oluşu, Kral XV. Louis'in onu, "krallara layık tek metal" olarak tanımlamasına neden olmuştur [23]. Platin grubu metallerin genel özellikleri Tablo 2.3'de gösterilmiştir.

Atom numarası 78 ve atom ağırlığı 195,09'dur. Periyodik tabloda VIII-B grubunun içinde yer alır. Bu grupta platin gibi altı tane kıymetli metal vardır: rutenyum, rodyum, paladyum, osmiyum, iridyum ve platin. Bunlar platin grubu metalleri veya kısaca platin metalleri olarak bilinir. Platin 1769 °C'de erir, 3827 °C'de kaynar. Oda sıcaklığındaki yoğunluğu, gümüşün yaklaşık iki katı, 21,46 gr/cm³'tür. Platin açık havada oksijen ve kükürt bileşikleriyle kolaylıkla birleşmez ve bu yüzden mücevheratta gümüş gibi olan parlaklığını kaybetmez [1]. Platin grubu metallerin fiziksel, atom ve diğer özellikleri Tablo 2.4, Tablo 2.5 ve Tablo 2.6'da verilmiştir.

Tablo 2.4: Platin grubu metallerin fiziksel özellikleri [19].

	Paladyum	Rodyum	Platin
Maddenin hali	Katı	Katı	Katı
Yoğunluk	12,023 gr/cm ³	12,41 gr/cm ³	21,45 gr/cm ³
Sıvı haldeki yoğunluğu	10,38 gr/cm ³	10,7 gr/cm ³	19,77 gr/cm ³
Ergime noktası °K	1828,05 °K	2237 °K	2041,4 °K
Ergime noktası °C	1554,9 °C	1964 °C	1768,3 °C
Kaynama noktası °K	3236 °K	3968 °K	4098 °K
Kaynama noktası °C	2963 °C	3695 °C	3825 °C
Ergime ısısı	16,74 kJ/mol	25,59 kJ/mol	22,17 kJ/mol
Buharlaşma ısısı	362 kJ/mol	494 kJ/mol	469 kJ/mol
Isı kapasitesi	25,98 J/(mol.K)	24,98 J/(mol.K)	25,86 J/(mol.K)

Tablo 2.5: Platin grubu metallerin atom özellikleri [19].

	Paladyum	Rodyum	Platin
Kristal yapısı	Yüzey merkezli kübik	Yüzey merkezli kübik	Yüzey merkezli kübik
Yükseltgenme seviyeleri	0,1,2,4,6	6,5,4,3,2,1,-1	2,3,4
Elektronegatifliği	2,20 Pauling ölçeği	2,28 Pauling ölçeği	2,28 Pauling ölçeği
İyonlaşma enerjisi	804,4 kJ/mol	719,7 kJ/mol	870 kJ/mol
Atom yarıçapı	137 pm	134 pm	135 pm
Atom yarıçapı (hes.)	Pm	Pm	177 pm
Kovalent yarıçapı	139 pm	142 pm	128 pm
Van der Waals yarıçapı	163 pm	Pm	175 pm

Tablo 2.6: Platin grubu metallerin diğer özellikleri [19].

	Paladyum	Rodyum	Platin
Elektrik direnci	105,4 nΩ.m (20 °C’de)	43,3 nΩ.m (20 °C’de)	105 nΩ.m (20 °C’de)
Isıl iletkenlik	71,8 W/(m.K)	150 W/(m.K)	71,6 W/(m.K)
Isıl genleşme	11,8 µm/(mK) (25 °C’de)	8,2 µm/(mK) (25 °C’de)	8,8 µm/(mK) (25 °C’de)
Ses hızı	3070 m/s (20 °C’de)	4700 m/s (20 °C’de)	2800 m/s (20 °C’de)
Mohs sertliği	4,75	6,0	3,5
Vickers sertliği	461 mpa	1246 mpa	549 mpa
Brinell sertliği	310 mpa	1100 mpa	392 mpa

2.3.2 Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri ve izotopları

Platin, iridyum, paladyum, rodyum, rutenyum, osmiyum, altın, nikel, kobalt ve tungsten gibi diğer metallerle faydalı alaşımlar teşkil edebilir [19].

Platin çok sayıda bileşikler de teşkil edebilir. Bunların çoğunda kendisi oksidasyon halinde 2 veya 4 değerliklidir. En önemli bileşiklerinde biride hekza kloroplatinik asittir. Bu asit, platin metalinin kral suyunda çözünmesinden elde edilir. Hekza kloroplatinik asit, amonyum hekza kloroplatin, $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ yapımında kullanılır; bundan da yumuşak platin elde edilir. Hekza kloroplatinik asitle sodyum nitratin karıştırılıp 500 °C’de eritilmesiyle elde edilen ve katı halde siyah bir madde olan platin dioksit, birçok organik bileşiklerin hidrojenle birleştirilmesinde katalizör olarak kullanılır [19,23]. Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri Tablo 2.7’de gösterilmiştir.

Tablo 2.7: Platin grubu metallerin kimyasal özellikleri [19].

	Paladyum	Rodyum	Platin
Elektronik konfigürasyonu	[Kr] 4d ¹⁰	[Kr] 5s ¹ 4d ⁸	[Xe].4f ¹⁴ .5d ⁹ .6s ¹
Kabuk yapısı	2,8,18,18	2,8,18,16,1	2.8.18.32.17.1
Elektronegatiflik	2,20 Pauling ölçeği	2,28 Pauling ölçeği	2,28 Pauling ölçeği
Atomik yarıçapı	137 pm	134 pm	135 pm

Göze çarpan diğer özellikler arasında; kimyasallara karşı direnç, çok üstün yüksek sıcaklık özellikleri ve kararlı elektriksel özellikler sayılabilir. Platin havada hiçbir sıcaklıkta korozyona uğramaz, ancak siyanür, halojenler, kükürt ve alkaliler tarafından korozyona uğratılır. Hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) içerisinde kloro-platinik asit oluşturarak çözünür. Bilinen oksidasyon kademeleri +2, +3 ve +4'tür [23]. Tablo 2.8'de paladyumun izotopları ve yarılanma süreleri, Tablo 2.9'da rodyumun izotopları ve yarılanma süreleri ve Tablo 2.10'da platinin izotopları ve yarılanma süreleri verilmiştir. Şekil 2.4'de platinin indirgenme potansiyeli verilmiştir.

Tablo 2.8: Paladyumun izotopları ve yarılanma süreleri [23].

İzotop	Yarılanma süresi
107Pd	6,5x10 ⁶ yıl
103Pd	17 gün
100Pd	3,63 gün
91Pd....123Pd	30 dakika
101Pd	8,47 saat
109Pd	13,7 saat
112Pd	21 saat

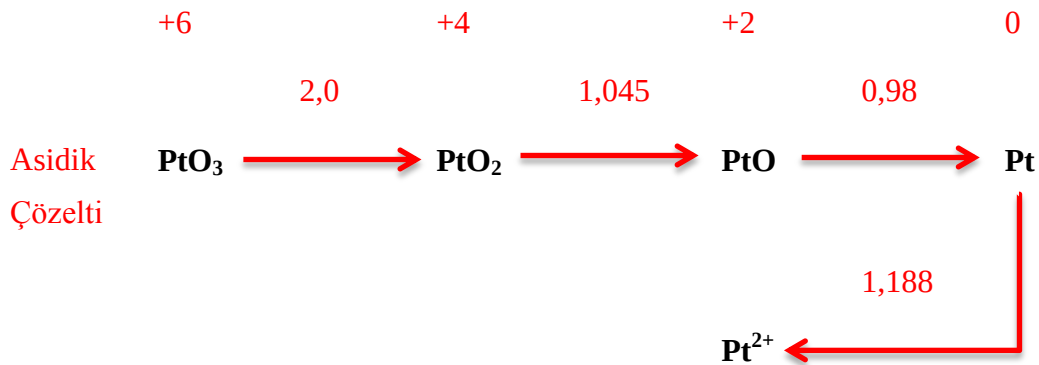
Tablo 2.9: Rodyumun izotopları ve yarılanma süreleri [23].

İzotop	Yarılanma süresi
103Rh	Kararlı
101Rh	3,3 yıl
102Rh	207 gün
102 ^m Rh	2,9 yıl
99Rh	16,1 gün
93Rh,...117Rh	1 saat
100Rh	20,8 saat
105Rh	35,36 saat
101 ^m Rh	4,34 gün

Tablo 2.10: Platinin izotopları ve yarılanma süreleri [23].

İzotop	Yarılanma süresi
190Pt	6,5x10 ⁶ yıl
191Pt	2,96 gün
192Pt	Kararlı
193Pt	60 yıl
194Pt, 195Pt, 196Pt	Kararlı
197Pt	18,3 saat
198Pt	Kararlı

İndirgeme potansiyeli:



Şekil 2.4: Platinin indirgeme potansiyeli [23].

2.4 Platin Grubu Metallerin Üretim Teknolojileri

Platin grubu metallerin üretimi temel olarak iki kademedeki işlemi görür; konsantre üretimi yani ekstraksiyon ve rafinasyon. Konsantre üretimi cevherin doğada bulunmuş şekline göre farklılık gösterebilir ve buna bağlı olarak ekstraksiyon yöntemi değişebilir. Fakat dünyada platin üretiminde kullanılan rafinasyon kademesi hemen hemen aynı yolu izler. Platin taşıyan ana mineraller olarak; platin arsenit (sperilit), platin sülfür (kuperit), platin-paladyum monosülfür (bragrit) ve yaklaşık %80 platin ihtiva eden tabii platin sayılabilir. Tabiatta bulunan platinin çoğu stabil halde bulunan Pt-194, Pt-195, Pt-196 ve Pt-198 olarak bilinen dört izotop halindedir. Pt-190 ve Pt-192 izotopları ise radyoaktif izotoplarıdır [22].

2.4.1 Platin grubu metallerin ekstraksiyonu

Platin grubu metallerin ekstraksiyonu ve saflaştırılması işlemleri oldukça karmaşıktır ve en önemli aşamalardan birincisi konsantre platin grubu metali üretimidir. Hava koşulları ve yerçekimsel ayırma fenomeni her ne kadar zengin birikimler yaratsa da pazarlama ve rafinasyon işlemleri için konsantrasyon şarttır [22].

Güney Afrika'da yerliler altın ve platini dere yataklarında geniş metal tavalarda arayarak buluyordu. Fakat bugün tarama işlemi kaba platin kutuları elde eden savak kutuları tarafından yapılıyor daha sonra amalgam edilen altın ayrıştırılıyor. Son olarak kalan kara kumdan kurtulmak için yıkılıyor ve geriye yüksek oranda platin konsantresi kalıyor [23].

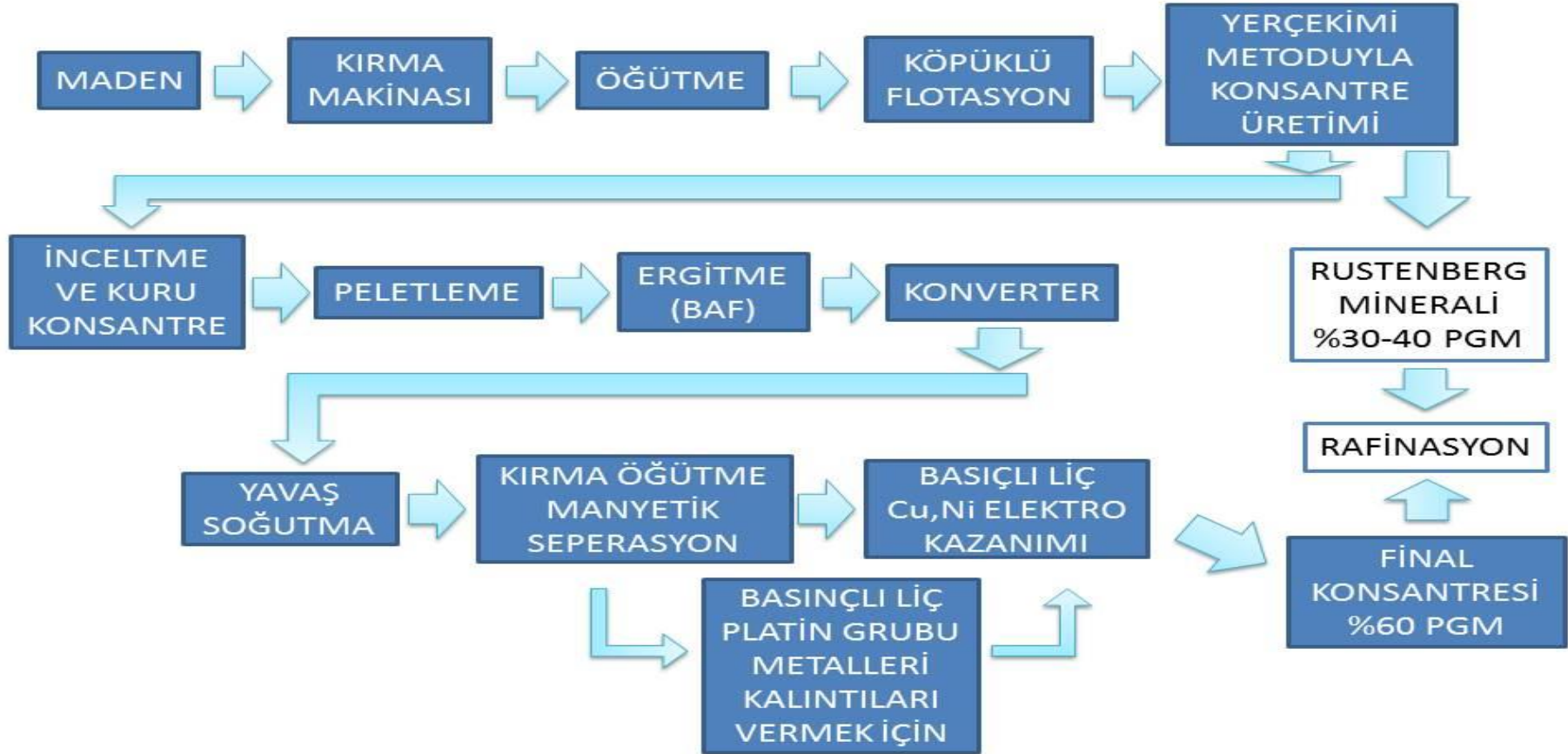
Güney Afrika'daki Mernsky bölgesinde yerçikimi ve flotasyon metotlarıyla yüksek konsantrasyonlara ulaşılmış aynı zamanda değişik oranlarda ana metaller sülfür fraksiyonunda üretilmiştir [23].

Bu çalışmada Anglo American Platin Corporation Limited tarafından işletilen Rustenburg Platin Madeninin akım şeması incelenmiştir, çünkü dünya platin üretiminin %48'i bu bölgede yapılmaktadır ve gelecekte Güney Afrika bu stratejik öneme sahip metal yüzünden büyük öneme sahip olacaktır. Bu madenin üretim akış şeması Şekil 2.5'de gösterilmiştir [23].

Şekil 2.5’de de görüldüğü gibi ilk olarak cevher, istenilen boyuta indirmek için işlem görüyor daha sonra köpüklü flotasyon ve yerçekimi metotlarıyla platin grubu metal partikülleri ayrılıyor. Partikül boyu redüksiyonu için bir seri çeneli kırıcı kullanılıyor, bunu birincil ve ikincil öğütme işlemleri izliyor. Platin grubu metal partikülleri flotasyon tankında iyi ayırma gücüne sahip olsun diye uygun reaktifle zenginleştirilmiş hava üflenerek oluşturulan köpükle yüzeye takılır. Flotasyon konsantreleri platin taşıyan mineraller ve serbest metal parçaları olmak üzere konveksiyonel yerçekimi metoduyla ayrılırlar. Bunun bir kısmı direk olarak rafinasyona gönderilir. Kalan kısmı konsantre edilmek için ergitilir, oksijen üflenir, manyetik seperasyondan geçirilir ve basınç altında liç edilir.

Eritmek için hazırlanacak hamur ilk başta inceltir, filtre edilir, kurutulur ve peletlenir. Bu peletler elektrikli ark fırınlarında eritilir, flaks ve diğer katkı maddeleri bu aşamada sisteme katılır çünkü böylece Cu, Ni, Fe ve platin grubu metalleri içeren mat elde edilir. Bu mat daha sonra Pierce-Smith konvertöründe oksijen üflenerek zenginleştirilir [22].

Bu mat kırılır, öğütülür ve manyetik ayırmaya tabi tutulur. Manyetik olmayan bölümü bakır, nikel ve kobalt serbest bırakmak için basınçla liç edilir. Kalan nikel, bakır ve platin grubu metal solüsyonu manyetik olarak karıştırılması için sirküle edilir ve final konsantresi %60 platin grubu metal içerir. Bu konsantre ve yerçekimi metoduyla bırakılan %30-40 platin grubu mineral materyali rafinasyona gönderilir [23].



Şekil 2.5: Güney Afrika platin üretim akış şeması [22].

2.4.2 Diğer konsantrasyon yöntemleri

Sudbury, Ontariodaki platin metalleri bakır ve nikel sülfid şeklinde oluşmuştur ve 0,5 gton¹ seviyesindedir. Bu cevher ilk olarak kırılır ve ince öğütülür daha sonra flotasyon ve manyetik metodlar kullanılarak sülfid minerallerinden ayrılır. Daha sonra sülfidler flotasyonla ayrılır çünkü böylece nikel konsantrasyonu ayrılır ki en çok platin grubu metal içeren grup bu nikel grubudur. Nikel konsantrasyonu kok ve sodyumbisülfatla ısıtılır böylece bakır sülfid çözünür [24].

Besemmer matının yavaş soğutulması sırasında bu iki tabaka ayrılır. Bakır sülfid üst tabakada yer alırken nikel sülfid alt tabakaya geçer. Sülfürün oksidasyonu ile az miktarda metalik nikel üretimi kontrol edilir. Platin metallerinin hacimce büyük bir oranı metalik fraksiyonu şeklindedir, böylece manyetik olarak ayrılabilir [24].

Bu fraksiyon daha sonra sülfürle ısıtılarak konsantre edilir, böylece nikelin büyük bir kısmı sülfide çekilir. Zenginleştirilmiş nikel-platin alaşımı en son olarak elektrolitik olarak rafine edilerek platin metallerinin anot çamuruna geçmesi sağlanır [24].

Merensky Reef, Transvall'daki platin cevherleri Sudbury'deki cevherlerden daha farklı bir işlemle geçirilir. Kırılıp, öğütüldükten sonra cevher %20 platin metalleri içeren (metal veya sülfid halinde) konsantreye dönüştürülür. Yerçekimi ile ayırmadan kalan ürünler flotasyon metodu ile platin metali sülfidler içeren ürün üretiminde kullanılır, burada aynı zamanda bakır, nikel ve demirde sülfidler beraberinde üretilir. Daha sonra bu mat kok ve sodyum bisülfatla ergitilir ve Sudbury madeninde olduğu gibi bakır sülfid yukarıda, nikel sülfid aşağıda olmak üzere elde edilir. Daha sonra reverber fırınında nikel sülfid kömürle reaksiyona sokularak okside edilir. Son olarak bu ham nikel anot şeklinde dökülür ve elektrolitik rafineasyona tabi tutulur ve platin grubu metaller yine anot çamuruna geçer [25].

Sudbury prosesindeki platin konsantreleri litarj, flaks ve mangal kömürüyle eritilir ve silikayla temel metaller ayrılır. Litarj kurşuna redüklenirken soy metallerin toplayıcısı şeklinde davranır [25].

Kurşun küpelasyonla okside edilerek yüksek konsantrasyonda platin metali içeren bir ingot alaşımı oluşur. Bu alaşım konsantre sülfürik asitle işlenerek gümüş ve 1/3 oranında paladyum sülfatları şeklinde çözünürken platin ve altın çözünmeden kalır. Gümüş Moebius prosesiyle elektrolitik olarak rafine edilerek paladyum anot çamurundan elde edilir. Diğer platin grubu metalleri rafinasyonla elde edilir [26].

2.4.3 Platinin rafinasyonu

Çoğu rafinasyon prosedürü altın, platin ve paladyumun sulu ortamındaki çözünürlüğüne dayanır ve böylece altın klorür solüsyonunun demir tuzlar veya sülfür dioksit eklenerek metalik olarak ayrılabilir. Bunun yanında altını bazı rafinasyon proseslerinde solvent ekstraksiyon metoduyla da ayrılabilirler [21].

Platin metal konsantreleri ilk başta sulu ortam ile işleme sokuluyorlar. Altın, platin ve paladyum çözünürken rodyum, rutenyum, osmiyum, iridyum ve gümüş çözünmüyor. Eğer altın elde etmek ana amaç olsaydı tabii ki başta da belirtildiği gibi solvent ekstraksiyon yöntemi de kullanılabilirdi. Daha sonra solüsyona geçen platin, altın ve paladyum (HauCl_4 , H_2PdCl_4 , H_2PtCl_4 şeklinde) Fe_2SO_4 ile solvent ekstraksiyona sokulur. Altın metalik olarak dibe çökerken solüsyonda platin ve paladyum kalır [21].

H_2PdCl_4 , H_2PtCl_4 platin ve paladyum bu formda solüsyonda kalır. Bu solüsyona (NH_4Cl) amonyum klorür ile işlem yapılır, platin $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ şeklinde bir tuz oluştururken paladyum solüsyonda kalır. Bu tuz kurutulur ve tutuşturulur, hemen sonra yeniden sulu ortamla işleme sokulur. Bu solüsyon NaCl ve HCl varlığında buharlaştırılır [21].

Elde edilen tuz Na_2PtCl_6 'dır. Bu tuz sıcak suda çözündürülür ve NaBrO_3 ile işleme tabi tutulur. Böylece çok az miktarda platinle beraber solüsyona giren iridyum (Ir), rutenyum (Ru), paladyum (Pd) okside edilir ve filtre edilebilir hidroksitleri oluşur. NaBrO_3 ile hidrolizden kalan filtre saf Na_2PtCl_6 içermektedir. Bu tuz NH_4Cl ile yeniden işleme sokulur ve ikinci kez saf $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ elde edilir ve yavaş yavaş tutuşturularak 1000°C 'de saf platin süngeri elde edilir [21].

2.5 Katalitik Konvertör

Petrol endüstrisi 50 yaşındayken, 1908 yılında Henry Ford'un Model T otomobili üretim hattından çıktı. Benzin ve otomobiller birlikte geliştiler. İlk otomobillerdeki basit motorlar yanabilen her sıvı ile çalışabilmekteydi. Artan güç talebi ile birlikte motorlar geliştirildi ve buji ateşlemeli motorlarda doğru yakıtın benzin olduğuna karar verildi [10]. Motorların istenmeyen ortak özelliği ise yarattıkları çevre kirliliğidir [11]. Şehirlerde içten yanmalı motorlar hava kirliliğinin başlıca kaynaklarıdır. Buji ateşlemeli motorların egzoz gazı birleşiminde hava kirletici olarak azotoksitler (NO_x), karbonmonoksit (CO), yanmamış veya kısmen yanmış hidrokarbonlar (HC) ve benzinin türüne göre kurşun bileşikler (Pb) bulunur. Egzoz gazı bileşenlerinin miktarları motor tasarımı ve işletme şartlarına bağlıdır [11,12]. Ancak HC kaynağı olarak karbüratördeki buharlaşma, karter havalandırması ve yakıt deposundaki buharlaşmada unutulmamalıdır, bunların toplamı toplam HC emisyonunun yaklaşık %30'unu oluşturur [12].

Motorlu taşıtlarda egzoz emisyonlarının azaltılmasına yönelik olarak alınan önlemler üç kısımda toplanabilir: 1. Motor öncesinde alınan önlemler; yakıt bileşiminin iyileştirilmesi, alternatif yakıt kullanımı; 2. Motorda alınan önlemler; motorda yapısal olarak alınan önlemler; 3. Motor sonrasında alınan önlemler; egzoz gazındaki emisyonların arıtılmasına yönelik alınan önlemler [12].

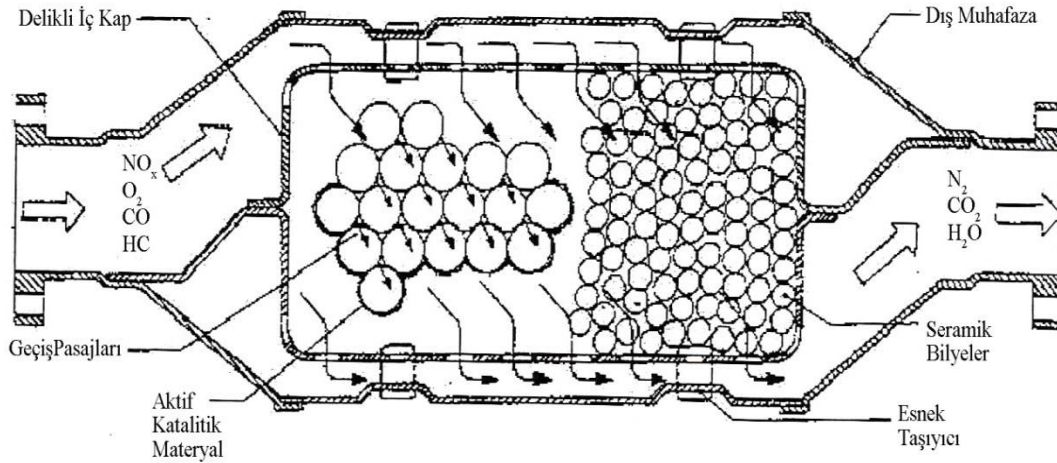
Motor sonrasında hava kirliliğini azaltmaya yönelik önlem olarak kullanılan teknikler; egzoz gazı resirkülasyonu (EGR), termal reaktörler, oksidasyon katalizörleri, üç yollu katalitik konvertörler (TWC) ve dizel motorlarında partikül tutuculardır. Bunlar arasında ise günümüzde ilgileri üzerine toplayan üç yollu katalitik konvertörlerdir.

Katalitik yatak üç değişik yapıda olabilmektedir;

- 1) Seramik bilyeli
- 2) Seramik petek (monolith)
- 3) Metalik petek (monolith)

2.5.1 Seramik bilyeli tip katalitik konvertör

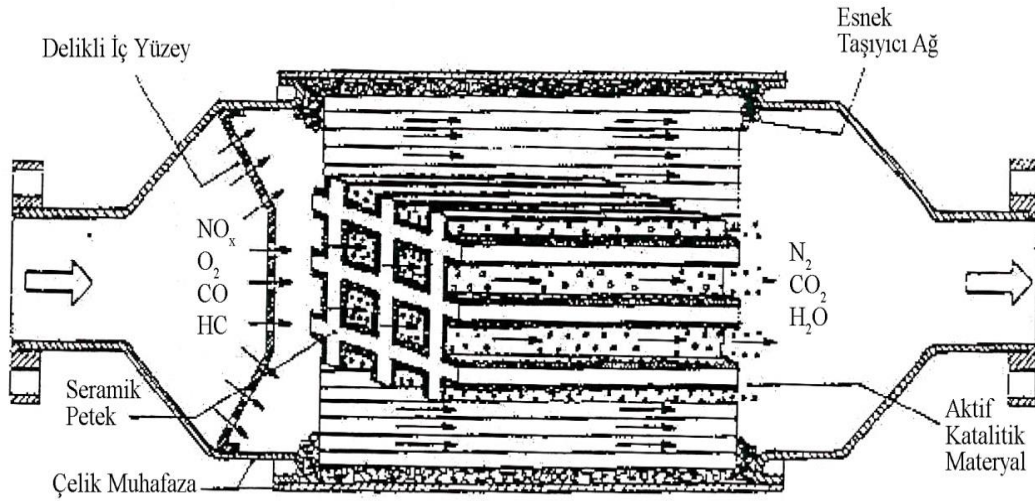
Bu tip katalitikler her biri birbirini üzerinde duran küresel bilye tabakalarında oluşur. Bilyeler, yüksek sıcaklıklara dayanıklı magnezyum alüminyum silikat seramiklerden yapılır. Egzoz gazlarına maruz kalan geniş yüzeyler ve geçiş yolları, aktif haldeki katalitik madde ile kaplanmış bilyelerin küresel temas yüzeyleri ile çevrelenmiştir. Bilye yüzeyindeki katalitikler aşırı ısınma neticesinde kullanılmaz hale gelirler ve bu yüzden yaklaşık olarak 3mm çapındaki bu gözenekli alümina (Al_2O_3) bilyelere 10-6 mm derine kadar aktif metal (soy metal) olarak platin (Pt) ve rodyum (Rh) emdirilir [15]. Bu seramik bilyeler, 1000 °C'nin üzerindeki sıcaklıklara kadar maruz bırakıldıklarında daha iyi bir darbe ve absorpsiyon direncine sahip olurlar. Bilyeler konvertör muhafazasının iç tarafında bir kapta 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 dahi kararlılığını koruyan magnezyum alüminyum silikat seramik malzemesinden yapılır [15]. Seramik bilyeli tip katalitik konvertörün yapısı Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6: Seramik bilyeli tip katalitik konvertör [15].

2.5.2 Seramik petek tip katalitik konvertör

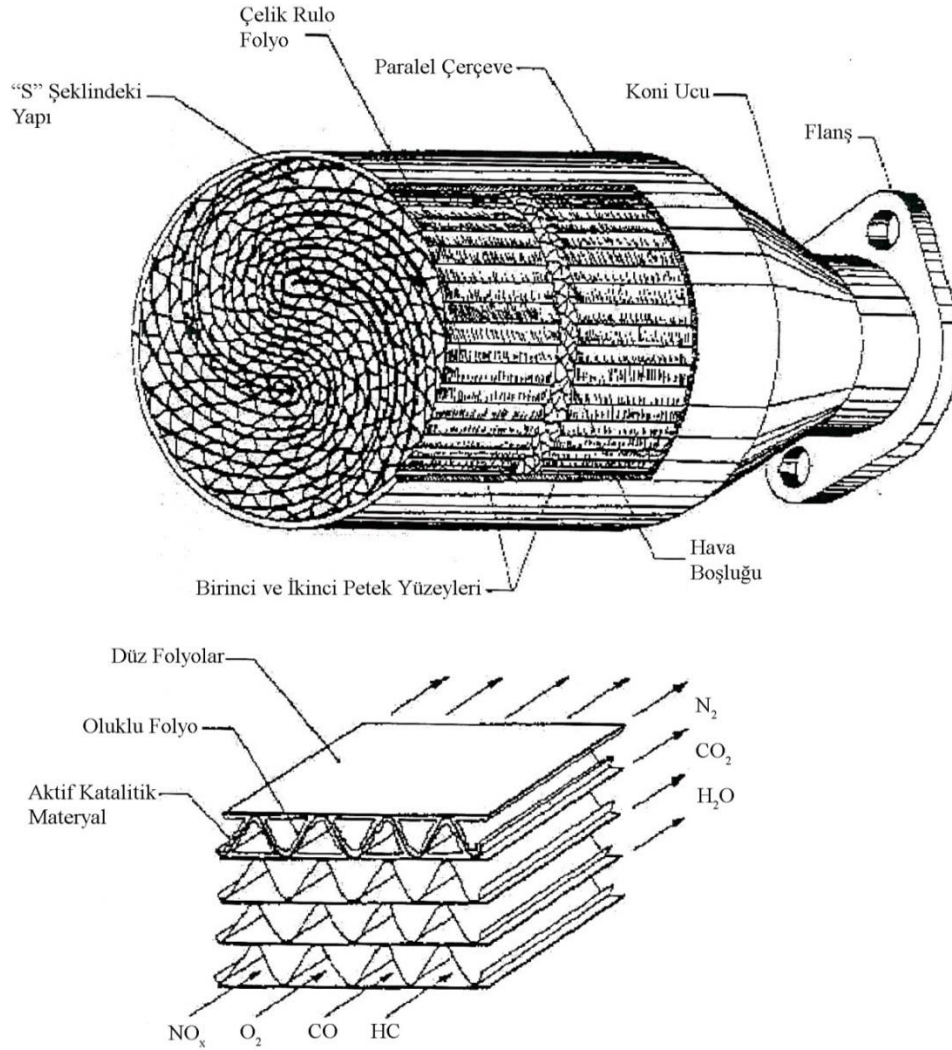
Konvertör matrisi, egzoz gazlarının içinden geçtiği birbirine paralel binlerce petek kanaldan oluşan bir yapıdır. Bu kanallar 10-6 metre derinliğe kadar zirkonyumoksit kaplamayla kaplanmıştır. Bu kaplama katalitik kanalların yüzey alan etkinliğini 700 kat kadar artırır. Daha sonra bu kaplamaya platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh) emdirilir. Peteklerin kanallarının 1 mm²'sinde hemen hemen 0,15-0,3 mm kalınlığına kadar gözenekli yüzeyler vardır. Burada her bir cm²'de 30-60 arası kanal bulunmaktadır. 1 gr kaplama maddesi 100-200 m²'lik bir alanı kapatabilir ve bu miktar tek kıvrımlı petek maddesini %5-%15'i kadardır. Seramik petek yapıları kırılğındır ve bu yüzden gövdenin iç kısmına tel ağ asılmıştır. Bu sayede ısının petek üzerindeki genişleme ve büzülmesi engellenir [8]. Şekil 2.7'de seramik veya kolonlu (monolith) tip katalitik konvertörün görünümü verilmiştir.



Şekil 2.7: Seramik veya kolonlu (monolith) tip katalitik konvertör [8].

2.5.3 Metalik petek tip katalitik konvertör

Petek yüzeyi kalınlığı 0,04 ve 0,05 mm arasında değişen oluklu yada üst üste binmiş ince çelik folyolardan oluşur. Bu folyo rulo yada “S” şeklinde olabilir. Genellikle iki ayrı petek yüzeyi vardır ve aralarında ise küçük bir boşluk bırakılmıştır. Bu boşluk ikinci yüzeyde taze bir laminar akış oluşumu ve egzoz gazlarının içinden kolayca akışını sağlar. Böylece kirleticiler konvertör yardımıyla kolayca zararsız hale gelirler. Spiral yada “S” şeklindeki metalik yüzey termal genişlemenin sebep olduğu tansiyon dağıtımını daha iyi sağlar ve böylece konvertörün metalik dengesi ve ömrü arttırılmış olur. Düz ve kanallı folyo arasında yüksek sıcaklığa maruz kalan temas bölgesinde katı bir lehimleme de gereklidir [15]. Metalik petekli veya kolonlu tip katalitik konvertörün yapısı Şekil 2.8’de verilmiştir.



Şekil 2.8: Metalik petekli veya kolonlu tip katalitik konvertör [15].

2.5.4 Katalitik konvertörlerin genel yapısı

Katalitik konvertörler, özel olarak tasarlanmış metal muhafaza içinde aktif katalitik malzeme içeren, susturucuya benzer şekilde içinden egzoz gazı geçen parçalardır. Katalitik konvertörlerde petek şeklinde, yüzey alanı çok geniş, seramikten (magnezyum-alüminyum silikat) veya metalden yapılmış taşıyıcı eleman bulunmaktadır. Petek yapıdaki kanal sayısı 30-60 kanal/cm² kadardır. Bu taşıyıcının yüzeyi 20 µm kalınlığında gözenekli (poroz) tabakayla (washcoat) kaplıdır. Tipik bir monolith, 1 mm genişlikteki kare kesitli geçiş kanallarından oluşur, bu kanallar 0,1-0,15 mm kalınlığındaki ince gözenekli duvarlarla ayrılır. Bu kanalların sayısı 400-600 adet/inç²'dir. Bu sayı metal taşıyıcılarda 1200 adet /inç² olabilmektedir. Yüzey kaplama malzemeleri monolith ağırlığının %5-15'i kadardır. Esas olarak kordiyeritten oluşmaktadır ve yüzey alanı 100-120 m²/gr'dır. Böylece yüzey alanı 1 litre hacimde 20000 m²'ye kadar ulaşabilmektedir. Gözenekli zirkonyumoksit tabakası ise platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyum (Rh) gibi değerli soy metallerden oluşan katalizör malzemesi ile kaplanmıştır. Bu metaller egzoz gazları ile reaksiyona girmeyip sadece normal egzoz şartlarında oluşmayacak reaksiyonların oluşması için katalizör görevi görürler. Ortalama olarak bu metallerin bir katalitik konvertör başına miktarları 1-2 gr'dır. Pt, Pd CO ve HC'nin oksidasyonunda, Rh ise NO_x'in indirgenmesinde rol alırlar [12,17,36].

2.5.5 Katalistler

Katalistler, kendisi değişime uğramaksızın bir kimyasal reaksiyonun hız ve oranını değiştiren elemandır. Termodinamik olarak mümkün olan herhangi bir reaksiyonun hızı, düşük oranda bileşenlerin sıcaklığına bağlıdır. Yüksek sıcaklıklar genelde hızlı reaksiyon oluşturmaktadır. Katalistler motor egzozunda oldukça yavaş ilerleyen reaksiyonları hızlandırarak, emisyonların kontrol edilebilmesini sağlar [4].

Bir katalizör sistemi üç tabakadan oluşur. En altta katalizörün şeklini veren taşıyıcı matris (support), bunun üzerinde gözenekliliği sağlayan ve özgül dış yüzeyi çok büyük olan (25m²/gr) ara tabakası (washcoat) ve en üstte mikron mertebesinde çok ince soy metal tabakası (platin, paladyum, rodyum..) bulunur (active catalytic layer). HC, CO ve NO_x molekülleri taşıyıcı matrisin kanallarından geçerken, ara tabaka yüzeylerinde tutulmakta ve soymetal tabakası yüzeyinde bilinen oksidasyon ve redüksiyonları ile arıtılmaktadır.

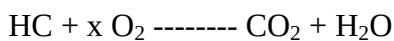
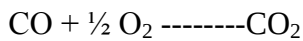
Benzindeki kurşun, mekanik yoldan gözenekleri kapatarak kimyasal olarak soy metalle birleşerek katalizörün etkinliğini, konveksiyon (dönüşüm) verimini azaltmaktadır. Bu nedenle katalizörlerde kurşunsuz benzin tercih edilmekte ve diğer yandan kurşuna dayanıklı katalizörler geliştirilmektedir [7].

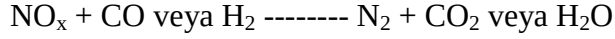
Egzoz akışı içine yerleştirilen katalistlerden bir tanesi oksidasyon katalistidir. Bu katalistle CO ve HC oksijenle reaksiyona sokularak CO₂ ve H₂O oluşturulmaktadır. NO_x emisyonu, EGR sistemi ile kontrol edilmekte, ancak bu durum verim kaybına yol açmaktadır [7]. Oksidasyon katalistlerinde rodyum (Rh), platin (Pt), paladyum (Pd) ve bunların karışımı olan bazı elementler kullanılır [5]. Sistemde kullanılan bir hava pompası ile zengin egzoz içerisindeki bileşenlerin yanmasını tamamlamak için O₂ sağlamaktadır. (sekonder hava)

Platin/Rodyum katalistleri, zengin veya stokiyometrik karışımlarda çalışması durumunda, NO_x'i azaltıcı özelliğinden yararlanılarak çiftli konvertör sistemleri geliştirilmiştir [9].

Katalitik sistemlerin otomobillerde ilk kullanımı 1975 yılında olmuştur. Daha önceki yıllarda otomobillerin karbüratör sistemlerinde hava-yakıt oranının düzenlenmesiyle azaltma çalışmaları yönünde geliştirmeler yanında egzoz gazının resirkülasyon denemeleri yapılmıştır. Bu tür geliştirmelerin yeterli olmadığı görüldükten sonra ilk olarak CO ve HC'lerin kontrol edildiği "pellet tipi" katalitik konvertörler kullanılmaya başlanmıştır. 1980'li yıllara kadar kullanılan bu konvertörlerde pellet şeklinde hazırlanan ve aktif madde olarak Pt ile Pd'nin kullanıldığı alümina veya seramik taşıyıcılı katalizörler kullanılmıştır. Bu konvertörler, egzoz susturucusu geometrisinde bölmeli bir yataktan oluşmaktadır. Egzoz gazları, bu bölmeler arasına doldurulan katalizörler üzerinde sirküle edilerek atmosfere atılmaktadır. Daha sonraları bu tip katalitik konvertörlerin değişik geometrilerde ve dolgu tiplerinde modelleri denenmiş ve kullanılmıştır [13,14].

Monolith katalizörler diye de adlandırılan bu konvertörlere üç fonksiyonlu denmesinin nedeni aşağıda temel reaksiyonları verilen üç emisyon kaynağını katalitik olarak oksitleme ve redükleme reaksiyonlarıyla gidermesidir [16].





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

- Katalizörlerde basınç düşüşünün oldukça az olması nedeniyle motor performansını etkilememesi,
- Ucuz olması,
- Uzun ömürlü (80000-120000 km) ve montajının kolay olması,
- Kirlenici gazları %90-99 verimlilikle gidermesi,
- Termal ve mekanik şoklara karşı dayanıklı olması,
- Geniş yüzey alanına sahip olması,
- Uniform akış sağlaması,
- Radyal yönde düşük ısı akısına sahip olması (adyabatik), gibi sayabiliriz.

Katalitik konvertör kullanan bir otomobilin ilk çalışma anından itibaren gerçekleşen olaylar şöyle sıralanabilir: Katalizör, motorun ilk çalışmasından itibaren egzoz sıcaklığının 300 °C'ye ulaşmasıyla etkin duruma geçer. Bu sıcaklıkta oldukça egzoterm olan oksidasyon reaksiyonlarının başlaması ve katalizörün ısı iletim katsayısının oldukça düşük olması dolayısıyla adyabatik şartlarda çalışması nedeniyle sistem sıcaklığı kısa sürede 850-1000 °C civarlarına erişir. Bu sıcaklıklara erişme süresi literatürde “light-off” olarak geçmektedir. Bu noktadan sonra CO, HC ve NO_x gazlarının yaklaşık tamamı dönüşüme uğrayarak atılır [18].

2.5.6 Katalitik konvertörün fiziksel yapısı

Bir petrol 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 çevirim performansına sahip olabilmesi için katalitik çevrimcilerin 400-800 °C ısı bandında çalışması gerekmektedir. Eğer çıkan egzoz gazlarının sıcaklığı 800-1000 °C'ye kadar çıkarsa soymetaller sinterleşmeye yol açar buda önemli bir ölçüde termal yaşlanmayı hızlandırır [14].

İdeal motor sıcaklığında çalışan bir konvertör kabaca 100000 km'ye kadar yüksek çevrim performansı ile çalışır. Motorda geri ateşleme veya tekleme olursa ki bunun sebebi kısmi hız ve yük durumunda çok fakir bir karışımın yanmasıdır ve bu olay egzoz gazlarının sıcaklığını 1400 °C'ye kadar çıkarırsa katalitik malzemeler erimeye yüz tutar ve konvertörün içindeki bal peteği şeklindeki pasajların katalitik aktivitelerinin tamamen bozulmasına yol açar [20].

Kararlı bir şekilde 300 °C'nin üzerindeki koşullarda çalışan yeni bir konvertörün verimi, karbonmonoksit (CO) değeri için %98-%99 arasında, hidrokarbon (HC) için ise %95'in üzerindedir. Fakat 300 °C'nin altındaki değerler için katalitik konvertör pratik olarak verimsizdir [31,32].

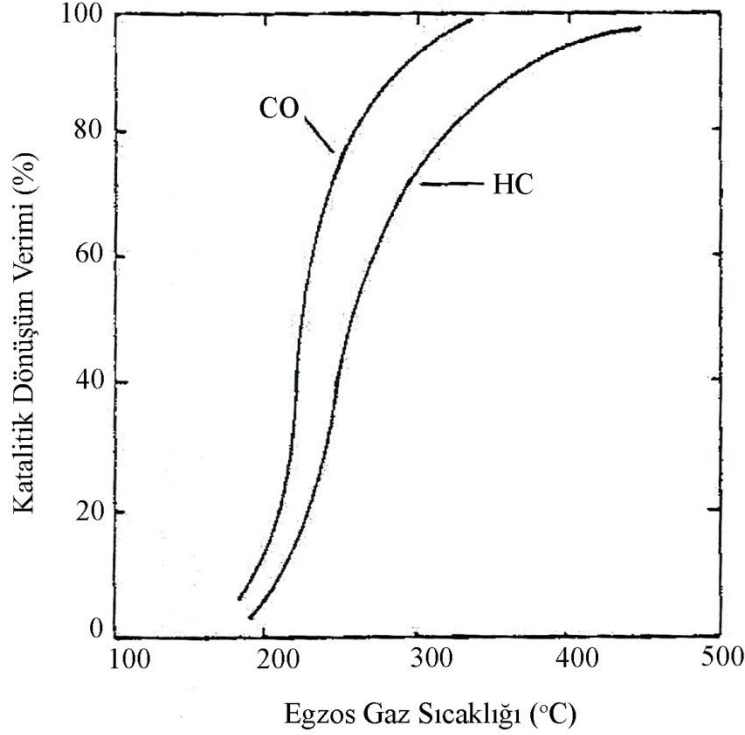
Katalitiğin sönme sıcaklığı (light off) olarak bilinen %50 verimle çalıştığı sıcaklık bazen üreticiler tarafından bir şartname olarak bile kullanılmaktadır [32].

Aşırı sıcak egzoz gazlarının aktif materyalleri bozması sonucu katalitikler verimlerini kaybederler. Bu bozulma konvertörün aktif alanlarının dolmasına, zehirlenmesine ve soy metallerin yüksek sıcaklıkta uzun süre kalması sonucu soy metallerin sinterlenmesine neden olur. Bu durum verimli aktif alanların azalmasına ve gazlar pasajdan geçerken konvertörün tüm gazları dönüştürecek yeterli zamanı bulamamasına neden olur [33].

Benzine katılan fosfor ve kurşunun aktif alanlarla uzun süren teması bu alanların dolmasına sebep olur ve egzoz gazlarının bu alanlar ile kimyasal etkileşimini engellerler. Bu duruma katalitik aktif maddenin zehirlenmesi denir. Küçük miktarlardaki kirli kurşunsuz benzinde katalitik konvertörü uzun periyotlarda zehirleyebilir [27].

Katalitiğin hızlı ısınma ve düşük (light-off) sıcaklığına ulaşması için düşük bir termal ataletle sahip olması gerekir. Bu durumda aktif maddeler verimli hale daha çabuk gelir. 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. Fakat konvertör manifolda çok yakın olursa egzoz gazlarının ısısından güvenli çalışma sıcaklığının üstüne çıkmasına ve ağır metallerin birikimine neden olur ve konvertörün ömrü kısalmır. Konvertörün çevrim veriminin yüksek değerlere ulaşabilmesi için, motor stokiometrik hava-yakıt oranında çalışmalıdır [27,28].

Motor yüklerinin artması sonucu azotoksit miktarı da artar, bu durum genelde hava-yakıt karışımı fakir olduğu durumlarda oluşur. Bu emisyonların en aza indirilmesi için karışımın hep zengin olmasının önemi büyüktür [30].

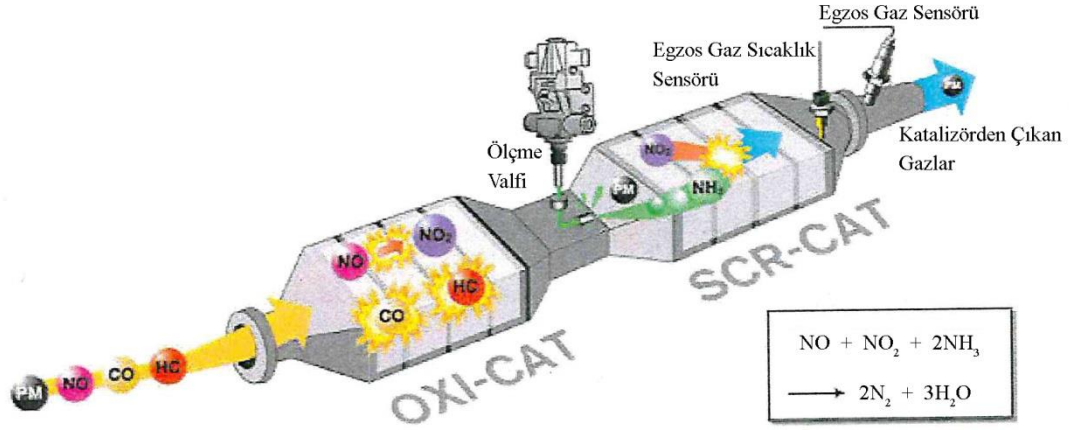


Şekil 2.9: Egzoz gazı sıcaklığının dönüşüm verimine etkisi (CO ve HC için) [30].

2.5.7 Üç yollu katalitik konvertörler

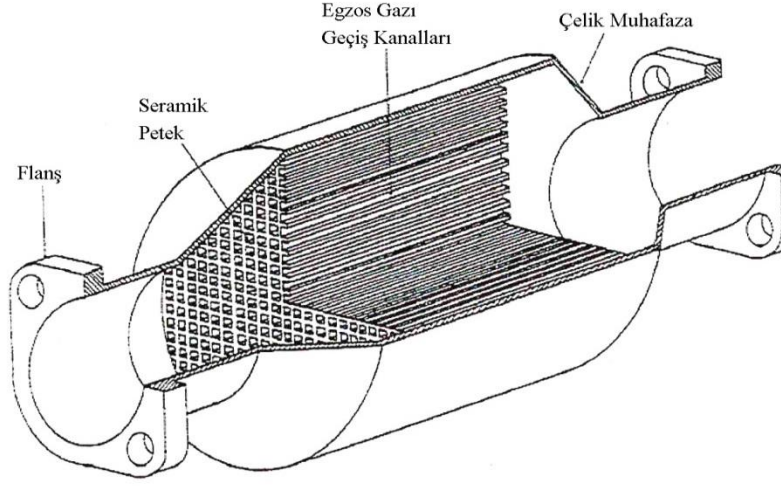
Üç yollu katalitik konvertörün amacı hidrokarbon (HC), karbonmonoksit (CO) ve azotoksit (NO_x) gibi istenmeyen kirli gazların kimyasal reaksiyonlar ile değiştirilerek, egzoz borusundan karbondioksit (CO_2), azot (N_2) ve su buharı (H_2O) olarak dışarı atmaktır [29].

Bu olay, karbonmonoksit (CO) ve hidrokarbonların (HC) oksidasyonu ile gerçekleşir. Yani karbonmonoksit (CO) ve hidrokarbon (HC) molekülleri, karbondioksit (CO_2) ve su buharı (H_2O) oluşturmak için tekrar yeniden düzenlenir. Azotoksitler (NO_x) azota (N_2) dönüştürülerek azaltılır [29]. Şekil 2.10'da katalitik konvertör ve reaksiyonları verilmiştir.



Şekil 2.10: Katalitik konvertör ve reaksiyonlar [29].

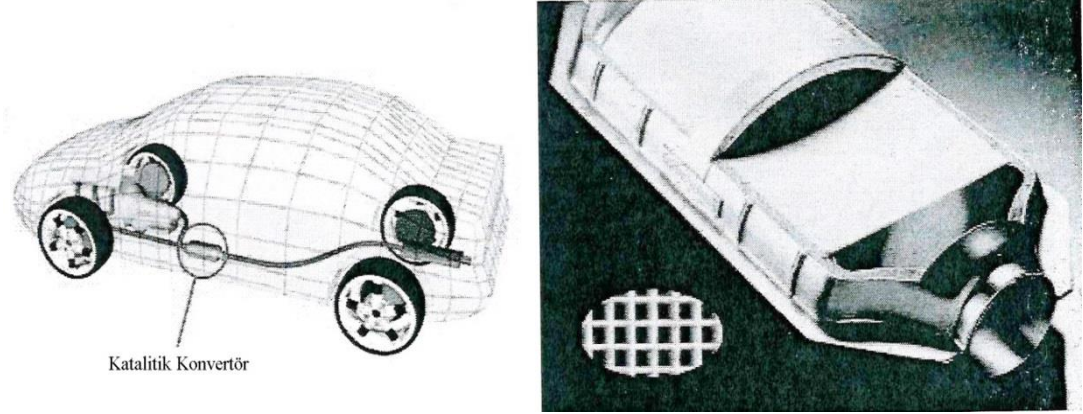
Yanmadan sonra egzoz sistemindeki kimyasal reaksiyonlar çok uzun zaman alır ve tamamlanmamış bir şekilde egzoz borusuna geçerler. Bununla beraber kimyasal reaksiyon oranı, şayet katalitik konvertör varsa hızlandırılabilir. Bu şekilde kimyasal reaksiyonun oranını yükseltmek için seçilen katalitik malzemesi egzoz gazları için en uygun olan soy metallerdir. Genel olarak ihtiyaçlara cevap veren soy metaller ise platin (Pt), paladyum (Pd) ve rodyumdur (Rh). Karbonmonoksidin (CO) ve hidrokarbonun (HC) oksidasyonu süresince platinin ve paladyumun, stokiyometrik ve az zengin koşullar altında önemli bir aktivitesi vardır. Diğer taraftan rodyum azotoksitlerin azaltılması süresince çok etkindir. Benzer hava-yakıt karışım oranlarındaki azotoksitlerden (NO_x) oksijen (O₂) atomları tamamen ayrışabilirler. Yakıt-hava karışım oranının mukavemeti altında, bu üç kirletici gazın birlikte aynı anda dönüştürülmesi sistemine üç yollu katalitik konvertör denir [25]. Üç yollu katalitik konvertörün kesit görünüşü Şekil 2.11’de verilmiştir.



Şekil 2.11: Üç yollu katalitik konvertörün kesit görünüşü [25].

Buji ateşlemeli motorlarda egzoz gazı sıcaklığı rölantide 300-400 °C, yüksek güçte çalışmada 900 °C civarında değişmektedir. Egzoz gazı sıcaklığı genellikle 400-600 °C arasındadır. Buji ateşlemeli motorlar çoğunlukla hava fazlalığı 0,83-1,1 arasında çalışmaktadır. Böylece egzoz gazı fakir karışımda bir miktar oksijen veya zengin karışımda önemli miktarda karbonmonoksit (CO) içerir [11].

Egzoz gazları silindiri terk etmesinden sonra gaz kirleticilerin temizlenmesi termal veya katalitik olabilir. Katalizör kullanmadan hidrokarbonları oksitlemek için sıcaklıklar 600 °C'nin üzerinde olmalıdır. Karbonmonoksidi oksitleyebilmek için sıcaklıkların 700 °C'nin üzerinde olması gerekmektedir. Egzozdaki karbonmonoksit ve hidrokarbonların katalitik oksidasyonu 250 °C kadar düşük sıcaklıklarda mümkün olmaktadır. Böylece, bu kirleticilerin temizleme etkinliği termal oksidasyonda olduğundan daha geniş sıcaklık aralığında oluşmaktadır. Egzoz gazından azotoksitleri temizlemek için tek tatmin edici yöntem katalitik prosesleri içermektedir. NO'nun (azotmonoksit) artırılmasında egzoz gazında bulunan CO, HC veya H₂ kullanılarak N₂'ye indirgenilen katalitik sistemler tercih edilmektedir. Buji ateşlemeli motorlarda katalitik konvertörler yaygın şekilde kullanılmaktadır [11].



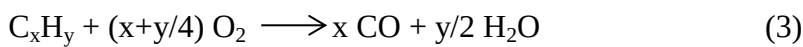
Şekil 2.12: Katalitik konvertörün konumu [11].

2.5.8 Reaksiyonlar

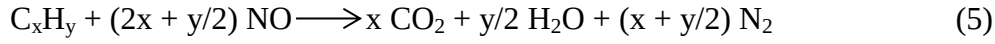
Katalitik, birbirini izleyen kimyasal reaksiyon yoluyla oluşan gaz tabakasının bütün aktif yüzeylere doğru, sürekli bir şekilde emilmesine gereksinim duyar. Daha sonra yüzeyden emilen gazların uzaklaşması için karbonmonoksidin, hidrokarbonun ve azotoksidin azalması ve karbondioksit, azot ve su buharının oluşması için, egzoz gazının akış sıcaklığı 250-300 °C arasında olması gerekir. Katalitiğin etkili bir şekilde çalışması için aktif haldeki soymetaller, egzoz geçiş yoluna tekabül eden çok geniş bir yüzeye yayılırlar. Akış yolunda yüzey alanını maksimum yapmak için akış yoluna metalik veya seramik çok kanallı geçiş yolları konulmuştur. Bu geçiş yolu veya kanal duvarları çok ince zirkonyum oksit ile kaplanmıştır ve bu alan gözeneklidir. Düzensiz yüzeye bu madde sürüldüğünde aktif yüzey alanını oldukça artırır. Ayrıca soy metallerin daha iyi yüzeye tutunmasını sağlar [12]. Şekil 2.13’de 3 yollu katalitik konvertör ve reaksiyonları verilmiştir.

Üç yollu katalitik konvertörde CO ve HC oksidasyonu ile CO₂ ve H₂O, NO_x’in indirgenmesi ile N₂ oluşumunda çok sayıda reaksiyon olmakla beraber bunların başlıcaları şöyledir [12].

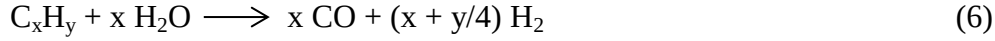
Oksidasyon reaksiyonları:



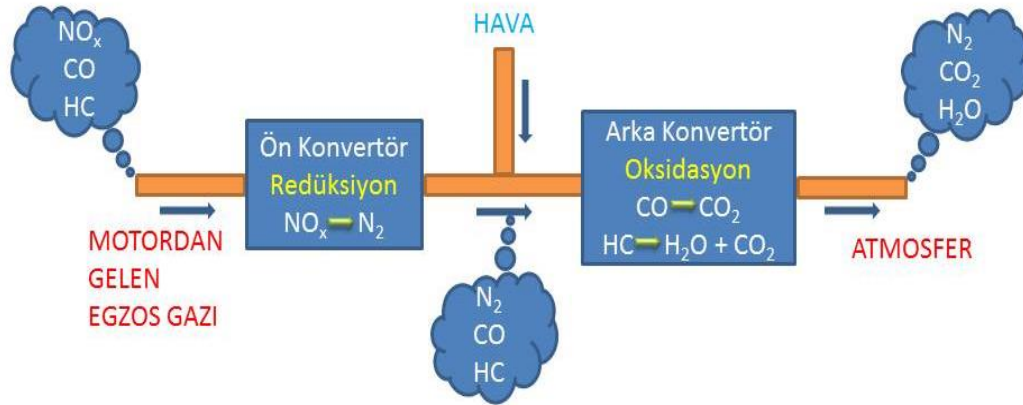
NO_x indirgenmesi:



Buhar değişimi (Steam Reforming):



Su gaz değişimi:

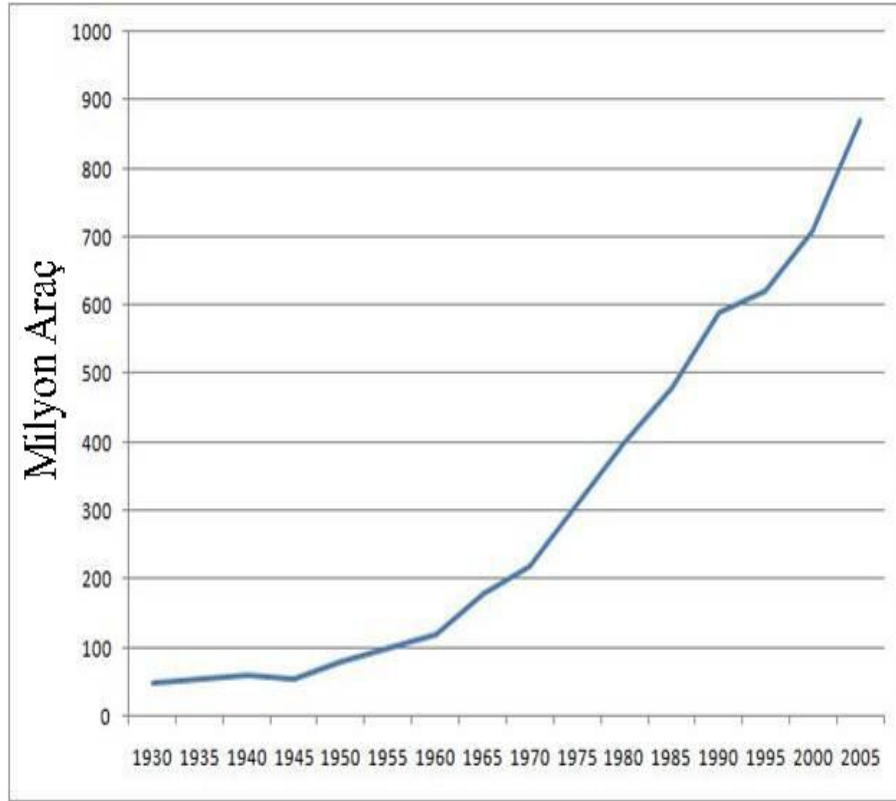


Şekil 2.13: Üç yollu katalitik konvertör ve reaksiyonları [12].

2.5.9 Katalitik konvertörlerde geri dönüşümün önemi

1975'ten itibaren üretilen her araçta katalitik konvertörün olması ve dünya araç stoğunun sürekli artmasından kaynaklı hurda araç sayısındaki artış ve hurdaya çıkan her araçta katalitik konvertörün bulunması geri dönüşümün en önemli sebebidir. Katalitik konvertörler üzerlerinde bulundurdıkları platin, paladyum ve rodyumdan dolayı ekonomik bir değere sahiptirler. Ortalama bir katalitik konvertörden elde edilen platin grubu metali doğadan elde etmeye çalışsak yaklaşık 360 kg toprak ve kayayı işlememiz gerekecektir. Diğer tarafta 1 katalitik konvertörün ortalama ağırlığı 1,5 kg'dır. Yani bu verilere göre geri dönüşüm maliyetleri topraktan üretim maliyetlerine göre çok daha azdır.

Geri dönüşüm olmaz ise kaybedilecek ekonomik değerlere bakarsak United States Geological Survey'in yaptığı bir araştırmaya göre 2010 yılı boyunca katalitik konvertörden geri dönüşüm yapılmaz ise 41.800 kg platin yaklaşık 2.350.000.000 \$, 98.200 kg paladyum yaklaşık 2.430.000.000 \$ ve 10.800 kg rodyum yaklaşık 648.000.000 \$ kaybederiz. Çevre bilincini arttırmak, daha az kirleterek daha çok üretmek, ekonomiye katkıda bulunmak için hurdaya çıkmış katalitik konvertörlerden platin grubu metaller geri kazanılır. Şekil 2.14'de yıla bağlı dünya araç stoğu verilmiştir [37].



Şekil 2.14: Yıla bağlı değişen dünya araç stoğu miktarı [37].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan yüksek lisans tez çalışmasında düşük platin, paladyum ve rodyum içeren ve işlenmesi güçlük arz eden hurda katalitik konvertörlerden platin grubu metallerin geri kazanılması ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda bu amaca yönelik olarak hurda katalitik konvertörlerdeki platinin, paladyumun ve rodyumun değişik oranlardaki $\text{HCl}+\text{HNO}_3$ asit kompozisyonları ile çözeltiye alma, oluşturulan liç medyasının platin, paladyum ve rodyum çözme veriminin hesaplanmasına yönelik deneyler ve çözeltiden platin grubu metallerin bir arada geri kazanılmasını optimize eden deney serileri gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kullanılan malzemeler, cihazlar ve aletler, deneylerin yapılış tarzı ve analiz yöntemleri ile deney parametreleri aşağıda verilmektedir.

3.1 Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

Tez çalışmasında kullanılmak üzere içerisinde platin, paladyum ve rodyum ihtiva eden hurda katalitik konvertör toz halinde piyasadan temin edilmiştir. Kullanılan hurda katalitik konvertör tozunda platin, paladyum ve rodyum miktarları AAS (Atomic Absorbtion Spectrofotometer) ile tespit edilmiştir. Hurda katalitik konvertör tozunda platin, paladyum ve rodyum sırasıyla % 0,075, % 0,29, % 0,023 miktarlarında bulunmaktadır.

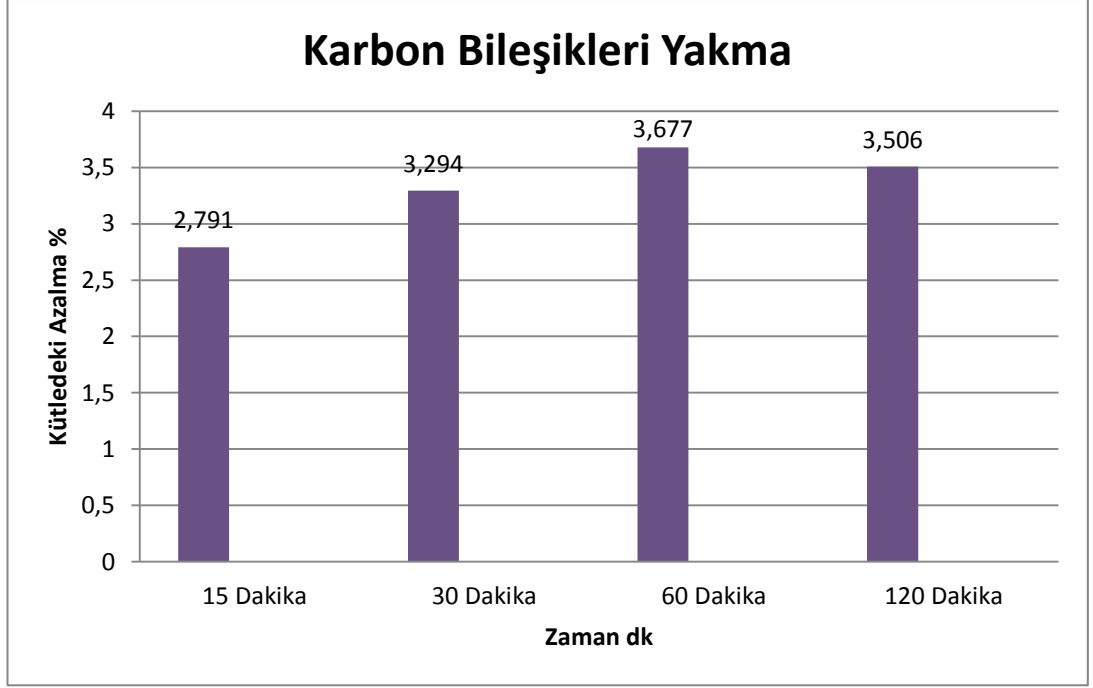
Deneysel çalışmalar sırasında kullanılan hammaddeler yanında malzeme olarak platin, paladyum ve rodyumu çözeltiye alma deneylerinde (merck) analitik safiyette HCl (hidroklorik asit). HNO_3 (nitrik asit) kullanılmıştır. Çözeltiden platin, paladyum ve rodyumun geri kazanımı amacıyla yapılan sementasyon deneylerinde analitik safiyette toz alüminyum kullanılmıştır. Seyreltme, süzme işlemlerinde ve tüm kademelerde saf su kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar: cam kaplı kontakt termometre kontrollü IKA marka ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı, Perkin-Elmer HOOB markalı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), Sartorius marka hassas terazi, bünyedeki fazla karbonun yakılması için 1200 °C' ye çıkabilen açık atmosfer fırın, hammadde karakterizasyonu için XRD (X-Ray Difraktometre), tane boyutu analizi için çeşitli elek açıklıklarına sahip elekler ve titreşimli sehpa ve elde edilen ürünlerin kurutulması amacıyla Carbolite marka etüvdür.

Spatül, pens, pota ve standart laboratuvar cam eşyaları (deney tüpü, beher, balon joje vb.) ve katı sıvı ayrımının yapılması için mavi bant filtre kağıdı ve vakum pompası deneysel çalışmalarda kullanılan aletleri teşkil etmektedir.

3.2 Karbon Bileşikleri Yakma Ön Isıl İşlem Deneyleri

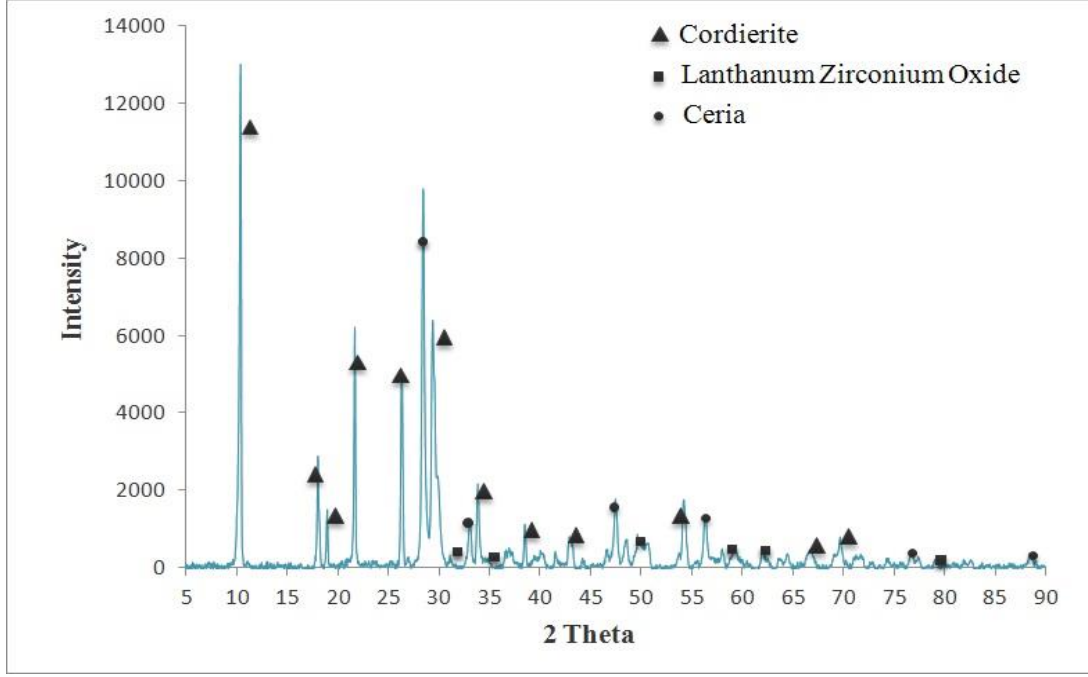
Hurda katalitik konvertörler kullanımı sırasında üzerine tutunan yakıttan kaynaklı karbon bileşikleri bulundurur. Bu yüzden tozun rengi siyahtır. Yakıldıktan sonra tozun rengi açılır. Isıl işlem görmemiş katalitik konvertör tozundan 100 er gramlık numuneler alınarak sırasıyla 15, 30, 60 ve 120 dakika 700 °C'de açık atmosfer fırında bekletilmiştir. Yakılan numunelerin kütlelerinde azalma gözlenmiştir. Bu azalma numune içerisinde bulunan katı karbon bileşiklerinden kaynaklanmaktadır. Kütlelerdeki yüzde azalma sırasıyla %2,791, %3,294, %3,677 ve %3,506'dır. Bu veriler doğrultusunda optimum yakma süresi 60 dakika olarak belirlenmiştir. Şekil 3.1'de değişen zamana bağlı numune kütlesindeki % azalma verilmiştir.



Şekil 3.1: Değişen zamana bağlı numune kütlesindeki % azalma.

3.3 Hammadde Karakterizasyonu

700 °C’de 60 dakika yakılmış katalitik konvertörden alınan numuneye XRD (X-Ray Difraktometre) analizi gerçekleştirildi. Toz içerisindeki Pt, Pd ve Rh ppm civarında olduğu için X ışınları ile yapılan karakterizasyonda sadece genel yapı hakkında bilgi edinildi. Genel yapı kordiyerit olduğu tespit edildi. Toz içerisinde zirkonyum oksit ve lantanyum da tespit edilmiştir. Şekil 3.2’de XRD analizinden elde edilen sonuç grafiği verilmiştir.



Şekil 3.2: Toz haline getirilmiş hurda katalitik konvertörün XRD (X-Ray difraktometre) analizi grafiği.

700 °C’ de 60 dakika yakılmış katalitik konvertörden alınan numuneye AAS (Atomic Absorbance Spectrophotometer) analizi gerçekleştirildi. Analiz sonuçlarına göre platinin % 0,075, paladyumun % 0,29 ve rodyumun % 0,023 olduğu tespit edilmiştir.

3.4 Tane Boyutu Analizi

Isıl işlem görmüş katalitik konvertörün tane boyutu analizi gerçekleştirildi. 125,285 gr numune tartılarak alındı. 9 adet aşağıda dağılımları yazan elekler sırasıyla birbirlerine takıldı. Numune en üstteki eleğe konuldu ve elekler titreşimli masaya sabitlendi. 30 dakika boyunca titreşim uygulandı. Sürenin sonunda titreşim kapatıldı ve her bir eleğin üstünde kalan numune özenle alınarak tartıldı. Numune kaybı 0,886 gr (%0,707) olarak tespit edildi. Tartımlar sonucu yüzde dağılımları belirlendi ve aşağıdaki tablolar ve elek altı eğrisi çizildi. Yapılan hesaplamalara göre ortalama tane boyutu 423,1 µm olarak belirlendi. Tablo 3.1’de seçilen eleklerde tozun % dağılımı, Tablo 3.2’de seçilen eleklerde elek ortalama tane boyutu ile % dağılımı çarpım hesaplamaları ve Şekil 3.3’de elek altı eğrisi grafiği verilmiştir.

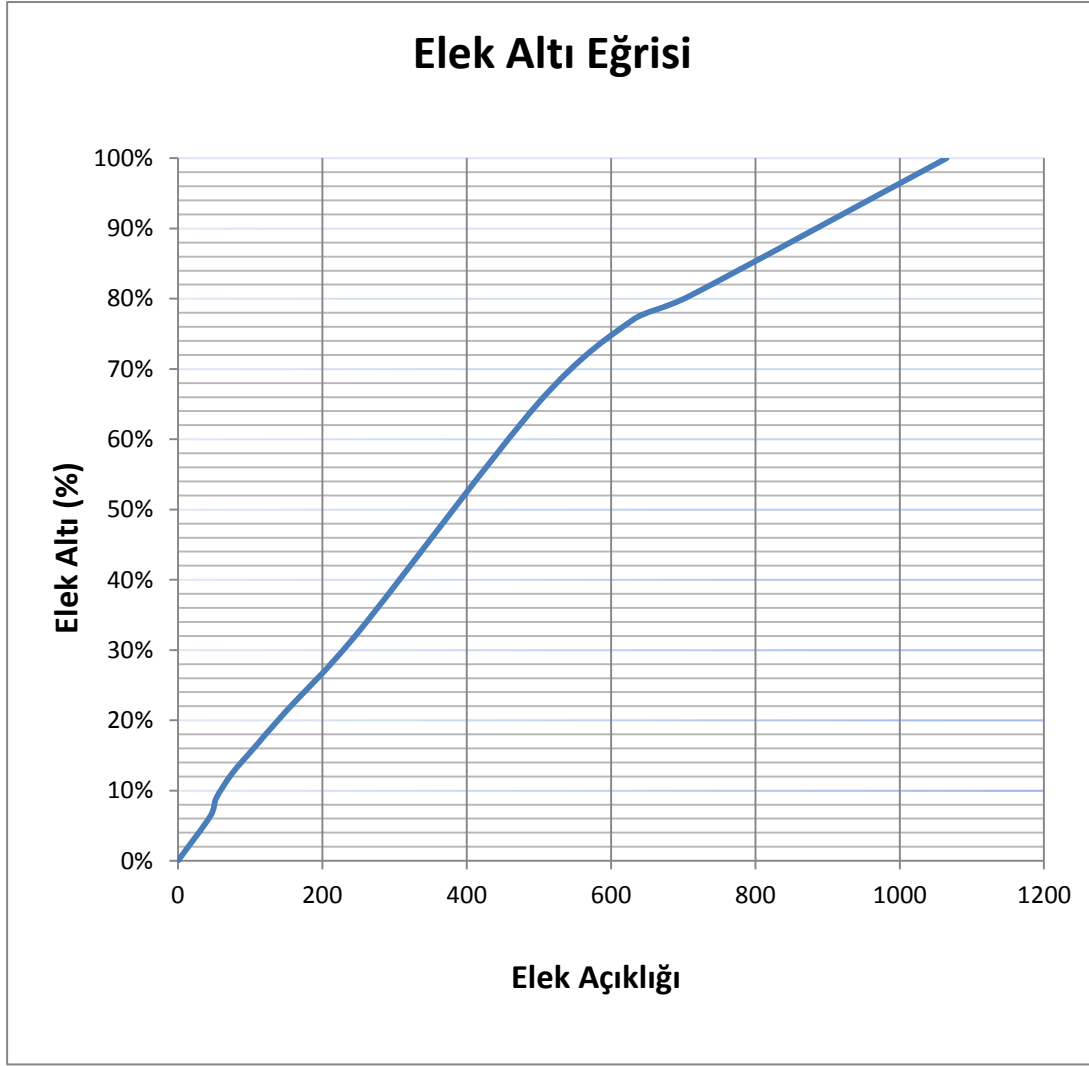
Tablo 3.1: Seçilen eleklerde tozun % dağılımı.

Elek Aralığı (mesh)	Elek Aralığı (µm)	% Dağılım	Σ Elek Altı (%)	Σ Elek Üstü (%)
+25 mesh	+710 µm	% 19,552	% 100	% 19,552
-25 mesh +29 mesh	-710 µm +630 µm	% 3,475	% 80,448	% 23,027
-29 mesh +35 mesh	-630 µm +500 µm	% 11,737	% 76,973	% 34,764
-35 mesh +60 mesh	-500 µm +250 µm	% 32,680	% 65,236	% 67,444
-60 mesh +100 mesh	-250 µm +150 µm	% 11,244	% 32,556	% 78,688
-100 mesh +140 mesh	-150 µm +106 µm	% 5,184	% 21,312	% 83,872
-140 mesh +200 mesh	-106 µm +75 µm	% 3,703	% 16,128	% 87,575
-200 mesh +270 mesh	-75 µm +53 µm	% 3,520	% 12,425	% 91,095
-270 mesh +325 mesh	-53 µm +45 µm	% 2,522	% 8,905	% 93,617
-325 mesh	-45 µm	% 6,383	% 6,383	% 100

Tablo 3.2: Seçilen eleklerde elek ortalama tane boyutu ile % dağılımı çarpımı.

Elek Aralığı (mesh)	Elek Aralığı (µm)	Elek Ortalama Tane Boyutu (X ₁ , µm)	% Dağılım (M ₁ , %)	X.M
+25 mesh	+710 µm	887,5 µm	% 19,552	17352,4
-25 mesh +29 mesh	-710 µm +630 µm	670 µm	% 3,475	2328,25
-29 mesh +35 mesh	-630 µm +500 µm	565 µm	% 11,737	6631,405
-35 mesh +60 mesh	-500 µm +250 µm	375 µm	% 32,680	12255
-60 mesh +100 mesh	-250 µm +150 µm	200 µm	% 11,244	2248,8
-100 mesh +140 mesh	-150 µm +106 µm	128 µm	% 5,184	663,552
-140 mesh +200 mesh	-106 µm +75 µm	90,5 µm	% 3,703	335,1215
-200 mesh +270 mesh	-75 µm +53 µm	64 µm	% 3,520	225,28
-270 mesh +325 mesh	-53 µm +45 µm	49 µm	% 2,522	123,578
-325 mesh	-45 µm	22,5 µm	% 6,383	143,6175

$$\text{Ortalama Tane Boyutu} = \frac{\sum(X.M)}{100} = \frac{42307,004}{100} = \sim 423,1 \mu\text{m}$$



Şekil 3.3: Elektirik altı eğrisi.

3.5 Deneylerin Yapılışı

Karbon bileşikleri yakma, karakterizasyon analizleri ve tane boyutu dağılımı belirlenen katalitik konvertör tozu homojen karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra farklı sıcaklıklarda, farklı çözünme sürelerinde, farklı karıştırma hızlarında, farklı katı sıvı oranlarında, farklı asit kompozisyonlarında ve farklı ön ısıtma işlem sıcaklıkları (yakma) deneyerek çözümlendirildi. Platin, paladyum ve rodyumu çözeltiye alma işlemleri sırasında stokiometrik olarak gerekli olan asit miktarları ve oranı belirlenmeye çalışıldı. Deneyler sonucunda elde edilen çözeltilerde AAS analiz cihazı ile platin, paladyum ve rodyum miktarları saptanarak verim hesaplamaları yapıldı.

3.5.1 Çözeltiye alma deneyleri

Sıcaklık serisinde 700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 25 gr katalitik konvertör numuneleri 60 dakikalık liç süresinde, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 2000 rpm karıştırma hızında, 600 ml’lik beher kullanılarak 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C ve 75 °C seçilerek çözeltiye alındı. Çözelti liç kekinden vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak ayrıldı ve 500 ml’lik balon jojeye stoklandı. Elde edilen çözeltiler AAS analizine gönderildi. Analiz sonuçlarına göre optimum sıcaklık 75 °C olarak saptandı ve zaman serisine geçildi.

Zaman serisinde 700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 25 gr katalitik konvertör numuneleri 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 2000 rpm karıştırma hızında, 75°C sıcaklıkta 600 ml’lik beher kullanılarak 1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk sürelerinde çözeltiye alındı. Çözelti liç kekinden vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak ayrıldı ve 500 ml’lik balon jojeye stoklandı. Elde edilen çözeltiler AAS analizine gönderildi. Analiz sonuçlarına göre optimum zaman 45 dakika olarak saptandı ve karıştırma hızı serisine geçildi.

Karıştırma hızı serisinde 700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 25 gr katalitik konvertör numuneleri 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 75°C sıcaklıkta, 45 dakika süre ile 600 ml’lik beher kullanılarak 0 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm ve 2500 rpm karıştırma hızlarında çözeltiye alındı. Çözelti liç kekinden vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak ayrıldı ve 500 ml’lik balon jojeye stoklandı. Elde edilen çözeltiler AAS analizine gönderildi. Analiz sonuçlarına göre optimum karıştırma hızı 0 rpm olarak saptandı ve katı sıvı oranı serisine geçildi.

Katı sıvı oranı serisinde 700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 5 gr’lık, 10 gr’lık, 15 gr’lık, 20 gr’lık, 25 gr’lık ve 30 gr’lık katalitik konvertör numuneleri 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 75°C sıcaklıkta, 45 dakika süre ile, 0 rpm karıştırma hızında 600 ml’lik beher kullanılarak çözeltiye alındı. Çözelti liç kekinden vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak ayrıldı ve 500 ml’lik balon jojeye stoklandı. Elde edilen çözeltiler AAS analizine gönderildi. Analiz sonuçlarına göre optimum katı sıvı oranı 5gr katalitik konvertör tozu 120 ml asit olarak saptandı ve asit kompozisyonu serisine geçildi.

Asit kompozisyonu serisinde 700 °C'de 60 dakika ön ısıtma işlemi görmüş 5 gr katalitik konvertör numuneleri , 75°C sıcaklıkta, 45 dakika süre ile, 0 rpm karıştırma hızında, 60 ml HCl ve 60 ml HNO₃, 80 ml HCl ve 40 ml HNO₃, 40 ml HCl ve 80 ml HNO₃ ve 30 ml HCl ve 90 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml'lik beher kullanılarak çözeltiye alındı. Çözelti liç kekinden vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak ayrıldı ve 500 ml'lik balon jojeye stoklandı. Elde edilen çözeltiler AAS analizine gönderildi. Analiz sonuçlarına göre optimum asit kompozisyonu 1:1 HCl:HNO₃ olarak saptandı ve farklı ön ısıtma işlem sıcaklıkları serisine geçildi.

Farklı ön ısıtma işlem sıcaklıkları serisinde 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 60 dakika ön ısıtma işlemi görmüş 5 gr katalitik konvertör numuneleri , 75°C sıcaklıkta, 45 dakika süre ile, 0 rpm karıştırma hızında, 60 ml HCl ve 60 ml HNO₃ asit karışımlarında 600 ml'lik beher kullanılarak çözeltiye alındı. Çözelti liç kekinden vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak ayrıldı ve 500 ml'lik balon jojeye stoklandı. Elde edilen çözeltiler AAS analizine gönderildi. Analiz sonuçlarına göre optimum ön ısıtma işlem sıcaklığı bu tarz karışık platini, paladyumu ve rodyumu bir arada bulunduran katalitik konvertör numuneleri için belirlenemedi. Sıcaklık artışı paladyum çözünürlüğünü artırırken rodyum çözünürlüğünü düşürmekte platin çözünürlüğünü değiştirmemektedir.

3.5.2 Çöktürme deneyleri

Toz haline getirilmiş katalitik konvertörlerden uygun şartlarda platinin, paladyumun ve rodyumun çözeltiye alınma işlemi optimize edildikten sonra elde edilen çözeltilerin fazla suları buharlaştırılarak 1 litreye stoklandı. Geri kazanma deneylerinde analitik safiyette alüminyum kullanıldı. Farklı alüminyum miktarlarının çözelti içerisinde ne kadar değerli metal miktarını çöktüğü tespit edildi. Alüminyum ile çöktürme işlemi gerçekleşmiş çözeltilerde AAS analiz cihazı ile platin, paladyum ve rodyum miktarları saptanarak çökelme verimi hesaplandı.

Çöktürme deneylerine başlamadan önce elde edilen 1 litreye stoklanmış çözeltiden 10 ml örnek alınarak 50 ml'lik balon jojeye stoklandı. Çözeltinin tamamına 15 gr alüminyum atılarak tamamının çözünmesi beklendi. Alüminyum çözünmesi tamamlandığında çözelti vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtrelendi. Alüminyum çözünme sırasında buharlaşarak kaybolan su geri eklenerek çözelti yine 1 litreye stoklandı. Çözeltiden 10 ml'lik örnek alınarak 50 ml'lik balon jojeye stoklandı. Bu işlem adımları 15 gr alüminyum atılarak tekrarlandı. Toplamda 60 gr alüminyum harcandığında çökelme tamamıyla durdu. Deney bu noktada kesildi. 0 gr, 15 gr, 30 gr, 45 gr ve 60 gr alüminyum eklenerek platin grubu metalleri çöktürülen çözelti­lerden alınan 5 örnek AAS analizine gönderildi. Çökelmenin yoğun ve tamamının gerçekleştiği 45 gr ve 60 gr arasındaki son eklenen 15 gr alüminyumda olduğu saptandı.

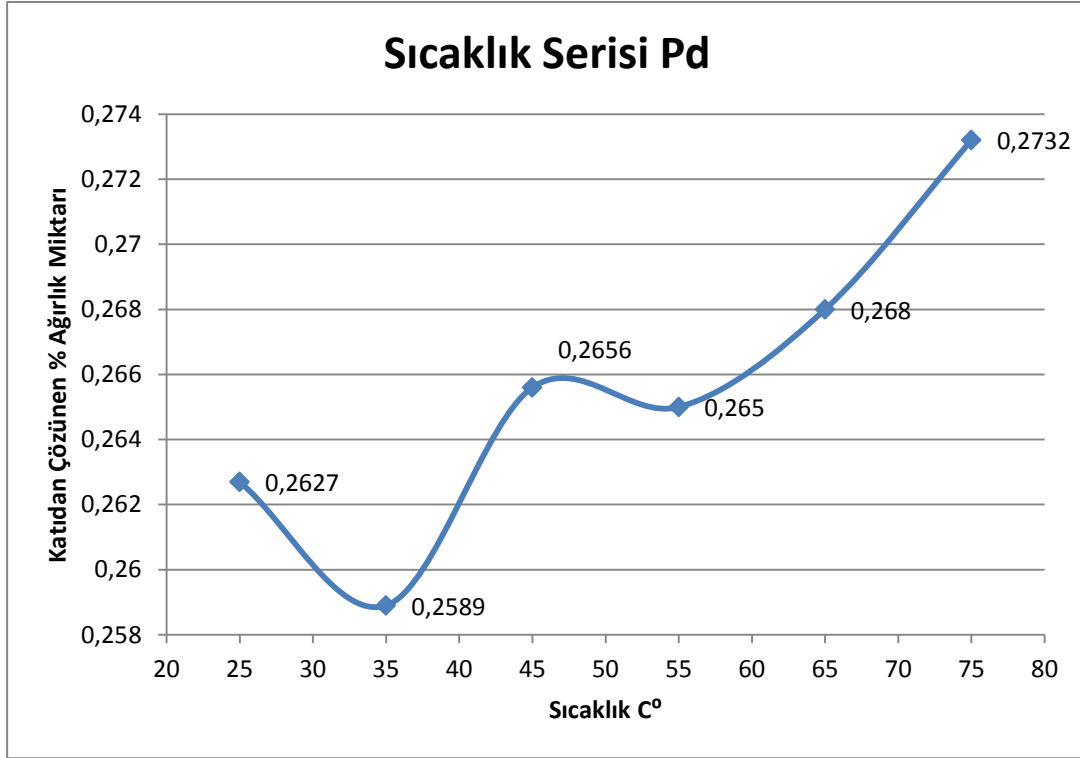
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

4.1 Katalitik Konvertörlerden Platin, Paladyum ve Rodyumu Çözeltiye Alma Deneyleri

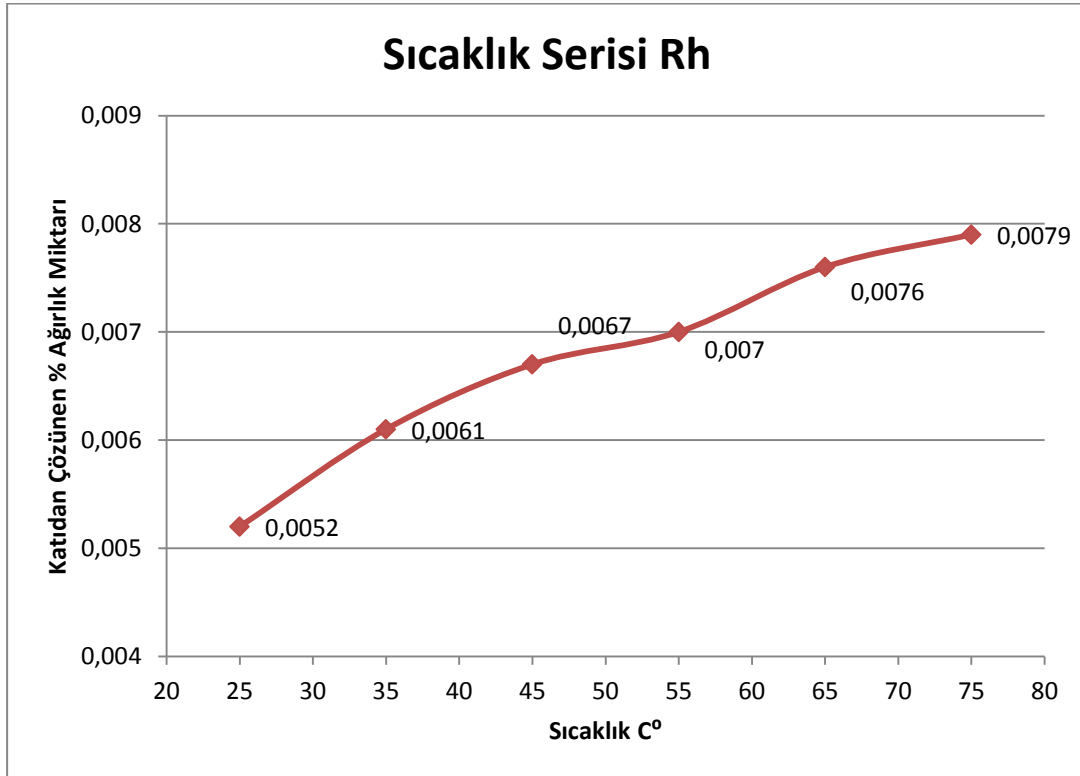
Bu grup deneylerde, platin, paladyum ve rodyum miktarları bilinen katalitik konvertörde sıcaklığın, zamanın, katı sıvı oranının, karıştırma hızının, asit kompozisyonunun ve ön ısıtıl işlem sıcaklığının liç işlemine olan etkileri incelenmiş ve de optimize edilmiştir. Tüm deneyler cam kaplı kontak termometre kontrollü ısıtıcı ve manyetik karıştırıcıda gerçekleştirilmiştir. Tüm deneylerde asit olarak analitik safiyette hidroklorik asit (HCl) ve nitrik asit (HNO₃) kullanılmıştır.

4.1.1 Sıcaklığın liç işlemine etkisi

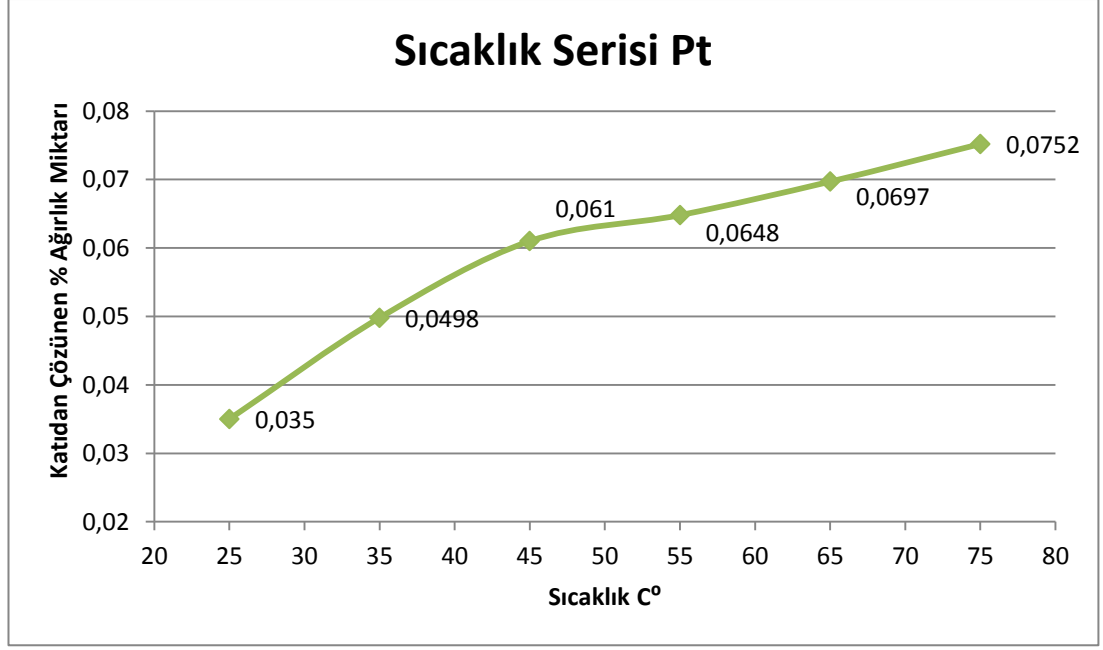
700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 25 gr içerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertör numunesi; 60 dakika süre ile, 2000 rpm karıştırma hızında, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C ve 75 °C sıcaklıklarda 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml’lik beher kullanılarak çözeltiye alınmıştır. Çözelti, kalan katısından mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtre edilip 500 ml’lik balon jojeye stoklanmıştır. Elde edilen çözelti AAS analizine gönderilmiştir. Alınan sonuçlar katı yüzdesine çevrildikten sonra değerlendirilip aşağıdaki grafikler çizilmiştir. Alınan sonuçlara göre artan sıcaklıkla platin, paladyum ve rodyum çözünürlüğü artmaktadır. 75 °C sıcaklıkta 3 metal içinde en iyi çözünme gözlenmiştir.



Şekil 4.1: Değişen sıcaklığa bağlı paladyum çözünürlüğü.

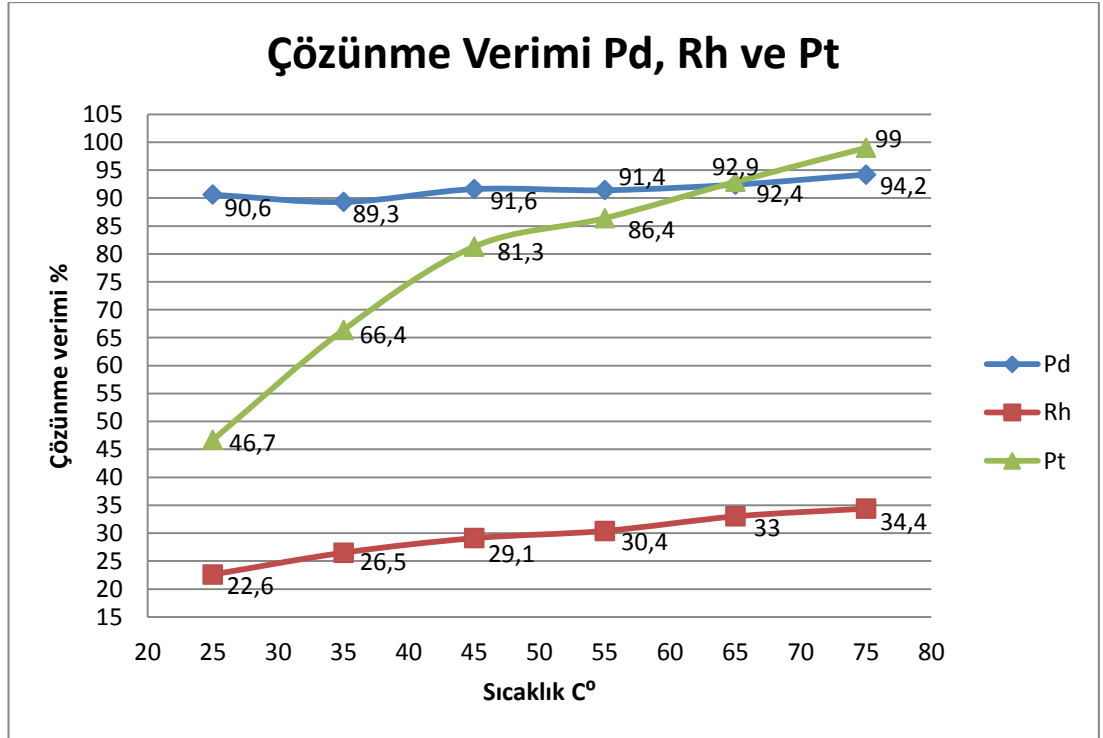


Şekil 4.2: Değişen sıcaklığa bağlı rodyum çözünürlüğü.



Şekil 4.3: Değişen sıcaklığa bağlı platin çözünürlüğü.

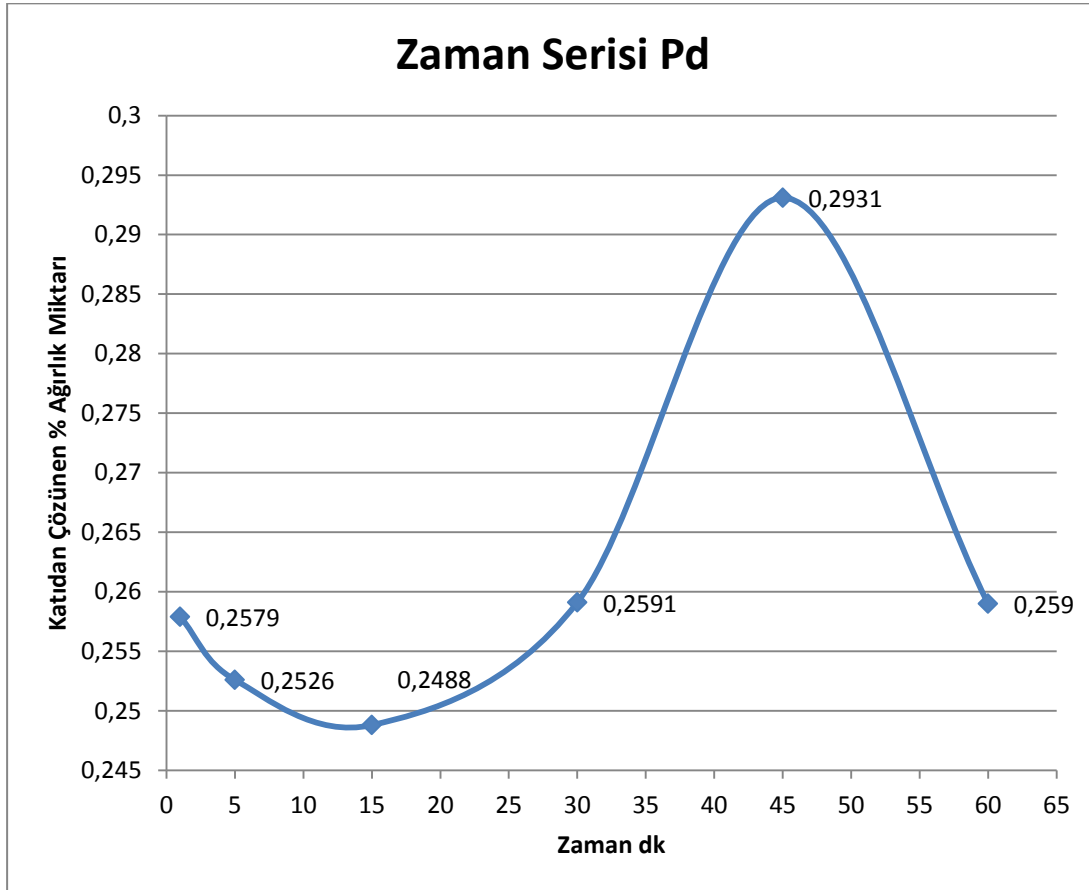
Çözünen değerli metal miktarları, katı numunenin analizindeki değerli metal miktarları ile karşılaştırılıp değişen sıcaklığa bağlı çözünme verimi grafikleri çizilmiştir.



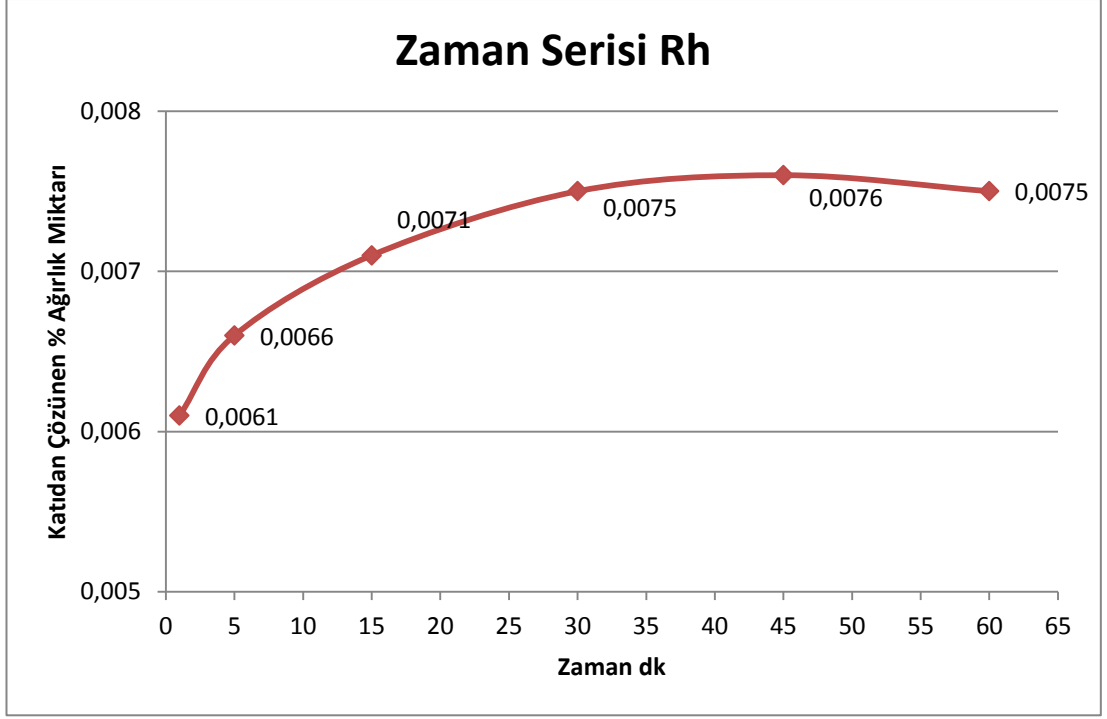
Şekil 4.4: Değişen sıcaklığa bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.

4.1.2 Zamanın liç işlemine etkisi

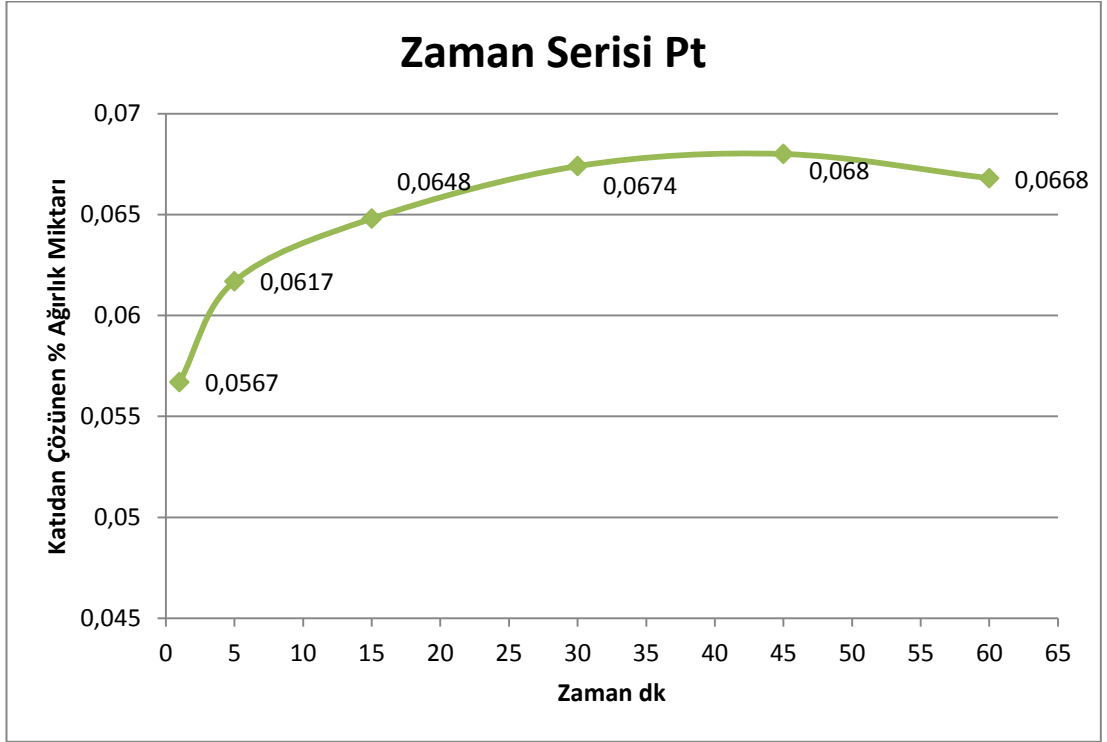
700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 25 gr içerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertör numunesi; 2000 rpm karıştırma hızında, 75 °C sıcaklıkta, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml’lik beher kullanılarak 1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk süreler ile çözeltiye alınmıştır. Çözelti, kalan katıdan mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtre edilip 500 ml’lik balon jojeye stoklanmıştır. Elde edilen çözelti AAS analizine gönderilmiştir. Alınan sonuçlar katı yüzdesine çevrildikten sonra değerlendirilip aşağıdaki grafikler çizilmiştir. Alınan sonuçlara göre 45 dk da en iyi çözünme gözlenmiştir.



Şekil 4.5: Değişen zamana bağlı paladyum çözünürlüğü.

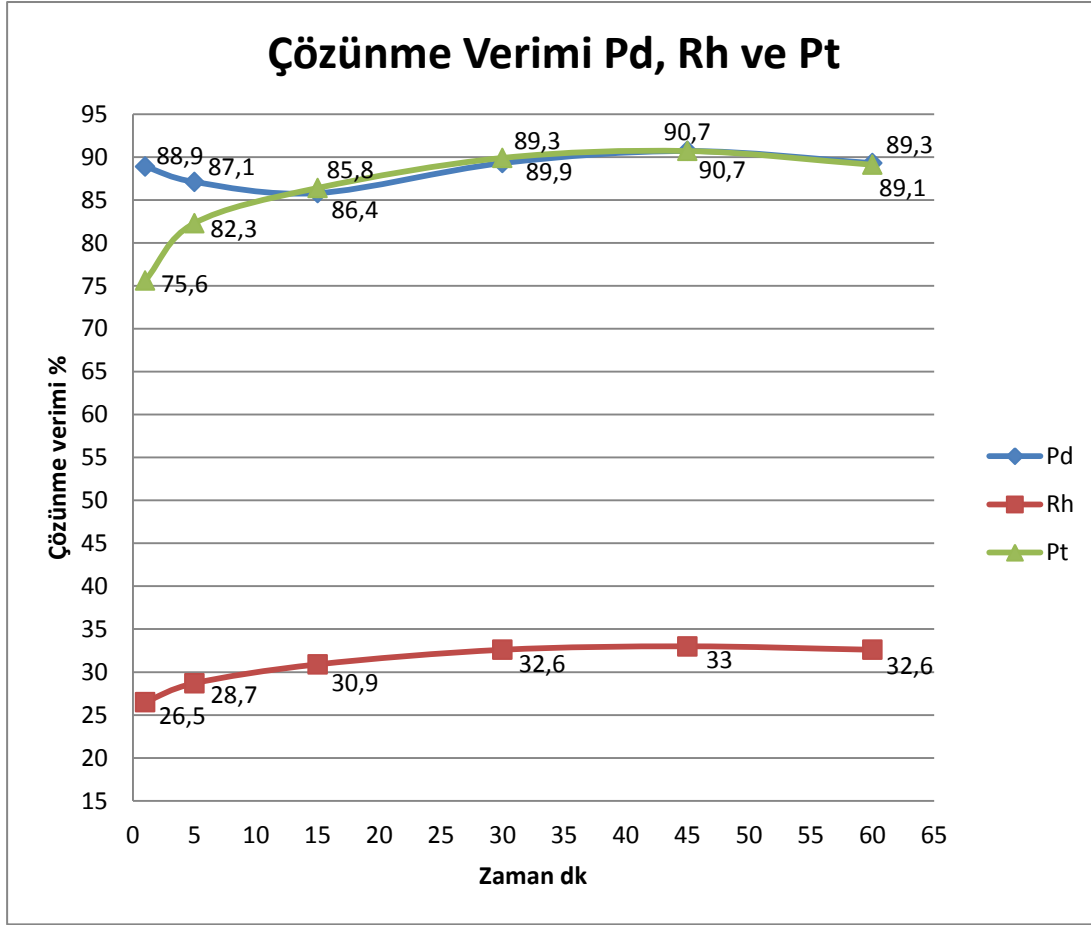


Şekil 4.6: Değişen zamana bağlı rodyum çözünürlüğü.



Şekil 4.7: Değişen zamana bağlı platin çözünürlüğü.

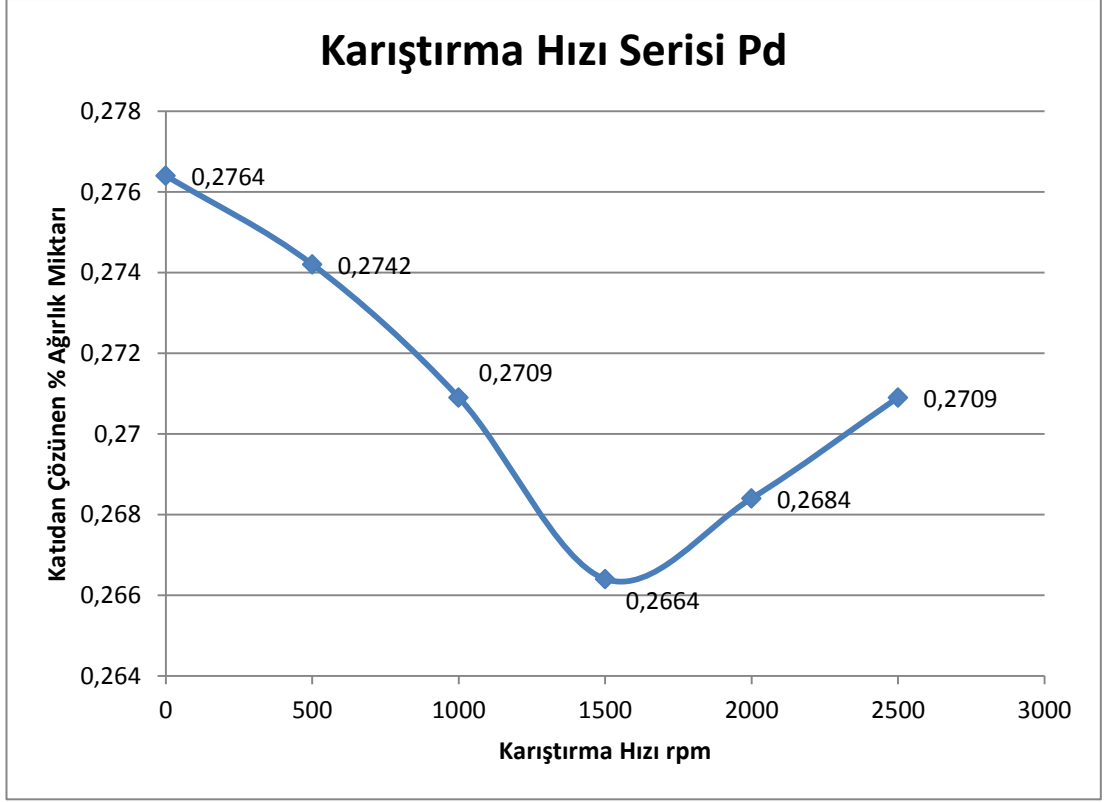
Çözünen değerli metal miktarları, katı numunenin analizindeki değerli metal miktarları ile karşılaştırılıp değişen zamana bağlı çözünme verimi grafikleri çizilmiştir.



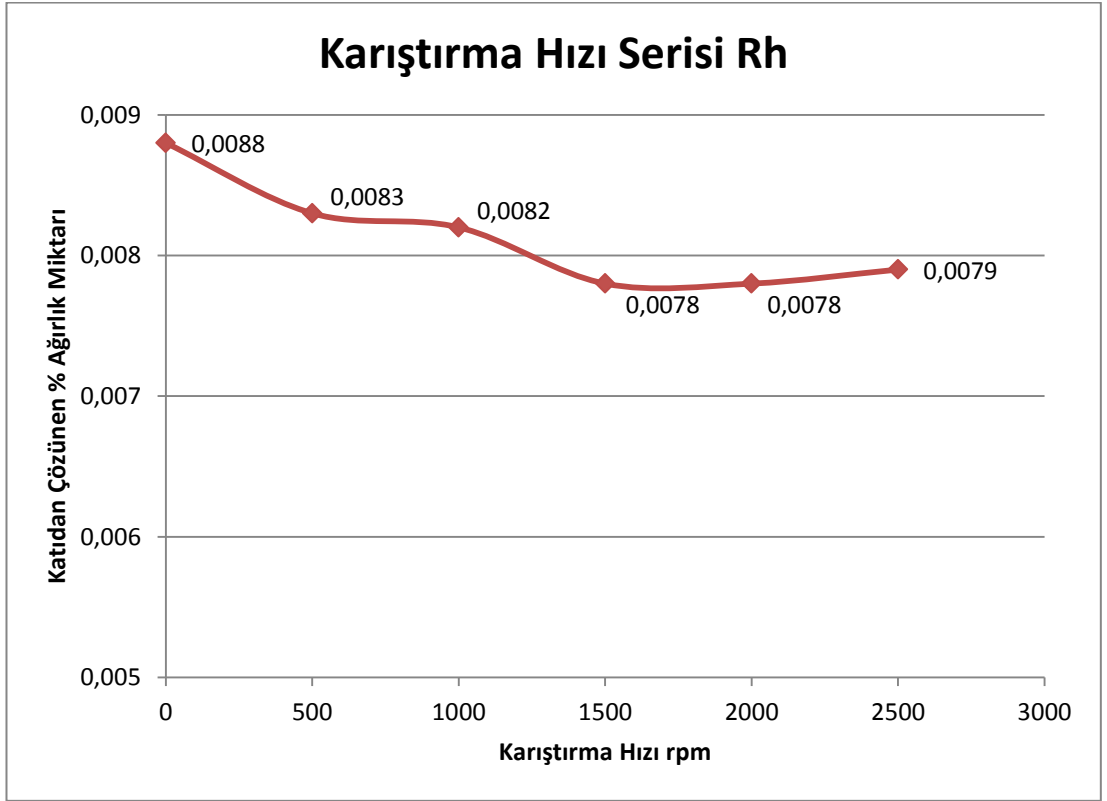
Şekil 4.8: Değişen zamana bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.

4.1.3 Karıştırma hızının liç işlemine etkisi

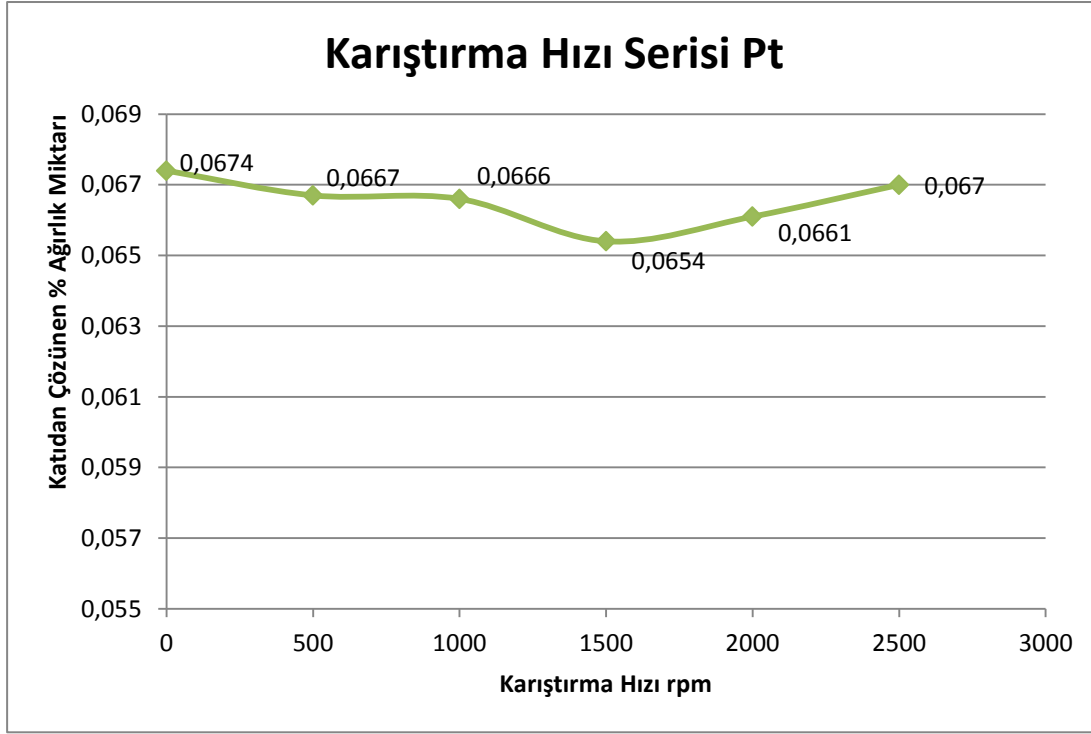
700 °C’de 60 dakika ön ısıtma işlemi görmüş 25 gr içerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertör numunesi; 75 °C sıcaklıkta, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml’lik beher kullanılarak, 45 dakika süre ile, 0 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm ve 2500 rpm karıştırma hızlarında çözeltiye alınmıştır. Çözelti, kalan katıdan mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtre edilip 500 ml’lik balon jöjeye stoklanmıştır. Elde edilen çözelti AAS analizine gönderilmiştir. Alınan sonuçlar katı yüzdesine çevrildikten sonra değerlendirilip aşağıdaki grafikler çizilmiştir. Alınan sonuçlara göre 0 rpm yani karıştırma olmadan en iyi çözünme gözlenmiştir.



Şekil 4.9: Değişen karıştırma hızına bağlı paladyum çözünürlüğü.

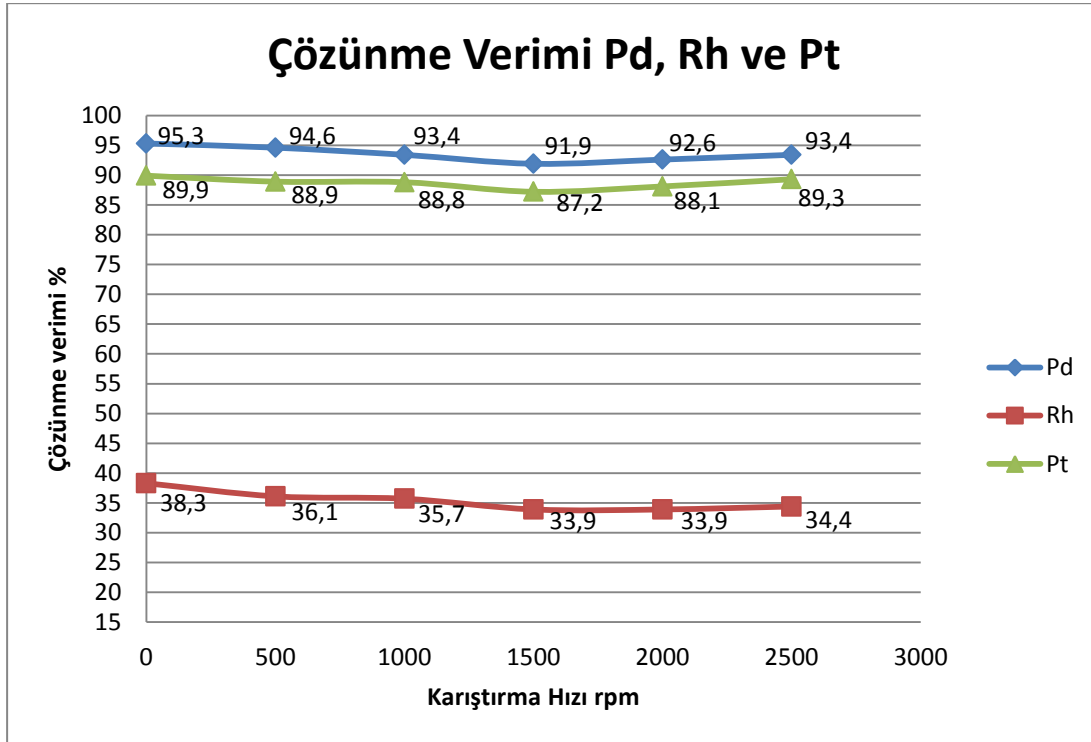


Şekil 4.10: Değişen karıştırma hızına bağlı rodyum çözünürlüğü.



Şekil 4.11: Değişen karıştırma hızına bağlı platin çözünürlüğü.

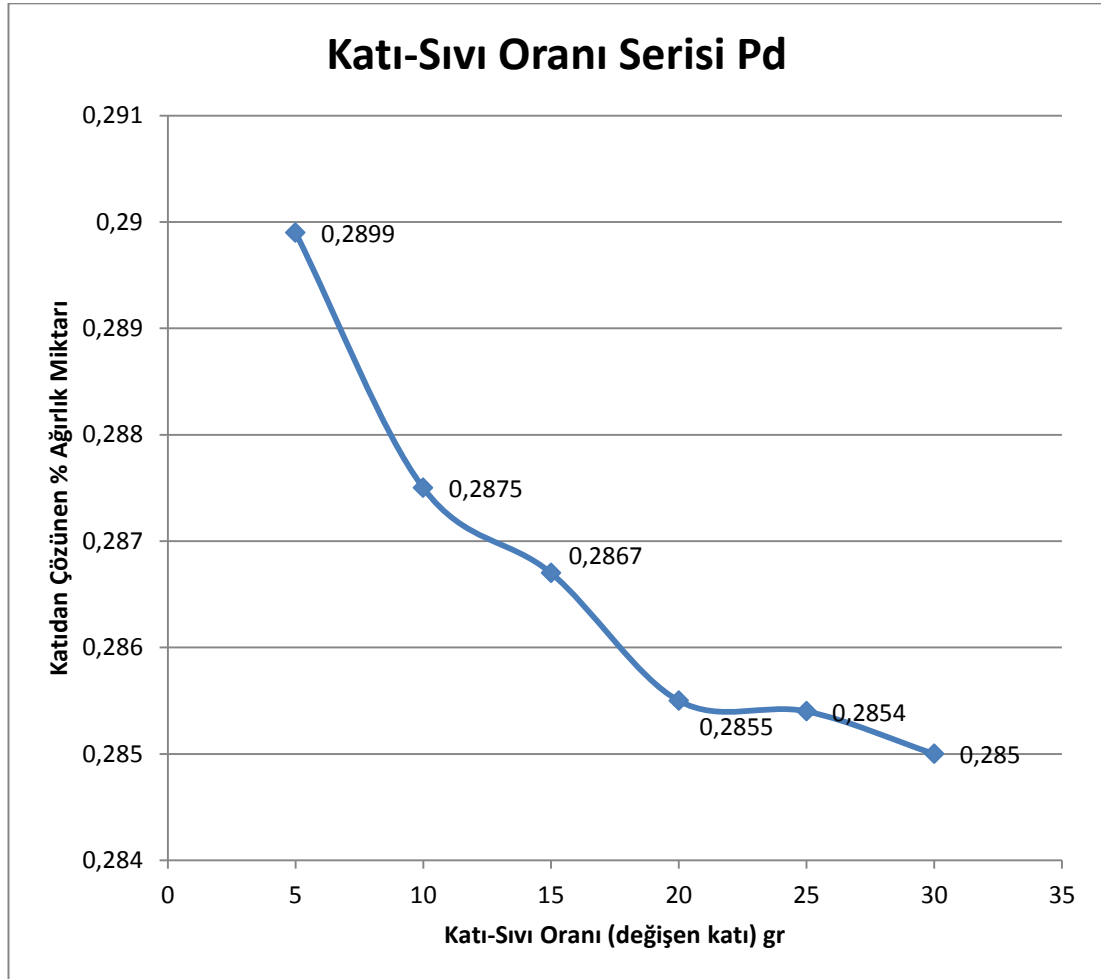
Çözünen değerli metal miktarları, katı numunenin analizindeki değerli metal miktarları ile karşılaştırılıp değişen karıştırma hızına bağlı çözünme verimi grafikleri çizilmiştir.



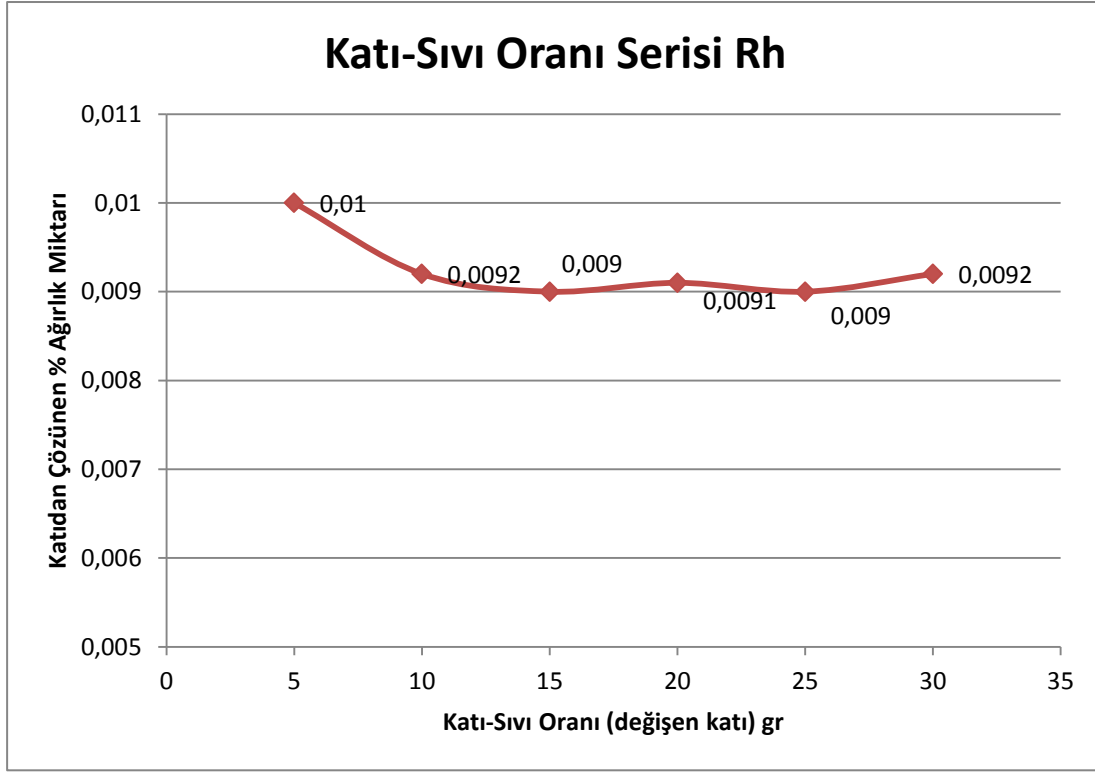
Şekil 4.12: Değişen karıştırma hızına bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.

4.1.4 Katı-sıvı oranının (değişen katı ile) liç işlemine etkisi

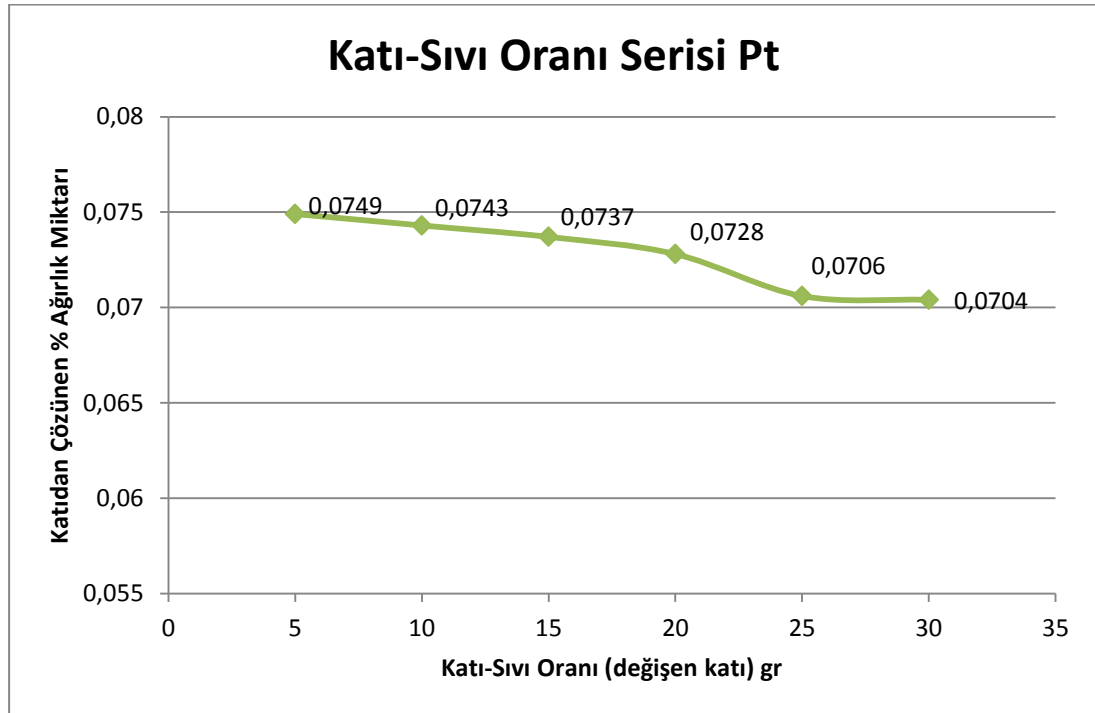
700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş içerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden 5 gr’lık, 10 gr’lık, 15 gr’lık, 20 gr’lık, 25 gr’lık ve 30 gr’lık katalitik konvertör numuneleri; 75 °C sıcaklıkta, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml’lik beher kullanılarak, 45 dakika süre ile, 0 rpm karıştırma hızında (karıştırma olmaksızın) çözeltiye alınmıştır. Çözelti, kalan katısından mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtre edilip 500 ml’lik balon jöjeye stoklanmıştır. Elde edilen çözelti AAS analizine gönderilmiştir. Alınan sonuçlar katı yüzdesine çevrildikten sonra değerlendirilip aşağıdaki grafikler çizilmiştir. Alınan sonuçlara göre 5 gr’lık katalitik konvertör numunesinde en iyi çözünme gözlenmiştir.



Şekil 4.13: Değişen katı-sıvı oranına bağlı paladyum çözünürlüğü.

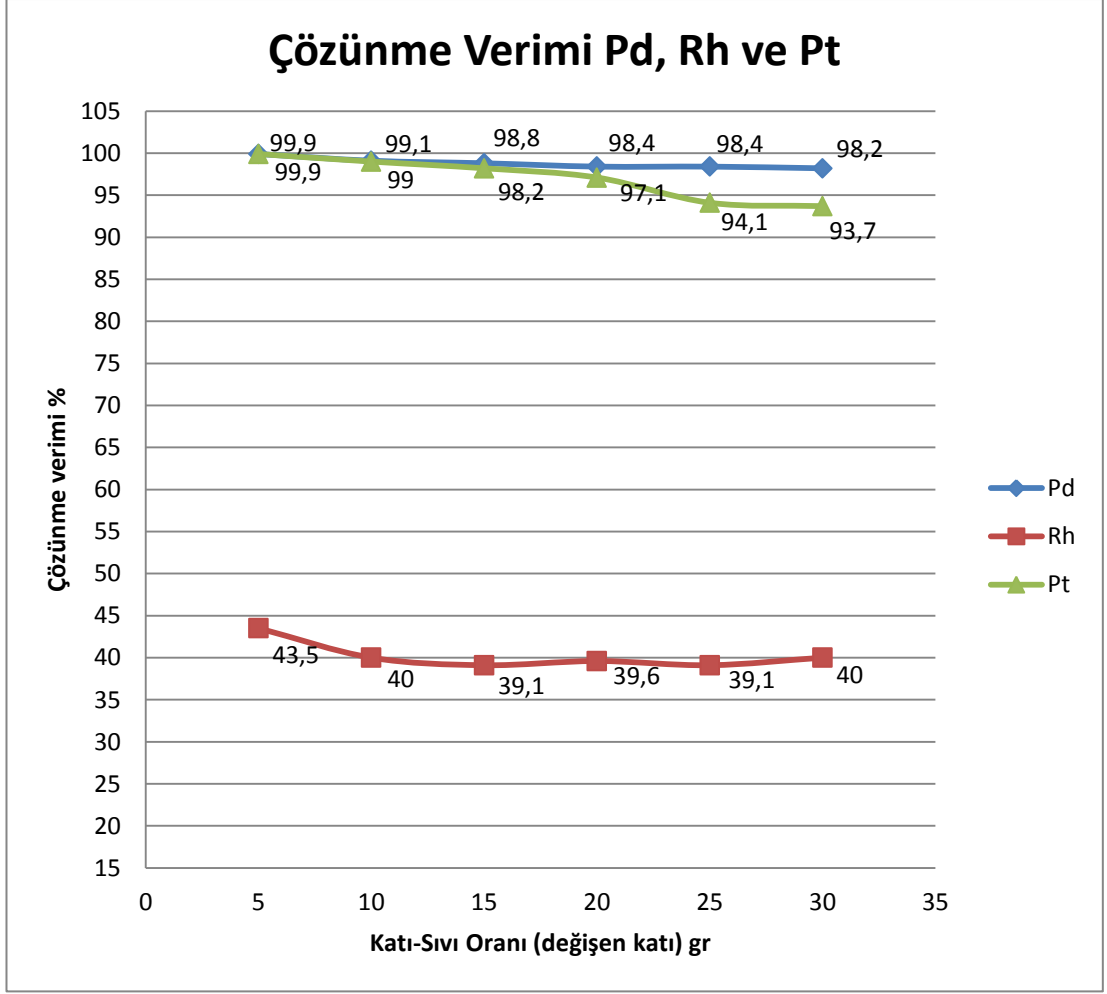


Şekil 4.14: Değişen katı-sıvı oranına bağlı rodyum çözünürlüğü.



Şekil 4.15: Değişen katı-sıvı oranına bağlı platin çözünürlüğü.

Çözünen değerli metal miktarları, katı numunenin analizindeki değerli metal miktarları ile karşılaştırılıp değişen katı-sıvı oranına bağlı çözünme verimi grafikleri çizilmiştir.



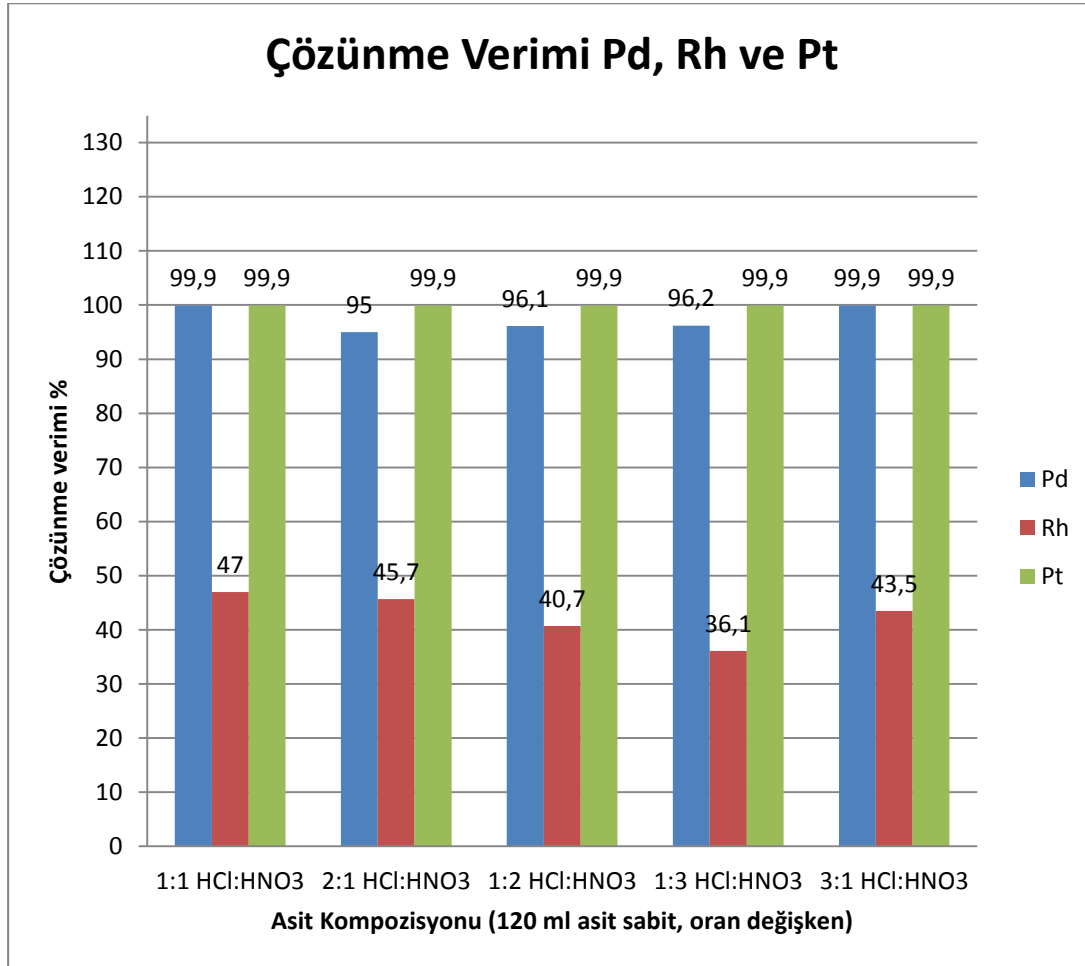
Şekil 4.16: Değişen katı-sıvı oranına bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.

4.1.5 Asit kompozisyonunun liç işlemine etkisi

700 °C’de 60 dakika ön ısıtıl işlem görmüş 5 gr’lık içerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertör numunesi; 75 °C sıcaklıkta, 60 ml HCl ve 60 ml HNO₃, 80 ml HCl ve 40 ml HNO₃, 40 ml HCl ve 80 ml HNO₃ ve 30 ml HCl ve 90 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml’lik beher kullanılarak, 45 dakika süre ile, 0 rpm karıştırma hızında (karıştırma olmaksızın) çözeltiye alınmıştır. Çözelti, kalan katısından mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtre edilip 500 ml’lik balon jojeye stoklanmıştır. Elde edilen çözelti AAS analizine gönderilmiştir. Alınan sonuçlar katı yüzdesine çevrildikten sonra değerlendirilip aşağıdaki grafikler çizilmiştir. Alınan sonuçlara göre 1:1 HCl:HNO₃ asit kompozisyonunda en iyi çözünme gözlenmiştir. Platin için değişen asit kompozisyonu çözünme verimini etkilemez iken nitrik asidin artması rodyum çözünürlüğünü azaltıyor.

Tablo 4.1: Değişen asit kompozisyonuna bağlı paladyum, rodyum ve platin çözünürlüğü.

	Katıdan Çözünen % Ağırlık Miktarı Pd	Katıdan Çözünen % Ağırlık Miktarı Rh	Katıdan Çözünen % Ağırlık Miktarı Pt
1:1 HCl:HNO₃	0,2898	0,0109	0,0749
2:1 HCl:HNO₃	0,2755	0,0105	0,0749
1:2 HCl:HNO₃	0,2787	0,0094	0,0749
1:3 HCl:HNO₃	0,2790	0,0083	0,0749
3:1 HCl:HNO₃	0,2898	0,01	0,0749



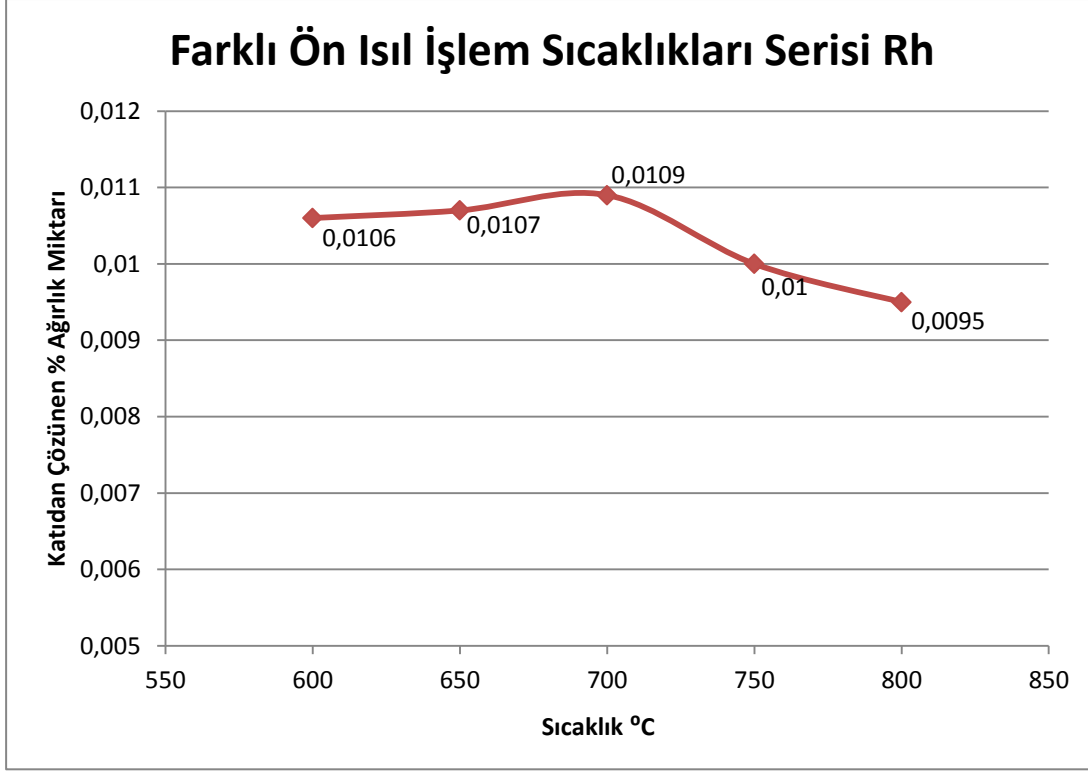
Şekil 4.17: Değişen asit kompozisyonuna bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.

4.1.6 Farklı ön ısıtım sıcaklıklarının liç işlemine etkisi

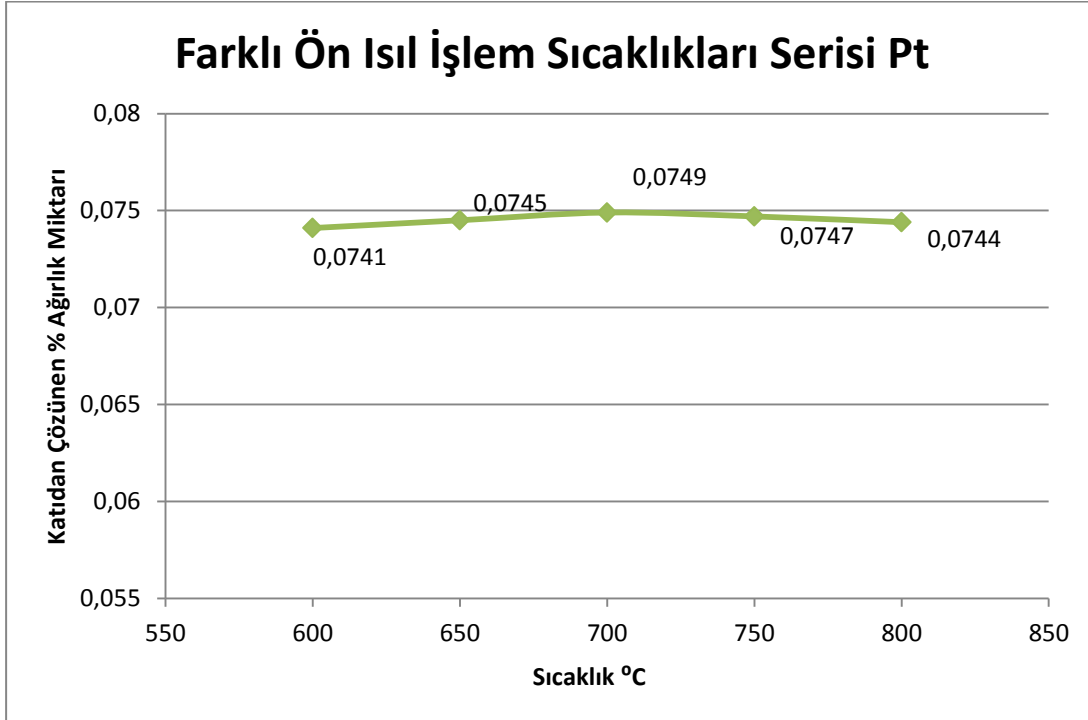
600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 60 dakika ön ısıtım işlem görmüş 5 gr'lık içerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertör numunesi; 75 °C sıcaklıkta, 60 ml HCl ve 60 ml HNO₃ asit karışımında 600 ml'lik beher kullanılarak, 45 dakika süre ile, 0 rpm karıştırma hızında (karıştırma olmaksızın) çözeltiye alınmıştır. Çözelti, kalan katısından mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtre edilip 500 ml'lik balon jöjeye stoklanmıştır. Elde edilen çözelti AAS analizine gönderilmiştir. Alınan sonuçlar katı yüzdesine çevrildikten sonra değerlendirilip aşağıdaki grafikler çizilmiştir. Analiz sonuçlarına göre optimum ön ısıtım sıcaklığı bu tarz karışık platini, paladyumu ve rodyumu bir arada bulunduran katalitik konvertör numuneleri için belirlenememiştir. Sıcaklık artışı paladyum çözünürlüğünü artırırken rodyum çözünürlüğünü düşürmekte platin çözünürlüğünü değiştirmemektedir.



Şekil 4.18 Değişen ön ısıtım sıcaklıklarına bağlı paladyum çözünürlüğü.

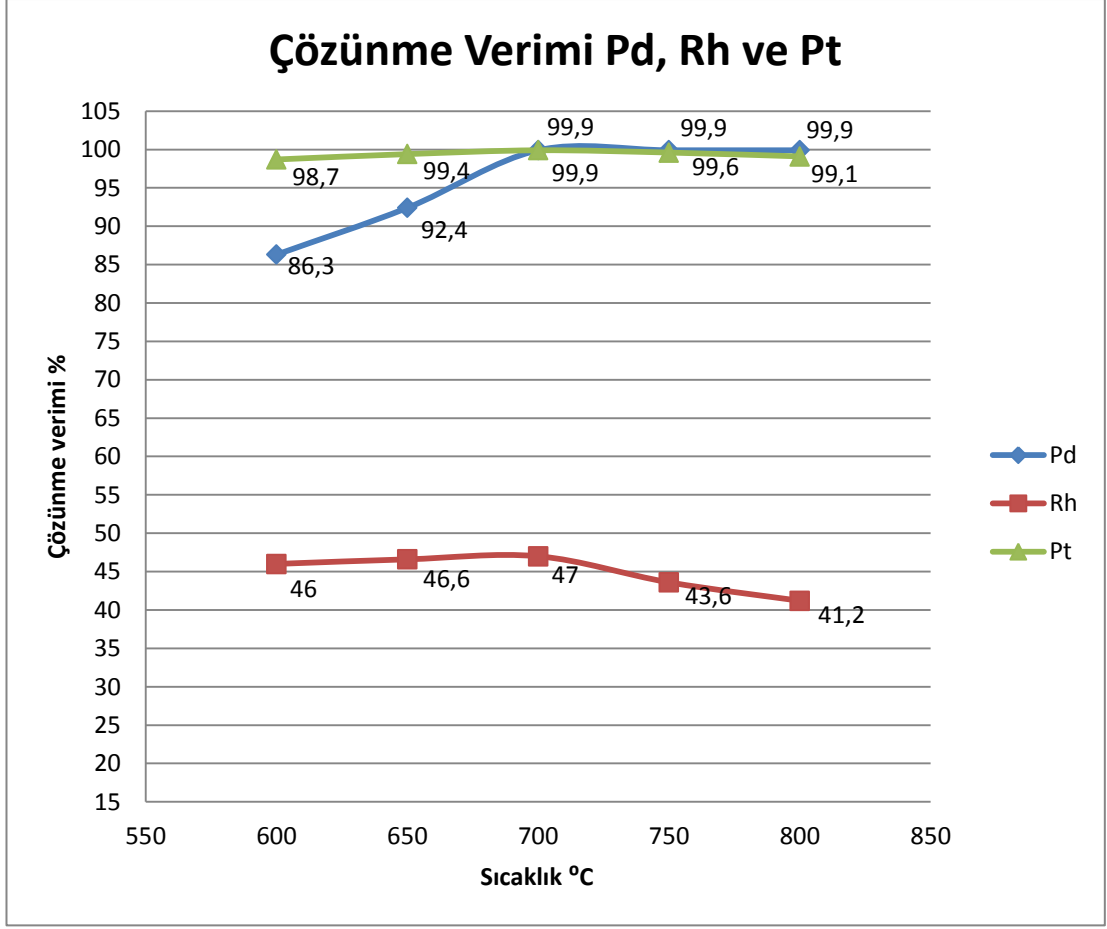


Şekil 4.19 Değişen ön ısıtma sıcaklıklarına bağlı rodium çözünürlüğü.



Şekil 4.20: Değişen ön ısıtma sıcaklıklarına bağlı platin çözünürlüğü.

Çözünen değerli metal miktarları, katı numunenin analizindeki değerli metal miktarları ile karşılaştırılıp değişen ön ısıtma sıcaklığına bağlı çözünme verimi grafikleri çizilmiştir.



Şekil 4.21: Değişen ön ısıtım sıcaklıklarına bağlı Pd, Rh ve Pt çözünme verimleri.

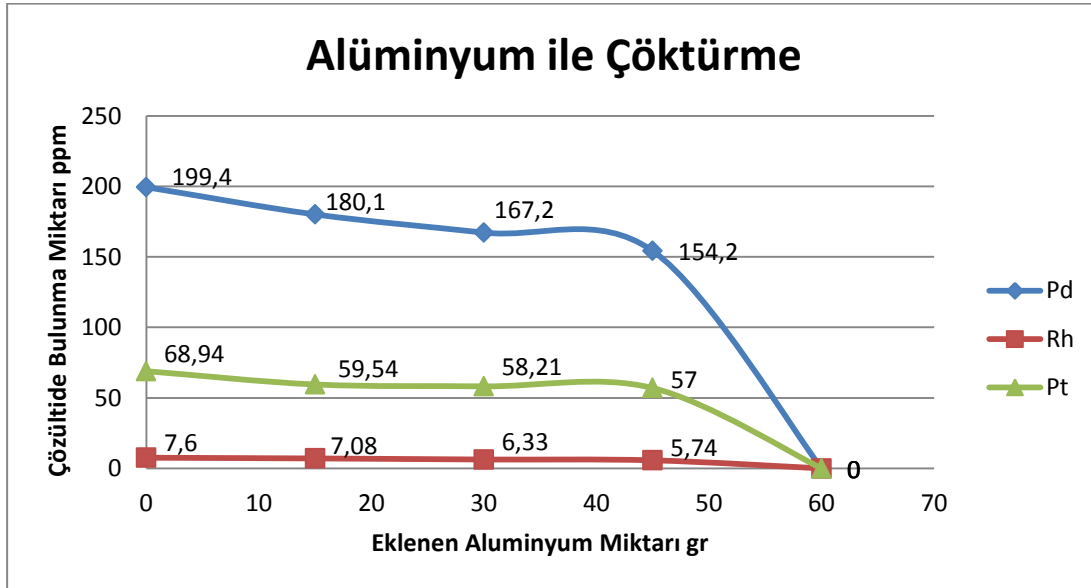
4.2 Çözültiden Platin, Paladyum ve Rodyumun Geri Kazanılması Deneyleri

Toz haline getirilmiş katalitik konvertörlerden uygun şartlarda platinin, paladyumun ve rodyumun çözeltiye alınma işlemi optimize edildikten sonra elde edilen çözültülerin fazla suları buharlaştırılarak 1 litreye stoklandı. Çöktürme deneylerine başlamadan önce elde edilen 1 litreye stoklanmış çözeltiden 10 ml örnek alınarak 50 ml'lik balon jojeye stoklandı. İlk alınan örnekte çözeltide 199,8 ppm paladyum, 68,94 ppm rodyum, 7,6 ppm platin bulunduğu AAS analizi ile saptandı. Çözeltinin tamamına 15 gr alüminyum atılarak tamamının çözünmesi beklendi. Alüminyum çözünmesi tamamlandığında çözelti vakum pompası ve mavi bant filtre kağıdı kullanılarak filtrelendi. Alüminyum çözünme sırasında buharlaşarak kaybolan su, saf su eklenerek çözelti 1 litreye tamamlandı. Çözeltiden 10 ml'lik örnek alınarak 50 ml'lik balon jojeye stoklandı.

Bu işlem adımları 15 gr alüminyum atılarak tekrarlandı. Toplamda 60 gr alüminyum harcandığında çökelme tamamıyla durdu. Deney bu noktada kesildi. 0 gr, 15 gr, 30 gr, 45 gr ve 60 gr alüminyum eklenerek platin grubu metalleri çöktürülen çözeltilerden alınan 5 örnek AAS analizine gönderildi. Çökelmenin yoğun ve tamamının gerçekleştiği 45 gr ve 60 gr arasındaki son eklenen 15 gr alüminyumda olduğu saptandı. Çöktürme işleminden sonunda çözeltide platin, paladyum ve rodyuma rastlanmadı. Elde edilen katı çökelti ergitildikten sonra dore metal olarak satılabilir veya rafinasyon uygulanarak 3 metal birbirinden ayrılabilir. Çöken dore metal XRF analiz sonucuna göre %54 paladyum, %19 platin ve %2,5 rodyum %24,5 diğer metaller (kurşun, demir...) ihtiva etmektedir.

Tablo 4.2: Çözeltiye eklenen alüminyum miktarına bağlı çözeltide kalan Pd, Rh ve Pt miktarları.

	0 gr Al	15 gr Al	30 gr Al	45 gr Al	60 gr Al
Paladyum	199,4 ppm	180,1 ppm	167,2 ppm	154,2 ppm	0 ppm
Platin	68,94 ppm	59,54 ppm	58,21 ppm	57 ppm	0 ppm
Rodyum	7,6 ppm	7,08 ppm	6,33 ppm	5,74 ppm	0 ppm



Şekil 4.22: Çözeltiye eklenen alüminyum miktarına bağlı çözeltide kalan Pd, Rh ve Pt miktarları.

5. GENEL SONUÇLAR

Bu yüksek lisans tez çalışması kapsamında endüstriyel uygulamada elde edilen katalitik konvertör, platin, paladyum ve rodyum geri kazanımı yapılabilmesi için işlemlere tabi tutulmuştur. HCl ve HNO₃ asit kombinasyonları ile platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme verimleri incelenmiştir. Daha sonra elde edilen platin, paladyum ve rodyum çözeltisinden alüminyum kullanılarak platinin, paladyumun ve rodyumun geri kazanım verimleri incelenmiştir. Bu deney serileri sonrasında elde edilen sonuçlar aşağıdaki gibidir;

1. İçerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertördeki platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu sıcaklık; 60 dakika sürede, 2000 rpm karıştırma hızında, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 25 gr'lık numunelere uygulanan 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C ve 75 °C sıcaklıklarda ki deneyler ile 75 °C olarak tespit edilmiştir.
2. İçerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertördeki platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu süre; 75 °C sıcaklıkta, 2000 rpm karıştırma hızında, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 25 gr'lık numunelere uygulanan 1 dk, 5 dk, 15 dk, 30 dk, 45 dk ve 60 dk'lık deneyler ile 45 dakika olarak tespit edilmiştir. 45 dakika sonrası verimin düştüğü yada değişmediği gözlenmiştir.
3. İçerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertördeki platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu karıştırma hızı; 75 °C sıcaklıkta, 45 dakikada, 90 ml HCl ve 30 ml HNO₃ asit karışımında, 25 gr'lık numunelere uygulanan 0 rpm, 500 rpm, 1000 rpm, 1500 rpm, 2000 rpm ve 2500 rpm karıştırma hızlarında yapılan deneyler ile 0 rpm olarak tespit edilmiştir.

Karıştırma ile çözelti içerisindeki HNO_3 nitrik asidin platin, paladyum yada rodyum ile reaksiyona girmeden HCl hidroklorik asit ile reaksiyona girerek liç medyasından daha kolay uzaklaştığı ve bu sebepten karıştırma yok iken platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının daha yüksek olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

4. İçerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertördeki platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu katı sıvı oranı; 75 °C sıcaklıkta, 45 dakikada, 90 ml HCl ve 30 ml HNO_3 asit karışımında, 0 rpm karıştırma hızında 5 gr'lık, 10 gr'lık, 15 gr'lık, 20 gr'lık, 25 gr'lık ve 30 gr'lık numunelere uygulanan deneyler ile 5 gr 120 ml asit olarak tespit edilmiştir. Çözünen katı miktarı azaldıkça katı içerisindeki değerli metallerin çözeltiye geçme verimleri arttığı gözlenmiştir.
5. İçerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertördeki platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu asit kompozisyonu; 75 °C sıcaklıkta, 45 dakikada, 0 rpm karıştırma hızında 5 gr'lık numunelere 60 ml HCl ve 60 ml HNO_3 , 80 ml HCl ve 40 ml HNO_3 , 40 ml HCl ve 80 ml HNO_3 ve 30 ml HCl ve 90 ml HNO_3 asit karışımlarında uygulanan deneyler ile 60 ml HCl ve 60 ml HNO_3 olarak tespit edilmiştir. Nitrik asidin veya hidroklorik asidin miktarlarının değişimi platin ve paladyumun çözünme verimini ciddi bir ölçekte değiştirmiyor. Fakat katalitik konvertör numunesinin içerisinde platinden daha az bulunan rodyum nitrik asidin artması ile çözeltiye geçme verimin azaldığı gözlenmiştir. Rodyum HCl ve HNO_3 kullanılarak yapılan deneylerde en yüksek %47'lik bir verim ile çözeltiye alınabilmektedir. Rodyum için sülfat eritisi önerilebilir.
6. İçerisinde % 0,2900 Pd, % 0,0230 Rh ve % 0,0750 Pt ihtiva eden katalitik konvertördeki platin, paladyum ve rodyumun çözeltiye geçme oranının en yüksek olduğu ön ısıtma işlem sıcaklığı; 75 °C sıcaklıkta, 45 dakikada, 60 ml HCl ve 60 ml HNO_3 asit karışımında, 0 rpm karıştırma hızında 5 gr'lık numunelere 600 °C, 650 °C, 700 °C, 750 °C ve 800 °C sıcaklıklarda 60 dakika ön ısıtma işlem uygulandıktan sonra yapılan deneyler ile tespit edilememiştir.

Optimum ön ısıt işlemler sıcaklığı bu tarz karışık platini, paladyumu ve rodyumu bir arada bulunduran katalitik konvertör numuneleri için belirlenememiştir. Sıcaklık artışı paladyum çözünürlüğünü artırırken rodyum çözünürlüğünü düşürmekte platin çözünürlüğünü değiştirmemektedir.

7. Platin, paladyum ve rodyum çözeltisine eklenen alüminyumun çözeltideki bütün platini, paladyumu ve rodyumu çöktürdüğü gözlenmiştir. Çözeltiye eklenen metalik alüminyum başlarda az miktarda değerli metal çöktürürken sonlarda hızlanarak bütün çözeltiyi değerli metalinden boşaltmıştır. Başta eklenen alüminyum öncelikli olarak çözeltideki serbest HCl ile reaksiyona girdiği bu yüzden başlarda değerli metal çökmesinin az olduğu sonucuna varılmıştır. Serbest HCl bittiğinde eklenen alüminyum direkt olarak değerli metale bağlı kloru alarak çözeltiye geçtiğinden çözelti içerisindeki değerli metali indirgeyerek metalik hale çevirmiştir. Bu sebepten alüminyum eklemesinde sonlara doğru çökme hızlanmıştır ve kısa bir sürede bitmiştir.

6. KAYNAKLAR

- [1] **David R. Lide**, 2007. Handbook of Chemistry and Physics, 8-11
- [2] **John Kenkel, Paul B. Ketler, David S. Hage**, 2000. Chemistry 165-172
- [3] **Cowley, A.**, Platinum 1999, Johnson Matthey: London, 1999, 603-631
- [4] **Angelidis T.N., Skouraki E**, Preliminary Studies of Platinum Dissolution from a Spent Industrial Catalyst 1996, 142,387
- [5] **Mishra, R.K.A.**, Review of Platinum Group Metals Recovery from Automotive Catalytic Converters, 1993, 449
- [6] **Jungen Ch, Pratt S T and Ross S C**, 1995 J.Phys. Chem. 99,342
- [7] **Angelidis, T.N.; Sklavounos, S. A.** A SEM-EDS Study of New and Used Automotive Catalysts. Appl. Catal. A 1995, 133,121
- [8] **Dhara S.**, The Extraction of Platinum Group Metals from Automotive Catalysts. In proceeding of the 1983 IPMI International Seminar, 1983 , 83
- [9] **Hoffmann, J.E.**, Recovering Platinum-Group Metals from Auto Catalysts. J. Met . 1988, June, 40.
- [10] **Chevron Inc.**, Motor Gasolines Technical Review (FTR-1), Chevron Products Company, Chevron USA Inc., A.B.D., 1996. 34,53
- [11] **Iynkara, K., Tandy, D.J.**, Applied Thermofluids and Pollution Control, Prentice Hall, Singapore, 1989, 345
- [12] **Kutlar O.A, Ergeneman, M. Arslan, H. Mutlu**, Taşıt Egzosundan Kaynaklanan Kirleticiler, Birsen Yayınevi, İstanbul, 1998. 32
- [13] **Smith, W.J., Timoney, D.J., Lynch, D.P.**, Emissions and Efficiency Comparison of Gasoline and LPG Fuels in a 1.4 litre Passenger Car Engine, SAE paper, No: 972970, 1997, 1-10

- [14] **Meretei, T., Banyavari, P., Borsi, Z., Tamasi, A.,** Catalyzer Small-Scale Field-Test in Hungary, SAE paper, No: 960236, 1996, 45-58
- [15] **Lindner, D., van Yperen, R., Lox, E.S., Ostgathe, K., Kreuzer, T.,** Reduction of Exhaust Gas Emissions by Using Pd-Based Three-Way Catalysts, SAE paper, No:960602, 1996
- [16] **Samaras, Z., Manikas, T., Pistikopoulos, P., Zachariadis, T., Pattas, K.,**”Replecement Catalysts for In-Use Cars”, Int. J. Vehicle Design, Cilt 20, Nos.1-4, 1998, 253-262
- [17] **Koltsakis, G.C., Stamatelos, A.M.,** Catalytic Automotive Exhaust After Treatment, Progress in Energy and Combustion Science, 23, 1997, 1-39
- [18] Metals Annual Review, 1993 15,23
- [19] Minerals Year Book, 1989 483,649
- [20] TC Başbakanlık D.P.T. Yedinci Beş Yıllık Kalkınma Planı Özel İhtisa Komisyonu Raporu, 110-127
- [21] **J.L Bray,** Non Ferrous Production Metallurgy 2nd Edition, Willey New York, 1947, 268-433
- [22] **Edmund M. Wise,** Platinum Group Metals in ECT 2nd Edition vol.15, 833-860
- [23] **Stanley E. Livingstone,** Group 8A, B and C The University of New South Wales
- [24] **Edmund M. Wise,** Platinum Group Metals, Alloys and Compounds, in ECT 1st Edition vol:10, 819-859
- [25] Platinum Group Materials Outlook Advenced Materials Processes in Metal Progress 4/88, 53-55
- [26] **Bond, G. R., Jr.,** Treatment of Platinum-Containing Catalyst. British Patent, 1958 795,629
- [27] **Akimoto, Y. M.** Platinum Recovery Method from Platinum based Spent Catalysts. Japanese Patent, 1975. 50,87,921
- [28] **Gaballah, I.; Djona, M.** Processing of Spent Hydrotreating Catalysts by Selective Chlorination. Metall. Mater. Trans. B 1994.25,481

- [29] **Angelidis, T. N.; Papadakis, V. G.** Partial Regeneration of an Aged Commercial Automotive Catalyst. Appl. Catal. B 1997. 12,193
- [30] **Browning, J.; Goggin, P. L.; Goodfellow, R. J.; Norton, M.G.; Rattray, A. J. M.; Taylor, B. F.; Mink, J.** Vibrational and Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopic Studies on some Carbonyl Complexes of Gold, Palladium, Platinum, Rhodium and Iridium. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1977. 2061
- [31] **Arvin Meritor**, High Temperature Exhaust-Gas Valve, Dr. Phillip Bush, 2001 Litho
- [32] AECC – Association for Emissions Control by Catalyst <http://www.aecc.be>
- [33] Rhodia Electronics & Catalysis <http://www.rhodia-ec.com>
- [34] DaimlerChrysler TV, Dizel Partikül Filtresi ve AdBlue Yayınları, 2003
- [35] BOSCH Automotive Handbook, Exhaust Gases, Syf. 438-449
- [36] **Heywood, J.B.**, Internal Combustion Engine Fundamentals, McGraw-Hill, New York, A.B.D. 1998
- [37] **David R. Wilburn and Donald I. Bleiwas** U. Platinum-Group Metals World Supply and Demand

7. ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad : Uğur AKMIRZA

Doğum Yeri ve Tarihi : Bakırköy İstanbul – 21/03/1987

E-Posta : ugurakmirza@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lise** : 2005, Özel Darüşşafaka Lisesi
- **Lisans** : 2009, Sakarya Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- AKMIRZA U., SÖNMEZ M. Ş., 2012: Recovery Of Platinum Group Metals From Spent Catalytic Converters. 16th International Metallurgy & Materials Congress, September 13-15, 2012 Istanbul, Turkey.

