

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOEBİUS ELEKTROLİZİ ANOT ÇAMURLARINDAN
PLATİN GRUBU METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI VE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Taylan Alp MÜHÜR

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

OCAK 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**MOEBİUS ELEKTROLİZİ ANOT ÇAMURLARINDAN
PLATİN GRUBU METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI VE GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Taylan Alp MÜHÜR
(506081228)**

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. İsmail DUMAN

OCAK 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 506081228 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Taylan Alp MÜHÜR**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**MOEBİUS ELEKTROLİZİ ANOT ÇAMURLARINDAN PLATİN GRUBU METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI VE GERİ KAZANIMI**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. İsmail DUMAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Cüneyt ARSLAN**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Müzeyyen MARŞOĞLU
Yıldız Teknik Üniversitesi

Teslim Tarihi : **15 Aralık 2014**
Savunma Tarihi : **23 Ocak 2015**

Aileme, arkadaşlarıma ve dağlara,

ÖNSÖZ

Hayatı öğrenmemde bana manevi ve maddi yardımlarını esirgemeyen annem Ayşe Hava Mühür ve babam Mustafa Necati Mühür'e,

Yüksek lisans eğitimi almamdaki vizyon ve misyonu tam manasıyla bana kazandırmış; doğa ve insan karmaşasını daha iyi anlamlandırmamı sağlamış tez danışmanım Prof. Dr. İsmail Duman'a,

Tezime bir el vermiş olan Meltem Bolluk, İnci Kol, Duygu Başoğlu, Aydın Şelte, Dr. Selim Ertürk, Emre Tekoğlu ve Gülten Yüksek'e,

Eğitimim sırasında mühendisliği bana öğreten sevgili hocalarım Prof. Dr. Tevfik Osman Özkan, Prof. Dr. Enver Oktay, Prof. Dr. Suat Yılmaz, Doç. Dr. Derya Dışpınar, Yard. Doç. Dr. Selim Yıldırım, Yard. Doç. Dr. Berat Yüksel Price'a,

Çalışma arkadaşlarım Dr. Selim Ertürk, Meltem Bolluk, Veli Gökem Efe, Dr. Duygu Ağaoğulları, Özge Balcı ve Nazlı Akçamlı'ya,

Lisans, yüksek lisans hayatımda ve ileride meslek yaşamımda bana ilk elden hiçbir yardımını esirgememiş olan Azade Yelten, Cem Akbaş, Kübra Nur Akdeniz, Emine Bakan, Mehmet İkbâl Işık, Kübra Yumakgil, Nilay Aygar Ekelik, Aziz Genç, Duygu Yılmaz, Emre Tekoğlu, Ceren İmer, Didem Ovalı, Utku Demirkan, Şeyma Duman, Dr. Hasan Gökçe, Esra Yudar ve isimlerini buraya sığdıramadıklarına,

İTÜ'yü benim için İTÜ yapan, İTÜ Fotoğraf Kulübü ve İTÜ Dağcılık Kulübü'nden arkadaşlarıma,

Dağlarda beni yalnız bırakmayan arkadaşlarıma,

Farklılıkların doğanın bir gereksimi olduğunu anlamış ve bu yönde yaşayan, ön yargılardan ve toplumsal şartlandırmalardan sakınan ve daha yaşanabilir bir gelecek için üreten ve karşı duran bütün insanlara,

Hayatın kaynağı dağlara,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Ocak 2014

Taylan Alp Mühür
Metalurji ve Malzeme Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvii
SUMMARY	xix
1. GİRİŞ	1
1.1 Altın-Gümüş Rafinelerinde PGM Problemi.....	1
1.1.1 Kral suyu liçi	1
1.1.2 Kuvartasyon	3
1.2 Amaç	5
2. TEORİK İNCELEMELER.....	7
2.1 Gümüş	7
2.1.1 Gümüş hakkında genel bilgi	7
2.1.2 Gümüşün fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri	7
2.2 Altın.....	8
2.2.1 Altın hakkında genel bilgi	8
2.2.2 Altının fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri	9
2.3 Platin Grubu Metaller	10
2.3.1 Platin grubu metaller hakkında genel bilgi	10
2.3.2 Platin grubu metallerin kimyasal ve fiziksel özellikleri.....	12
2.3.3 Platin grubu metallerin kullanım alanları.....	15
2.4 Moebius Elektrolizi	16
3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR	21
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	23
4.1 Deney Sisteminin Kurulumu	23
4.2 Deneylerin Yapılışı	24
4.2.1 1. Moebius elektrolizi	24
4.2.2 2. Moebius elektrolizi	25
4.3 Deney Sonuçları	26
4.3.1 1. Moebius elektrolizi deney sonuçları	26
4.3.2 2. Moebius elektrolizi deney sonuçları	32
5. DENEYSEL SONUÇLAR.....	41
5.1 1. Moebius Elektrolizinin Anot Çamurunun Karakterizasyonu	41
5.1.1 Yaş kimyasal analizler	41
5.1.2 XRD analizleri	42
5.1.3 SEM-EDS analizleri.....	45
5.2 2. Moebius Elektrolizinin Anot Çamurunun Karakterizasyonu	46
5.2.1 Yaş kimyasal analizler	46
5.2.2 XRD analizleri	47
6. SONUÇLAR	53

KAYNAKLAR.....	55
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

EMF	: Elektromotor Kuvvet
HSP	: Hekzagonal Sıkı Paket
PGM	: Platin Grubu Metaller
YMK	: Yüzey Merkezli Kübik
A	: Amper
V	: Volt
M	: Molarite
ppm	: Milyonda Bir Kısım
SM	: Stereo Mikroskop
XRD	: X-Işını Difraktometresi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektrometresi
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrometresi

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1 : Gümüşün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri.....	9
Çizelge 2.2 : Altının bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri	11
Çizelge 2.3 : PGM'in bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri	13
Çizelge 2.4 : Moebius elektrolizi işlem koşulları	19

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2.1 : Moebius elektrolizi şeması a) Kazıyıcı; b) Paslanmaz çelik katot; c) Gümüş anot; d) Anot torbası; e) Anot çamuru; f) Gümüş kristalleri; e) Sıyırıcı	18
Şekil 4.1 : Moebius elektroliz sistemi.	23
Şekil 4.2 : Anot artığı.	27
Şekil 4.3 : Zeiss TM Discovery V12 marka stereo mikroskop.....	27
Şekil 4.4 : Moebius elektrolizinden toplanan (a) elektrolitik gümüşün ve (b) primer anot çamurunun genel görünümü.....	27
Şekil 4.5 : Moebius elektrolizinde 7,5 A ile toplanan gümüşün 50x büyütmede stereo mikroskop fotoğrafı.....	28
Şekil 4.6 : Moebius elektrolizi primer anot çamurunun 50x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafı.....	28
Şekil 4.7 : Primer anot çamurunun nitrik asit liçi sonrası genel görüntüsü.	29
Şekil 4.8 : Primer anot çamurunun nitrik asit liçinden sonraki 40x stereo mikroskop fotoğrafı.....	29
Şekil 4.9 : Sekonder anot çamurunun kral suyu liçinden sonraki 40x stereo mikroskop fotoğrafı.....	30
Şekil 4.10 : Kral suyu liçi sonrası (a) aurik asit çözeltisi ve (b) sodyum metabisülfite eklentisi ile çöken altın çözeltisi.	30
Şekil 4.11 : Kral suyu liçi sonrası sodyum metabisülfite ile çöken altın kekinin 40x stereo mikroskop fotoğrafı.	31
Şekil 4.12 : Kral suyu liçi sonrası amonyum klorür ile çöken amonyum hekzakloroplatinat içeren filtre.....	32
Şekil 4.13 : İkinci Moebius Elektrolizi (a) başlangıç anodu ve (b) anot artığı.....	32
Şekil 4.14 : Moebius hücresinden toplanan elektrolitik gümüşün genel görünümü.	33
Şekil 4.15 : Moebius elektrolizi primer anot çamurunun genel görünümü.	33
Şekil 4.16 : Moebius elektrolizi primer anot çamurunun 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafı.....	34
Şekil 4.17 : Primer anot çamurunun nitrik asit ile liçi sırasında deney düzeneği.....	34
Şekil 4.18 : Primer anot çamurunun nitrik asit liçinden sonraki (a) genel görünümü ve (b) 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafı.....	35
Şekil 4.19 : Sekonder anot çamurunun kral suyu liçi sırasında deney düzeneği.....	36
Şekil 4.20 : Sekonder anot çamurunun kral suyu liçi sonrası ilk filtre keki (soldaki) ve ikinci filtre kekinin (sağdaki) genel görüntüsü.....	36
Şekil 4.21 : Tersiyer anot çamurunun (a) birinci fraksiyonun ve (b) ikinci fraksiyonun 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafları.	37
Şekil 4.22 : Kral suyu liçi sonrası sodyum metabisülfite ile çöktürülen altının membranlı vakumlu nüçede süzülme deney düzeneği.	38
Şekil 4.23 : Kral suyu liçi sonrası sodyum metabisülfite ile çöken altın kekinin (a) genel görüntüsü ve (b) 40x stereo mikroskop fotoğrafı.	38
Şekil 5.1 : Perkin Elmer Aanalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi.	41
Şekil 5.2 : Bruker D8 X-Işınları difraktometresi.	42

Şekil 5.3 : Primer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.....	42
Şekil 5.4 : Sekonder anot çamurunun XRD analizi sonuçları.	43
Şekil 5.5 : Tersiyer anot çamurunun XRD analiz sonuçları.	44
Şekil 5.6 : Sodyum metabisülfid ile aurik asit çözeltisinden çöktürülen altının XRD analizi sonuçları.....	44
Şekil 5.7 : JEOL JCM-6000 Neoscope taramalı elektron mikroskobu.....	45
Şekil 5.8 : Nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamurunun SEM-EDS analizisunuçları.....	46
Şekil 5.9 : Nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamurunun SEM-EDS analizisunuçları.	47
Şekil 5.10 : Nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamurunun SEM-EDS haritalama analizi sonuçları.....	48
Şekil 5.11 : Primer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.....	49
Şekil 5.12 : Sekonder anot çamurunun XRD analizi sonuçları.	49
Şekil 5.13 : Birinci fraksiyon tersiyer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.	50
Şekil 5.14 : İkinci fraksiyon tersiyer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.	51
Şekil 5.15 : Sodyum metabisülfid ile aurik asit çözeltisinden çöktürülen altının XRDanalizi sonuçları.	51

MOEBIUS ELEKTROLİZİ ANOT ÇAMURLARINDAN PLATİN GRUBU METALLERİN UZAKLAŞTIRILMASI VE GERİ KAZANIMI

ÖZET

Son 10-15 yıldır dünya primer altın üretimi 2500-2800 ton/yıl mertebesinde seyretmektedir. Yıllık tüketimin sektörel bazda dağılımı ise şöyledir: % 4-5 elektronik (scart fişlerinin kaplaması, folyö üretimi, yapay uydular için güneş kollektörleri v.b.), % 8-10 stok külçesi (kilobar, large-bar), % 85-88 mücevherat (kuyum – takı). Bu tablodan anlaşılıyor ki, kuyum sektörü en büyük altın miktarını dünya çapında dolaşıma sokan faaliyet alanıdır. Gerek altın fiyatlarının yükseldiği dönemlerde acil nakit ihtiyacı veya kar realizasyonu nedeniyle bozdurulan takılar, gerekse çok satmış bir dizaynın modasının geçmesi nedeniyle kuyumculara geri satılan mücevherat, uluslararası düzeyde en büyük altın döngüsünü yaratmaktadır. Örneğin, İstanbul Kapalıçarşı’ndan üç büyük rafineriye ve kırk iki adet “merdivenaltı” işletmeye işletme artığı (ramat) ya da tekrar eritilmiş hurdalar (takoz) halinde ulaştırılan altın miktarı günde 5 tonu aşmaktadır. Başka bir deyişle, sadece İstanbul’da yıllık ortalama 1500 ton altın rafine edilmektedir. Rafine gümüş miktarı ise 4000 ton dolayındadır.

Bu çok büyük miktarların ticari olarak el değiştirmesi esnasında yetersiz teknik uygulamalar nedeniyle altın ve gümüş içinde kalan Platin Grubu Metaller (PGM) bazen satıcı lehine bazen de alıcı lehine rol oynamakta ve anlaşmazlıklara yol açmaktadır. 24 ayara karşılık gelen 995 milyem altının bünyesinde 5 milyem bakır ve/veya gümüş legal olarak bulunur. Ancak, palladyum dışında kalan platin, rutenyum, rodyum, osmiyum, iridyum metalleri dünya çapındaki altın ticaretinde tek geçerli analiz yöntem, olan küpelasyon (Fire-Assay) esnasında –nitrik asitte çözünmedikleri için- altın gibi davranırlar. Bu metaller ancak saf külçe dökümü sırasında segregasyon yapıp yüzeyde “fiskeler” ortaya çıktığında fark edilirler.

PGM’in altından ve gümüşten uzaklaştırılması ve geri kazanımı, bunların rafinasyon proseslerinin doğru dizayn edilmesiyle mümkündür.

Bu çalışmada, hem altına hem de gümüşe PGM kaçmasını önleme yöntemlerinin en etkili olan Moebius Gümüş Rafinasyon Elektrolizi İstanbul’daki bir soy metal rafinerisinin farklı proses adımlarından alınan (PGM içerikleri farklı olan) ve anot halinde dökülen gümüş külçelere uygulanmıştır. Elektroliz işlemi boyunca anot torbasında biriken anot çamurlarından PGM’in kimyasal yöntemlerle uzaklaştırılması-geri kazanımı ve ürünlerin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Yöntem olarak Moebius Elektrolizi sonrası oluşan anot çamuru, içerdiği gümüşü ve palladyumu gidermek için nitrik asit liğine tabi tutulur. Liç sonrası oluşan filtre keki nitrik asitte çözünmeyen altın, platin, rodyum, rutenyum ve iridyum içerirken, süzüntü sıvı gümüş ve nitrik asitte çözünen palladyumu içermektedir. Filtre keki daha sonra içeriğindeki altın ve platini ayırmak için kral suyu liğine tabi tutulur ve oluşan filtre keki kral suyu çözeltisinde çözünmeyen rodyum, rutenyum ve iridyum ve bunların ikili ya da üçlü intermetalik bileşiklerini içermektedir. Kral suyu süzüntüsünde altını almak için sodyum metabisülfid eklenerek, altın saf olarak

öktürölmüştür. Kalan süzüntüye ise amonyum klorür tuzu ile çöktürme uygulanmış ve platin kompleks tuz olarak öktürölmüştür. Kral suyu sonrası kalan filtre kekinde kalan rodyum, rutenyum ve iridyumun miktarlarının az olması ve kompleks intermetalikler ve oksitler yaptıklarından ileri bir ayırıştırma yöntemine gidilmemiştir.

Başlangıç çamurlarının ve elde edilen tozların karakterizasyonları stereo mikroskop (SM), X-ışını difraktometresi (XRD), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve bu cihazın bünyesindeki enerji-dağılımlı X-ışınları spektrometresi cihazları ile yapılmıştır. Çözelti analizleri ise atomik absorbsiyon spektrometresi (AAS) cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

REMOVAL AND RECOVERY OF PLATINUM GROUP METALS THROUGH ANODE SLIMES OF MOEBIUS ELECTROLYSIS

SUMMARY

A major portion of the gold and silver circulating the global market are obtained from mines in Russia and Central Africa. The ore in these mines contains a higher percentage of Platinum Group Metals (PGM) than elsewhere in the World. It is not possible to attain 999.9‰ pure gold or silver for international circulation without utilizing special refining methods. The hardest impurities to extract from gold and silver are Platinum Group Metals (PGM). Today, the forementioned levels of purity are achieved through Wohlwill Electrolysis for gold and Moebius Electrolysis for silver.

Two main methods are utilized for the refination of both primary gold and silver (Doré metals), and secondary gold and silver obtained from scrap jewelry. First one is aqua regia leaching and precipitation for scrap gold or doré metal alloys that contain up to 8% of silver and the second one is quartation for scrap gold or doré metal alloys that contain more than 8% of silver.

Annual primary gold production in the last decade has been within the range of 2500 to 2800 tons per year while the sectoral distribution of annual consumption has been 4-5% electronics (coating scart plugs, foil production, solar collectors for artificial satellites etc.), 8-10% ingot stocks (kilobars, large-bars) and 85-88% jewellery (jewellery and ornaments). These distribution statistics show that the main field of use that introduces gold into global circulation is jewellery. The largest loop of gold circulation on a global level rises from resales by users for liquidifying gold assets for profit at times of rising unit prices or for emergency cash, or reselling ornaments when they fall out of fashion. For example, the amount of gold delivered to the three major refineries and forty two unregistered businesses in Istanbul's Grand Bazaar in the form of operation residue (recycling) or re-melted scrap (wedge) is over 5 tons per day. In other words, every year ca. 1500 tons of gold is refined in Istanbul alone. The amount of refined silver is around 4000 tons.

The Platinum Group Metals (PGM) remaining in gold and silver as it commercially changes hands are subject to dispute due to inadequate technical procedures that work either in favor of the seller or the client. 5‰ copper and/or silver may be present legitimately in 24 carat gold corresponding to 995‰. However, the only method of analysis in use for gold trade is cupellation and it fails to detect platinum, ruthenium, rhodium, osmium, iridium metals (except palladium) as they do not dissolve in nitric acid and therefore behave like gold through this analysis. Consequently, they are only noticed when they form "blisters" on the surface due to segregation during pure ingot casting.

It is possible to remove and recover PGM from gold and silver by designing the right processes for their refining.

The gold and silver in the market in Turkey and many other countries has a significant amount of platinum group metals in it. The silver that repeatedly gets into reuse cycles and that is found in the final waste solutions of gold refinement facilities is a compound including platinum group metals within its contents. Platinum group metals is a group of six elements, of which only palladium was cheaper than gold until recently. All others have been up to 4-5 times more expensive than gold. After 2010 the speculatively priced metals ruthenium and iridium have gotten cheaper than gold. On the other hand, a noteworthy amount of platinum group metals are discharged into city sewage as a result of insufficient segregation from copper in unregistered facilities. Today, the ruthenium and iridium has become a matter of lower value for the buyer while the palladium remaining in the silver compound is a loss for the seller. The most straight forward and efficient solution to commercial dissent would be to extract platinum group metals from the system of gold and silver. Thus they can be collected and sold at their own actual value as well.

Silver especially is a perfect collector for platinum group metals, and also the easiest metal to extract platinum group metals off of.

The aim of this study is to use industrially produced samples in a laboratory scale study to extract platinum group metals from silver via a method known as Moebius Electrolysis.

Moebius Silver Refining Electrolysis is the most effective method for preventing PGM from infusing into gold and silver. Within the scope of this study, this method was applied, on spilled silver bullions in anode form and with varying PGM content from different process phases of a noble metal refinery in Istanbul. Throughout the electrolysis procedure chemical extraction and recovery of the PGM from accumulating anode sludge and characterization of the products were performed.

As a method, the anode sludge obtained through Moebius Electrolysis is subjected to nitric acid leaching. The filter cake produced by leaching contains gold, platinum, rhodium, ruthenium and iridium as they do not dissolve in nitric acid while silver and palladium are dissolved in the filtrated liquid. The filter cake is then put through aqua regia leaching to dissolve its gold and silver content and the produced filter cake contains rhodium, ruthenium and iridium or in metallic compounds of these as they do not dissolve in aqua regia solution. In order to extract gold out of aqua regia filtrate sodium metabisulfite is added and pure gold precipitates. The remaining solution is precipitated via ammonium chloride salt and platinum precipitates as a complex salt. Advanced segregation techniques are not utilized for the rhodium, ruthenium and iridium remaining in the filter cake after aqua regia due to small amounts and the formation of complex in metallics.

During the process, the reaction holder cups and filtered flasks must be separate for each process to prevent chemical contamination of the produced silver, gold, secondary and tertiary anode sludges. This is essential for the prevention of system contamination in the process of obtaining pure metals.

The characterization of raw slimes and synthesized powders were carried out by stereo microscope (SM), X-ray diffraction spectrometer (XRD), scanning electron microscope (SEM) and energy-dispersive X-ray spectrometer (EDS) function of SEM. The analysis solutions were performed in atomic absorption spectrometer (AAS).

Moebius Electrolysis has successfully resulted in obtaining 99.999% pure silver within the processing of gold and extracting the gold and platinum group metals from the silver cycle in gold production. Therefore, this study shows that it is possible to isolate these metals and prevent larger percentages in impurities or wasting valuable metals. 99.999% pure gold has been successfully reclaimed from the anode sludge. The platinum in the anode sludge has been precipitated as ammonium hexachloroplatinate. Palladium has been taken into the solution as palladium (II) nitrate from the anode sludge. Following the aqua regia leaching process, rhodium, ruthenium, iridium, ruthenium oxide, rhodium oxide and dual intermetallic compounds of these metals have been extracted as a powder mix. These results reflect the achieved higher purity of gold and silver for commercial use and success in extracting platinum group metals separately, making them available for further processing and use. The results satisfy the goals of the study.

1. GİRİŞ

1.1 Altın-Gümüş Rafinelerinde PGM Problemi

Dünyada döngüye giren altın ve gümüşün önemli bir kısmı Rusya ve Orta Afrika'daki madenlerden sağlanır. Bu bölgelerdeki cevherler dünyanın diğer yerlerindeki cevherlere göre daha fazla platin grubu metal (PGM) içerir. Altın ve gümüşün uluslararası çevriminde ‰ 999,99 safiyette gümüş ve ‰ 999,9 safiyette altın üretimi özel rafinasyon yöntemleri uygulanmadan mümkün değildir. Altın-gümüş sistemden dışarı çıkarılması en zor olan empüriteler platin grubu metallere dir. Günümüz teknolojisinde bahsedilen safiyetlere ulaşmak amacıyla altın için Wohlwill Elektrolizi, gümüş için ise Moebius Elektrolizi uygulanır.

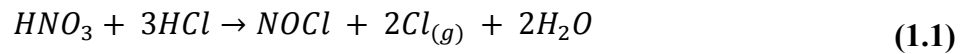
Gerek primer altın ve gümüş (Doré metal), gerekse sekonder (kuyum hurdalarından gelen) altın ve gümüşün rafinasyonunda başlıca iki yöntem kullanılmaktadır:

- ‰ 8'e kadar gümüş içeren altın hurdalarına veya Doré metal alaşımlarına kral suyu liçi ve çöktürme,
- ‰ 8'den fazla gümüş içeren altın hurdalarına veya Doré metal alaşımlarına kuvartasyon (çeyrekleme) işlemleri uygulanır.

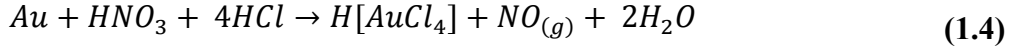
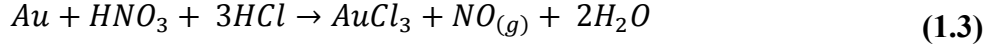
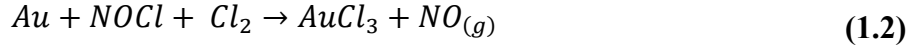
1.1.1 Kral suyu liçi

Bu yöntem, genelde 22 ayar altın hurdaları veya Doré Metaller için uygundur. Ancak, sadece gümüşle değil bakır ve nikel ile seyreltilmiş 18 ayar malzemeler de sorunsuz olarak kral suyunda çözülebilmektedir. Altın hurdalarının veya Doré Metal külçelerinin liç edilebilmeleri için geniş yüzey gerekir. Bu amaçla hurdalar veya külçeler ergitilip suya dökülerek granüle edilir.

- Kral suyu oluşum reaksiyonu;



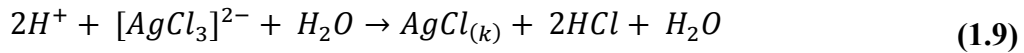
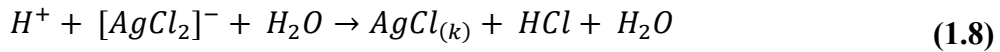
- Altının çözünme reaksiyonları;



- Gümüşün çözünme reaksiyonları;



Gümüş fazlası $HNO_3 + 3HCl$ 'den oluşan kral suyu ortamında gümüş klorür oluşturup altının çözeltiye geçmesini engeller. Bu duruma çözüm olarak, kral suyu içindeki HCl oranı üçten dörde çıkarılır ve gümüşün, dikloroargentik asit olarak komplekslenerek üç değerlikli çözeltiye geçmesi sağlanır. Altının çözeltiye geçmesi tamamlandıktan sonra ortama su verilir ve gümüş kompleksi depresyona uğratarak $AgCl$ katı halde çöktürülür.



Altın bünyesinde olup çözünmeyen rodyum, rutenyum ve iridyum katı taneciklerinin büyük kısmı bu çökme sırasında katı gümüş klorür tarafından süpürülüp reaktörün dibinde toplanır. Altın klorür çözeltisi, PGM grubundan çözünebilen platin, palladyum ve bir miktar rodyum (toplam rodyumun % 10'u kadar) ihtiva eder (Altın-gümüş hurdaları içindeki rodyumun ana kaynağı cevherler değildir. Beyaz altın olarak nitelenen ve özellikle taşlı ürünlerde kullanılan alaşım, 80 milyem gümüş ve 170 milyem nikel içerir. Ancak, 2001 yılından bu yana, genetik hastalığa yol açan “kazanılmış nikel alerjisini” önlemek için gümrüklerde “ter testi” yapılmaktadır. Nikeli maskelemek ve ter testini geçebilmek için söz konusu takılar 0,2-0,5 μm

kalınlığında rodyum ile kaplanır. Bu takılar hurda olduğunda kral suyu liçi sırasında rodyum kaplamalar çok ince partiküller halinde ortama dağılır ve kısmen çözünür.). Vakumlu nuçeler yardımıyla altın klorür çözeltisi katı gümüş klorürden ayrılır. Buradan anlaşılacağı üzere platin grubu metallerin önemli bir kısmı altın çözeltisinden ve dolayısıyla bu çözeltiden çöktürülecek olan saf altın bünyesinden uzaklaştırılmış olur. Metalik altının yanı sıra bu operasyonda ortaya çıkan gümüş klorür tuzu PGM için bir çeşit tuzak oluşturur. Bu katı kitle, soda boraks eritishi yardımıyla metalik gümüş ve cüruf fazlarına ayrılır. Rutenyum ve iridyumun sodyum tuzları (sodyum rutenat ve sodyum iridat) kolay oluşabilen ve suda önemli ölçüde çözülebilen bileşiklerdir. Bu özellikleri sayesinde rutenyum ve iridyum metalik gümüş bünyesini önemli oranda terk edebilirler. Klorür çözeltisindeki altın pH = 0-1 iken ve hafif ısıtılmış olarak sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) ilavesi ile çöktürölüp çözeltiden ayrıldıktan sonra kalan çözelti içindeki platin ve palladyum pH = 3-4 koşullarında alüminyum veya çinko tozu ile semente edilip geri kazanılır.

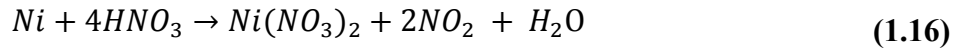
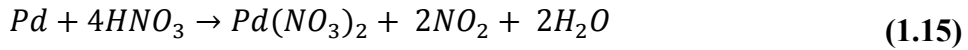
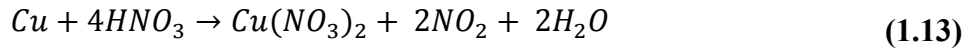
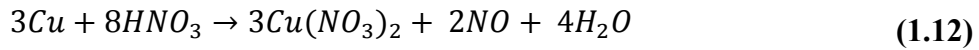
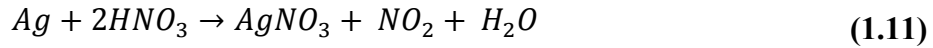
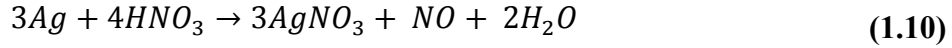
Soda boraks cürufu altında ergitilen gümüş klorür ürünü olan metalik gümüş, cürufa tümüyle geçememiş bulunan rutenyum, iridyum ve rodyum metallerinin yanı sıra gümüş klorür çökteltisinden tamamen yıkanamamış altın klorür nedeniyle bir miktar altın (90-100 milyeme kadar), platin ve palladyumu da bünyesinde barındırır. Bu gümüş, hem saflaştırılması hem de içindeki soy metallerin geri kazanılması için Moebius Elektrolizi ile rafine edilmek durumundadır.

1.1.2 Kuvartasyon

Nikel ve bakırsız % 9-10'dan fazla gümüş içeren 22 ayardan düşük altın hurdaları ve Doré metal alaşımları kral suyunda çözülemez. Buna karşılık 302 milyemden daha fazla (Tammann Rezistans Sınırı % 35 Au) altın içeren alaşımlar nitrik asitte çözünmez. Uygulamada üst sınır 250-265 milyem altındır. Bu nedenle sınır değerden fazla altın içeren gümüş alaşımlarının yine gümüş katılarak altının $\frac{1}{4}$ 'e seyreltilmesi (kuvartasyon = çeyrekleme) nitrik asit çözünürlüğü için zorunludur. Örneğin; 50 kilogram ağırlığındaki 500 milyem altın içeren bir alaşımı 50 kilogram gümüşle birlikte ergiterek nitrik asitle çözünür hale getirmek mümkün olur. 100 kilogramlık bu ergimiş seyreltik alaşım (Quart) suya dökülerek granüle edilir ve liç işlemine gönderilir. Bu seyreltmede kullanılan gümüşün çok saf olması gerekmez; sement gümüş tozu da kullanılabilir. Ancak, böyle bir durumda sementasyon esnasında

gümüş ile birlikte bir önceki döngüden gelip çöken palladyum ve düşük oranda diğer platin grubu metaller, ergitilmiş kuvartın PGM içeriğini kaçınılmaz olarak artırır.

Ergitilmiş alaşım suya döküm yoluyla granüle edilip aşağıdaki reaksiyonlar uyarınca liç edilir:



Vakumlu nuçelerde gümüş nitrat-bakır nitrat esaslı çözelti süzülerek filtre üstünde kalan ve “altın kahvesi” denilen toz altından ayrılır. 995 milyeme kadar zenginleştirilmiş altın kahvesi, nitrik asitte çözünen palladyum haricindeki tüm PGM’i bünyesinde barındırır. Yıkayıp kurutulduktan sonra ergitilip külçe altın haline getirilen altın kahvesinin içindeki platin, rodyum, rutenyum ve iridyumun geri kazanılma şansı kalmaz.

Liç işlemi sonucu oluşan sıvı faz, gümüş nitrat-bakır nitrat-nikel nitrat ve eser miktarda katışkı metallerinin nitratlarını içerir. Vakumlu süzme esnasında filtre gözeneklerinden kaçabilen mikron altı boyutlardaki altın, platin, rodyum, rutenyum ve iridyum bu çözeltiye elementer partiküller halinde katılırlar. Nitrat çözeltisi gümüş redüksiyon elektrolizine gönderildiğinde söz konusu kaçaklar elektrolit içinde kısmen çökerek, kısmen de askıda kalarak katotlardan sıyrılan gümüş dentritlerine karışırlar veya gümüş konsantrasyonu 2-3 g/l’ye düşmüş artık elektrolit ile birlikte sementasyon tanklarına ulaşırlar. Bakır tozu ile yapılan sementasyon işlemi sırasında

özünmemiş PGM sement gümüş tarafından süpürölüp bünyeye alınır. Bu sement gümüş kuvartasyonda kullanıldığında, yeni malzemeden elde edilen kuvartın PGM oranı artar ve bu döngü katlanarak devam eder.

Gümüş redüksiyon elektrolizi küvlerinde palladyum konsantrasyonu giderek arttığından, elektrolitin gümüş konsantrasyonu düştüğünde palladyum iyonları gümüş iyonlarıyla birlikte redüklenir. Gümüş içinde kaybolacak olan PGM'i geri kazanmak ve gümüşü yeterli safiyete (% 99,999) getirebilmek için yine Moebius Rafinasyon Elektrolizi'ne başvurmak zorunlu hale gelir.

1.2 Amaç

Türkiye piyasasında ve pek çok ölkede kuyum sektörünün kullandığı altın ve gümüş içinde ihmal edilemeyecek oranda platin grubu metal bulunur. Altın rafinasyonu işletmelerinin nihai atık çözeltilerinde ve proseste sürekli olarak yeniden kullanıma giren gümüş içinde Platin Grubu Metaller de yer alır. Altı farklı metalden oluşan bu grupta son beş yıla kadar sadece palladyum altından daha ucuzdu. Diğer metallerin tümünün fiyatları altın fiyatının 4-5 katına kadar uzanmaktaydı. 2010'lu yıllardan itibaren (fiyatları spekülatif olarak belirlenen) rutenyum ve iridyum da altından ucuz hale gelmiştir. Bunun yanı sıra özellikle "merdiven altı" işletmelerde bakırından tam arındırılmamış proses sularıyla önemli miktarda platin grubu metal kanalizasyonlara deşarj edilmektedir. Şimdilerde altın içinde yer alan rutenyum ve iridyum satın alanlar nezdinde şikayet konusu olurken, gümüş içinde kalan palladyum, satıcı açısından zarar anlamına gelmektedir. Ticari anlaşmazlıkların giderilmesi için en etkili yöntem PGM'in altın ve gümüş sistemi dışına çıkarılması olup, söz konusu katışıkları biriktirerek kendi aktüel değeri üzerinden satışa sunmaktır.

Özellikle gümüş, Platin Grubu Metaller için ideal bir kollektördür; ve bünyesinden PGM'in nispeten kolay alınabileceği tek metaldir.

Bu çalışmanın amacı endüstriyel olarak hazırlanmış numuneler kullanıp laboratuvar ölçekli bir çalışmayla Moebius Elektrolizi adıyla bilinen rafinasyon yöntemini uygulayarak altını ve Platin Grubu Metalleri gümüş bünyesinden uzaklaştırmaktır.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1 Gümüş

2.1.1 Gümüş hakkında genel bilgi

Altın ve bakır gibi nabit formlarda bulunan gümüş, insanoğlu tarafından uzun bir süre hiçbir madencilik ve metalurjik işleminden geçmeden elde edilip kullanılmıştır.

Kükürde duyarlı karakteri ile, yer kabuğu oluşumu sırasında gümüş içeriği yaklaşık 10 ppm olan oksidik sülfürik maddeler olarak konsantre olurlar. Yer kabuğunda ulaşılabilir maden yataklarında ortalama gümüş içeriği 0,05-0,1 ppm arasındadır.

Nabit gümüş daha seyrek olmakla beraber, bütün kıtalarda bulunur. Nabit gümüş, levha, külçe, dentritler, kum benzeri ve bazen büyük yumru veya blok olarak oluşabilir. Gümüş genelde nabit altın ile karışık kristal yapılı ve ayrıca bakır ve diğer metaller ve metaloidler içeren formlarda bulunabilirler. En önemli gümüş mineralleri Argentite (Ag_2S) ve Cerargyrite ($AgCl$)'dir [1-4].

2.1.2 Gümüşün fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri

Gümüş, periyodik cetvelde *Ag* simgesi ile gösterilmekte olup, altın ve platin grubu metaller gibi soy bir metaldir. Atom numarası 47 ve atom ağırlığı 107,8682(2)'dir. Periyodik tablonun 1B grubunda bakır ve altın ile, 5. periyotta palladyum ve kadmiyum ile komşudur.

Gümüş, bakır ve altın gibi her atomun 12 başka atomla komşu olduğu yüzey merkezli kübik (YMK) yapıda kristalleşir. Bu yüksek derece simetri, bir çok kayma düzlemleri bir yapı oluşturur ve bu mekanik şekillendirilebilirlik için iyidir. Gümüş altından daha az süneklik ve dövülgenlik özelliği gösterir. Yüksek cila özelliği gösterir ve çekici beyaz bir parlaklığı vardır.

Gümüş, bütün metaller arasında en yüksek elektrik iletkenliğine, en yüksek termal iletkenliğe ve en düşük elektrik kontak direncine sahiptir. Bilinen ikinci termal yansıtıcılığa sahip metaldir. Optik özellikleri olarak gümüş, en yüksek görsel ışık yansıtıcılığına sahiptir.

Gümüşün elektronik konfigürasyonu $[Kr] 4d^{10} 5s^1$ 'dir. $5s^1$ başlıca valans orbitalidir ve oksidasyon seviyesi +1'dir. $4d$ kabuğu da valans orbitali olarak davranabildiğinden +2 ve +3 değerlikleri de vardır. Gümüşün standart elektrot potansiyeli EMF (E°) serisinde +0,7978 V olarak belirtilmektedir ve bu potansiyelden beklenebileceği gibi gümüş bir çok maddeden daha inerttir [1-4].

Çoğu genel oksitleyici sulu ortamda gümüşe saldırır. Bunların içinde kromik asit, permanganat çözeltileri, persülfürik asit, selenik asit ve serbest halojenlerin olduğu sulu çözeltiler sayılabilir. Oksitleyici asitler (örn. HNO_3) içinde ve oksijen veya peroksit varlığında, siyanür çözeltilerinde çözünür. Ayrıca hidroklorik asit, fosforik asit, bromür suyu, alkali-metal klorür çözeltileri, bakır klorür ve demir klorür gümüş ile reaksiyon verir. Reaksiyonlar çoğunlukla sıcaklığa bağlıdır ve bazı durumlarda koruyucu tabaka oluşturarak reaksiyon durur. Gümüş ayrıca sodyum peroksit, potasyum nitrat, sodyum karbonat, potasyum hidrojen sülfat ve potasyum siyanür gibi ergimiş tuzlarla da reaksiyon gösterirler. Gümüş organik asitlerin sulu çözeltilerine ve sulu alkali çözeltilere karşı dayanıklıdır [1,2].

Gümüşün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir

2.2 Altın

2.2.1 Altın hakkında genel bilgi

Altın insanlığın metal olarak tanımladığı ilk elementtir. Dünya yüzeyinde görece saf katı halde pırıl pırıl parlak bir şekilde bulunmasıyla ve kolayca çekici ziynet eşyaları biçimine sokulduğu için altın insanların zamanın başlangıcından beri insanları cezbetmiştir. Altın, bir lüks eşyası olarak kullanılmadan önce, ilk çağlardan itibaren fetih ve vergilerle devamlı el değiştirmiştir. Altın, gümüş kadar yaygın bir şekilde para basma metali olarak kullanılmıştır.

Dünya'nın kabuğuna düzensizce dağılmıştır. Ortalama bulunma zenginliği çok düşüktür ve tahmini olarak yaklaşık 0,005 ppm seviyelerinde yer kabuğunda bulunur. Yer kabuğunun altın içeriği 0,008'den 4 mg/m³'e (ppb) kadar rapor edilmiştir [1,7].

Çizelge 2.1 : Gümüşün bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri [1-4].

Özellik	Değer
Atom Numarası	47
Atomik Ağırlık, amu	107,8682
Latis Sabiti 20 °C, nm	0,40774
Atomik Yarıçapı , nm	0,14415
Kafes Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Elektron Yapısı	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹
Ergime Noktası, °C/°K	961,93 / 1235,08
Kaynama Noktası, °C/°K	2187 / 2460,15
Ergime Sırasındaki % Hacim Artışı	5
Yoğunluk, g/cm ³	
20 °C’de Tavlanmış	10,49
Ergime Noktasındaki Sıvı	9,3
1250 °C’de Sıvıyken	9,05
Elektriksel İletkenlik, 20 °C, %IACS	108,4
Elektriksel Direnç (Özdirenç), 0 °C, Ω·m	1,467 x 10 ⁻⁸
25 °C’deki Özgül Isı, J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹	0,23
Termal İletkenlik, Wm ⁻¹ K ⁻¹	418
Elektrokimyasal Potansiyel, V	0,798
Gerilim Sertliği, Mpa	140
Vizkozite (1043 °C’de eriyik), mPa·s	3,697
İyonlaşma Potansiyelleri, eV	
$Ag \rightarrow Ag^+ + e^-$	7,574
$Ag^+ \rightarrow Ag^{2+} + e^-$	21,960
$Ag^{2+} \rightarrow Ag^{3+} + e^-$	36,10

2.2.2 Altının fiziksel, mekanik ve kimyasal özellikleri

Altın, kimyasal sembolü *Au* (Latince aurum’dan gelir), atom numarası 79, kütle numarası 196.966569(4)’dir [1,5].

Altın, diğer metallere göre en yüksek süneklik ve dövülgenlik özelliği gösteren yumuşak parlak sarı bir metaldir. Soğuk çekme ile 10 µm’den daha ince çapta tel çekilebilir ve dövülerek 0,2 µm kalınlığında folyo üretilebilir. Yumuşaklığı sayesinde yüksek seviyede cilalanabilir, böylelikle parlak sarı rengini alır.

Altın kübik sistemde olarak kristalleştiği halde genellikle düzensiz plakalar, taneler, ipliksi, yaprak şekilli ve kübik, oktahedral, dodekahedral yüzeyli yapılar küresel şekilde bulunabilir. Altın yüksek termal ve elektrik iletkenliğine sahiptir [1,6].

Periyodik cetvelin 1B grubu, 6 periyotta bulunan soy metaldir. Altının elektronik konfigürasyonu $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$ 'dir. Atomik yarıçapı 0,1439 nm ve koordinasyon sayısı 6 için iyonik yarı çapları Au^+ 0,1379 nm ve Au^{3+} için 0,085 nm'dir [1,5,7].

Altın, en inert metaldir. Korozyona karşı büyük bir stabilite ve direnç sergiler. Oksijen, sülfür ve selenyumla hiçbir sıcaklıkta tepkimeye girmez. Selenik asit hariç basit mineral asitleri altını çözmez. Hidroklorik asit bir oksitleyici varlığında (nitrik asit, oksijen, kükürt veya ferrik iyonlar ve manganez dioksit gibi) altını çözer. Hidroklorik asit ve nitrik asit, kral suyu, altına kuvvetlice saldırır.

Yüksek sıcaklıklarda, konsantre sülfürik asit ve nitrik asit yavaş saldırır ve fosforik asit içinse ihmal edilebilir. Altın, peroksitler hariç ergimiş alkali ve ergimiş tuzlara karşı çok dayanıklıdır.

Altın bazı metallerle alaşım oluşturur (Bi, Cd, Co, Cr, Fe, Ge, Ni, Pb, Sb, Si, Zn). Civa, altın partiküllerini ıslatarak amalgam oluşturur ve bu altın ekstraksiyonunda selektif olarak altını cevherden çıkarmakta kullanılır. Ergimiş kurşun altın için iyi bir solventtir ve ateş tahlili ve bazı ikincil ergitme işlemlerinde kullanılır. Saf altın ve çoğu altın alaşımı manyetik değildir. Manganez ile olan alaşımı kısmen ve demir, nikel ve kobalt ile olan alaşımları ferromanyetikdir [6,7].

Altın'ın bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri Çizelge 2.2'de verilmiştir.

2.3 Platin Grubu Metaller

2.3.1 Platin grubu metaller hakkında genel bilgi

1900'lü yıllarda yapılan arkeolojik keşiflerle platinin millattan önceki örneklerinde dekoratif amaçlı süs eşyalarında ve millattan sonra ise takı olarak kullanıldığı kayıtlara geçmiştir. “Yeni Dünya” ‘da, Kolombiya bölgesinde İspanyollar altın ararken plaser platin madenleri bulmuşlardır. 1557’de bilinen ilk üretim metal raporu yayınlanmıştır [1,8,10].

Çizelge 2.2 : Altının bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri [1,5-7].

Özellik	Değer
Atom Numarası	79
Atomik Ağırlık, amu	196,966569
Atomik Yarıçapı , nm	0,1422
Latis Sabiti 20 °C, nm	0,407
Kafes Yapısı	Yüzey Merkezli Kübik
Elektron Yapısı	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹
Yoğunluk, 273 K, g/cm ³	19,32
Ergime Noktası, °C/°K	1064 / 1337,59
Kaynama Noktası, °C/°K	2808 / 3081
Elektriksel Direnç (Özdirenç), 0 °C, Ω·m	2,05 x 10 ⁻⁶
25 °C'deki Özgül Isı, J·g ⁻¹ ·°K ⁻¹	1,288 x 10 ⁻¹
Termal İletkenlik, 273 °K, Wm ⁻¹ K ⁻¹	311,4
Elastisite Modülü, 293 °K, 1173 K'de Tavlanmış, Mpa	7,747 x 10 ⁴
Gerilim Sertliği, 573 °K'de Tavlanmış, Mpa	123,6 -137,3
273-373 °K'deki Termal Genleşme, °K ⁻¹	1,416 x 10 ⁻⁷
Buhar Basıncı, Pa	
	1000 K 5,5 x 10 ⁻⁸
	1500 K 8,5 x 10 ⁻²
Entropi, 298 K, J/°K	47,33
Standart İndirgenme Potansiyeli, V	
$Au^+ + e^- \rightarrow Au$	1,69
$Au \rightarrow Ag^{3+} + 3e^-$	1,498
$Au^+ \rightarrow Ag^{3+} + 2e^-$	1,29

Platin, esasen altın ve gümüş ile birlikte bulunan ve onların çalışılabilirliklerini düşüren zahmetli bir metaldir. İspanyollar bu yeni metale *platina* ismini vermişlerdir ve bu da *plata*'nın (gümüş) aşalayıcı ibaresidir, çünkü platin çok küçük miktarlarda ve küçük granüller halinde bulunmaktaydı. “Beyaz altın” ve “ağır gümüş” ibareleri de bazen platin için kullanılmaktaydı [1,10].

1750'de Royal Society'de yayınlanan “Platina İsimli Yeni Yarı-Metal” isimli makale ile platininin keşfi kabul edilmiştir. Başlangıçta, esas araştırmalar platinin kimyası (kral suyunda çözülebilirliği, amonyum klorür eklentisi ile çökmesi, arsenik eklentisiyle kaynaşma reaksiyonları, kurşun küpasyonu vb.) üzerine olmuştur. Bu dönemdeki araştırmalardaki öncelikli amaç, platin ve altını ayırmaktır.

1800'lü yıllarda platine eşlik eden diğer metaller bulunmaya başladı. İlk başta palladyum (başlangıçta “yeni gümüş” olarak adlandırılmıştır) ve sonra rodyum, iridyum ve osmiyum ve son olarak 1844 yılında rutenyum bulunmuştur [1,10].

Platin grubu metallerin günümüzde belirgin teknolojik önemleri vardır. Doğada bulunuşlarından dolayı son derece nadirdirler ve ekstraksiyonları ve rafine edilmeleri için kompleks prosesler gereklidir. Altının aksine, takı ve yatırım amaçlı kullanılmak yerine, platin grubu metaller öncelikli olarak endüstriyel uygulamalarda kullanılırlar [8].

Platin grubu metallerin üretimlerinin büyük kısmı altın, gümüş, bakır, demir, nikel ve kobalt gibi diğer metallerin ekstraksiyonu ve rafinasyonu sırasında oluşan yan ürünlerdir. Diğer bir büyük kaynak ise mücevherat, endüstriyel, elektronik ve kimyasal artıkların kullanıldığı ikincil kaynaklardır [11].

2.3.2 Platin grubu metallerin kimyasal ve fiziksel özellikleri

Platin grubu metaller (PGM), periyodik tabloda 8-10 gruplar (8B grubu) ve 5. ve 6. periyotta bulunan 6 elementten oluşur ve doğada çoğunlukla beraber bulunurlar. Rutenyum, *Ru*, rodyum, *Rh*, ve palladyum, *Pd*, atom numaraları 44-46 arası, osmiyum, *Os*, iridyum, *Ir*, ve platin, *Pt*, atom numaraları 76-78 arasındadır [8].

PGM'in elektronik konfigürasyonu, inert gaz olan kripton, Kr, ve ksenondan, Xe, başlar [1]:

Ru; [Kr] 4d⁷ 5s¹

Rh; [Kr] 4d⁸ 5s¹

Pd; [Kr] 4d¹⁰

Os; [Xe] 4f¹⁴ 5s² 5p⁶ 5d⁶ 6s²

Ir; [Xe] 4f¹⁴ 5s² 5p⁶ 5d⁷ 6s²

Pt; [Xe] 4f¹⁴ 5s² 5p⁶ 5d⁹ 6s¹

Çizelge 2.3 : PGM'in bazı fiziksel, kimyasal ve mekanik özellikleri [1,5,8,12,13].

Özellik	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Atom Numarası	44	45	46	76	77	78
Atomik Ağırlık, amu	101,07	102,90550	106,42	190,23	192,217	195,084
Atomik Yarıçap, nm	0,134	0,134	0,138	0,134	0,136	0,139
Kafes Yapısı	HSP	YMK	YMK	HSP	YMK	YMK
Kafes Sabiti, 20 °C						
<i>a</i> , nm	0,27058	0,38031	0,38898	0,27341	0,38394	0,3923
<i>c</i> , nm	0,42819			0,43197		
Ergime, Noktası, °C	2334	1960	1554,9	3033	2443	1768,3
Kaynama Noktası, °C	4150	3695	2963	5012	4130	3825
Yoğunluk, g/cm ³	12,45	12,41	12,02	22,61	22,63	21,45
25 °C'deki Özgül Isı, <i>c_p</i> , J·g ⁻¹ ·°K ⁻¹	0,25	0,24	0,23	0,13	0,13	0,13
Termal İletkenlik, Wm ⁻¹ K ⁻¹	119	153	75	87	147	73
Elastisite Modülü, <i>E</i> , kN/m ²	4,85 x 10 ⁸	3,86 x 10 ⁸	1,24 x 10 ⁸	5,56 x 10 ⁸	5,28 x 10 ⁸	1,71 x 10 ⁸
Maksimum Çekme Mukavemeti, <i>σ_B</i> , N/mm ²	500-600	400-560	180-200		400-500	120-160
Elektriksel Direnç (Özdirenç), 0 °C, μΩcm	6,8	4,33	9,92	8,12	4,71	9,85
Renk	Gümüşü Beyaz	Gümüşü	Çelik Beyazı	Mavimsi	Sarımsı Beyaz	Gümüşü
Hidroklorik Asit Çözünürlüğü	-	-	100 °C'de Var	-	-	-
Nitrik Asit Çözünürlüğü	-	-	Var	-	-	-
Sülfürik Asit Çözünürlüğü	-	100 °C'de Var	100 °C'de Var	-	-	300 °C'de Var
Kral Suyu Çözünürlüğü	-	-	Var	-	-	Var

Valans kabuklarındaki küçük enerji değişimlerinden dolayı, PGM'in bir kaç tane farklı oksidasyon seviyesi vardır. Göze çarpan diğer tipik geçiş metalleri özellikleri, valans değiştirmek için oluşan katalitik aktiviteleri, diğer reaktiflerle orta düzeyli bileşikler yapmaları, renkleri, çiftsiz elektronlarından dolayı paramagnetizma ve kompleks oluşturmaya olan güçlü yatkınlıkları şeklindedir [1].

PGM'de benzerlikler ve karşılaştırmalarda elektronik konfigürasyon ve benzer kimyasal özelliklere dikkat edilir. Aynı periyottaki Ru, Rh, Pd, Ag ve Os, Ir, Pt, Au elementlerinin çoğu özelliği benzerdir. Aynı zamanda aynı grupta olan PGM ile, farklı periyot ve bir yandaki gruptaki çapraz komşu elementle olan benzerlikler de gözükmemektedir [1].

Bütün PGM'in birkaç tane doğal izotopu vardır. İstisna olarak rodyumun sadece bir tane doğal izotopu vardır [1].

Kimyasal inertliğinden ayrı olarak, PGM'in endüstriyel kullanım için değerli fiziksel özellikleri vardır. Bunlardan bazıları, yüksek ergime noktası, düşük buhar basıncı, yüksek sıcaklık elektriksel öz direnç sabiti ve düşük ısı genleşme katsayısıdır.

Platin; tek asitlerde, kostik potasyum hidroksit veya sodyum hidroksit ve siyanürde çözünmez ama kral suyu (aqua regia) çözeltisinde çözünür [11].

Palladyum; kimyasal saldıraya ve özellikle güçlü oksitleyici asitlere yükselen sıcaklıklarda daha az dirençlidir. Hava ortamında ve hatta yükselen sıcaklıklarda kararlıdır ve hidrojen sülfat atmosferinde korozyon ve kararma göstermez. Fakat kükürt dioksit içeren bazı endüstriyel atmosferlerde sülfür filmi oluşumu yüzünden yüzeyde renk bozulmaları tespit edilmiştir [8].

Osmiyum; toz formda oda sıcaklığında keskin kokulu tetraoksidi oluştururken, yığın formdayken 400 °C'nin altında hava ortamında oksitlenmez. Oksidasyon ürünü tetraoksittir ama yüzey filmi olarak dioksit oluşumu hakkında bazı kanıtlar vardır. Toz metal aynı zamanda önemli miktarda hidrojen absorblayabilir. 100 °C'de flor ile tepkimeye girip florür karışımları oluşturur ve ayrıca klorla da bu sıcaklıkta tepkimeye girer. Kral suyu, oksitleyici asitler veya hidroklorik asit ve sülfirik asitten az etkilenir ama ergimiş alkalilerde ve oksitleyici flukslarda çözülür [14].

Rutenyum; osmiyumdan daha fazla oksijene dayanıklı olsa da, iridyum ve rodyumdan daha azdır. 600 °C'nin altında reaksiyon gözükmez ve dioksit koruyucu filmin oluştuğu ile ilgili kanıtlar vardır. Kral suyu dahil bütün asitlerde çözünmez, sadece kral suyuna sonradan potasyum klorat atılırsa, metal patlayarak oksit oluşturur. 300 °C'nin üzerinde klor ve flor ile tepkimeye girerek halojenür karışımı oluşturur. Kükürt ile direkt reaksiyonu yoktur ama arsenik, silikon, fosfor ve bor ileyken yüksek sıcaklıkta reaksiyon verir. Osmiyum gibi ergimiş alkaliler ve oksitleyici flukslarda çözünür [14].

İridyum; kızıl sıcaklıkta oksijen ile tepkimeye girip dioksit oluşturmasıyla beraber bu bir koruyucu yüzey filmi oluşturur ve daha yüksek sıcaklara kadar kütleyi ileri bir oksidasyondan korur. Kızıl sıcaklığının üstünde dört halojenle de tepkime verir. Kral suyu dahil hiç bir asitten etkilenmez ve ergimiş oksitlenmeyen alkalilerden kısmen

saldırıya uğrar ve bu yüzden bazen kröze ve diğer araçların yapımında platin yerine kullanılır [14].

Rodyum; kızıl sıcaklıkta hava ortamında oksidasyona iridyumdan daha dayanıklıdır ve aynı koşullarda halojenlerle olan reaksiyonları yavaştır ve özellikle flora karşı dayanıklıdır. Kral suyu dahil hiç bir asitte çözülmez ama iridyumdan farklı olarak potasyum bisülfat ergitişinde çözünür ve bu yöntem ticari ekstraksiyonu için geliştirilmiştir [14].

2.3.3 Platin grubu metallerin kullanım alanları

Platin; 16. yüzyılda ilk kullanıma başlandığında değersiz ziynet, madeni pul, tespih tanesi v.b. üretimleri için kuyumcular tarafından talep ediliyordu. Ancak yüzyıllar boyunca yüksek ergime noktası metalle çalışmayı zorlaştırdığından kullanım alanı gelişmemişti. Ama sonunda, metali üretmedeki zorlukların, yüksek ergime sıcaklığı ve tek asitlere karşı direnci, endüstrideki talebe cevap vermesiyle kuyumculuk sektörünün yanında bir kullanım alanı bulmuştur. Ayrıca saatçilik ve metal para basımında da kullanımı yaygındır [1,11].

Özellikle yüksek sıcaklıkta kimyasal korozyona dayanımı, iyi elektrik iletkenliği ve katalizör özelliklerinden dolayı modern uygulamalarda tercih sebebidir. Kimya laboratuvarında kullanımı için ise kröze, kap, kapsül, kayıkçık, maşa ve elektrogravimetri elektrotlarında kullanılır. Rodyum ve iridyum krözeler oksitlenmeyen atmosferlerde son derece agresif kimyasal şartlara dayanabilirler [1,11].

Cam sektöründe, korozyon ve aşınma direncinden dolayı platin kullanılır. Yüksek safiyetteki optik camlar en iyi şekilde alaşımsız platin krözeler içinde ergitilebilir ve x-ışınları tüplerinde kullanılan demirsiz camlar Pt-Rh kaplarda ergitilir. Optik endüstrisi ve laser teknolojisi için gerekli olan tek kristaller, platin, rodyum ya da genelde iridyum krözelerde büyütülür. Cam fiber ve cam yünü, Pt-Rh'dan yapılan iplik borularında üretilirken, kaya yünü ve amyant da platin santrifüjlerle santrifüj ip eğirme yöntemi ile üretilir [1].

Platin ve alaşımları ve diğer platin grubu metallerin güçlü katalizör etkileri vardır ve kimya sektörü için büyük önemleri vardır. Destekli katalistte, metaller ile destek maddelerinin uyumu çok önemlidir. Klasik destek maddeleri asbest ve sünger

taşıyken, günümüzde alüminyum oksitler, aktif karbon, silikatlar ve silisik asit kullanılmaktadır. [1,11].

PGM ve alaşımları, diğer metallerden yapılara göre daha fazla ömürleri olduğundan ve yüksek sıcaklıkta kullanılabildiklerinden dolayı geniş bir şekilde termokuplarda kullanılmaktadır. Kimyasal olarak kararlı, geniş sıcaklık aralığına maruz kaldıkları halde yaşlanma olmadığından sıcaklığa duyarlı aletlerin yapımında kullanılırlar. Ayrıca soy metaller, gaz sensörleri ve probalarında kullanım alanlarından biridir [1].

PGM aynı zamanda tekstil, lehim ve nükleer teknolojilerinde kullanım alanı bulmuştur. Elektrik ve elektronik teknolojisinde geniş bir şekilde kullanılmaktadır. 1900'ların başından beri dişçilik uygulamalarında altın, platin, palladyum, gümüş alaşımları ve son yıllarda seramik-metal sistemleri olarak kullanılmaktadır [1].

Palladyum, kuyumculuk sektöründe altının rengini açacak şekilde alaşım yapılarak "beyaz altın" üretiminde kullanılır [11].

İridyum, rodyum, osmiyum ve rutenyum öncelikle platin ve palladyumun özelliklerini geliştirmek için alaşımlama elementi olarak kullanılırlar. Çok küçük eklentiler sertlik, çekme dayanımı, sıcaklık ve korozyon direncini artırır. Rodyum, ayrıca platin ile sert alaşım yapılarak sert ve parlak kaplama malzemesi olarak kullanılır. Rutenyum ve osmiyum genel olarak platin ve pladyumu sertleştirmek için kullanılır [11].

2.4 Moebius Elektrolizi

Moebius Elektrolizi yöntemi izabik ham gümüşü rafine etmek için kullanılan yöntemlerden biridir. Bu yöntem genel olarak gümüş anodun, seyreltik nitrik asit, gümüş nitrat, sodyum nitrat elektrolizi ile anodik oksidasyonla çözünmesi ve konsantrasyon ve akım-voltaj oranının kontrolü ile gümüşün selektif olarak katodik redüksiyonuna bağlıdır. Böylece tüm gümüş katotta toplanır [1,3,4].

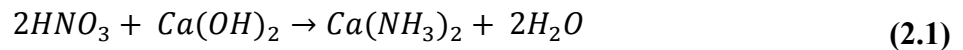
Gümüş külçeleri hücreye asılmış haldedir ve çevresine çözünmeyen anot çamurunu tutacak ve hücre içinde dağılmasını engelleyecek keten veya polipropilen dokumalı anot torbaları ile sarılıdır. Anot çamuru metalik altın, PGM, selenid, tellürid, kurşundioksit ve çeşitli bakıroksitleri bünyesinde bulundurur. Bu anot çamuru sık zaman aralıklarıyla çıkartılır.

Katotlar, ince gümüş plakalar veya genellikle çözünmeyen paslanmaz çelik levhalardır. Katotların önünde katotta dentritik büyüyen gümüş kristallerinin anoda değerek kısa devre oluşturmalarını önlemek için katot yüzeyine paralel ve 1-2 mm uzaklıkta devamlı hareket eden katot kazıyıcılar vardır ve bunlar oluşan kristalleri sürekli kırıp hücre dibine döker ve ayrıca elektrolitinde hareketini sağlayarak sisteme yardımcı olurlar. Kırılan gümüş, hücre dibinde pürüzlü kristaller şeklinde tortu olarak birikir ve periyodik olarak hücre dibinden sistem durdurularak toplanır [1,3,4,9-11].

Günümüz hücrelerinde hücre dibine toplanan gümüş kristalleri elektrolizi durdurmak zorunda kalmadan elektroliz hücresinin tasarımı sayesinde manuel ya da otomatik olarak sıyrılarak alınır. Harcanabilir anotlar sürekli yeni anotlarla değiştirilir ve böylece elektroliz, sadece fazla bakır konsantrasyonundan dolayı değiştirileceğinde ve anot torbaları boşaltılacağında durdurulur [1,4,11].

Bakır, elektrolit içinde toplanır ve eğer konsantrasyonu çok artması durumunda, gümüşle beraber katotta birikir ve saflığı bozar. Aynı durum selenyum için de geçerlidir. Palladyumun bir kısmı çözeltiye geçer ve çok küçük bir kısmı katot üzerinde ayrılır [1]. Anotta gümüşle birlikte çözünen metallere karşılık, katotta sadece gümüş toplanır ve emrütelerin konsantrasyonu devamlı artarken, gümüşün ki düşer. Katotta toplanan metal, anottan çözünen eşdeğer miktarı karşılamak zorunda olduğu için bu konsantrasyon değişimini elektrokimyasal olarak önlemek mümkün değildir. Katotta toplanmayan ve anodik olarak çözünen metalleri kompanse etmek ve çözeltideki gümüş azalması yüzünden verimliliğin düşmesini engellemek için sisteme belirli periyotlarda yeni gümüş nitrat çözeltisi beslenir [1,4].

Gümüş katota toplanırken çözeltide de eşdeğer miktarda nitrik asit oluşur ve nitrik asit bir noktadan sonra gümüşü, katotta toplanmasından daha hızlı bir biçimde çözmeye başlar. Bunu önlemek için oluşan nitrik asidi kalsiyumnitrat olarak nötralize etmek için çözeltiye kalsiyum hidroksit ilave edilir (Denklem 2.1) [4].

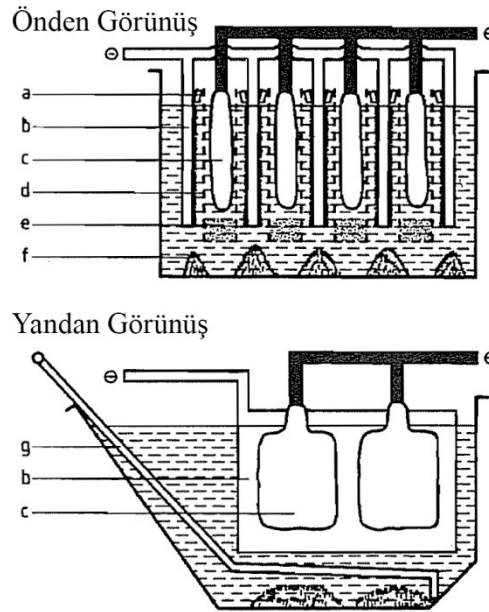


Moebius Elektrolizi %90-95 gümüş içeren ham gümüş için uygundur. Elde edilen gümüş %99,95-99,99 saflıktadır. Bu gümüş anot halinde dökülüp tekrardan elektroliz işlemine sokulursa saflık %99,995-99,999 seviyelerine kadar çıkar [1,4].

Endüstride, rafinasyon elektrozi olarak kullanılan Moebius Elektrolizi'nin (düşey anotlu) yanında Balbach-Thum Rafinasyon Elektrolizi de (yatay anotlu) kullanılmaktadır. Bu iki hücre tipinde dezavantajları vardır ama burada Moebius elektrolizinininkilere yer verilecektir [11].

Moebius elektrolizinde, katotlarda toplanan dentritik gümüş kristallerini, anoda değip kısa devre yapmasınlar diye elle ya da otomatik kazıyıcılarla kırmak gerekir. Anotlar, dökülmeli, delinmeli ve anot baralarına bağlanmalıdırlar. Anot artıkları tekrardan ergitilip, anot olarak dökülmelidirler [11]. Her anodun kendi torbası olması gerekmektedir [16,17]. Çamurun torbalardan alınması zahmetlidir [11].

İyonik üretimin oranı şu faktörlerle belirlenir; katotun yüzey alanı, katot ve anot arasındaki mesafe, akım yoğunluğu ve elektrolitin bileşimi (asiditesi, iyonik konsantrasyonu, empüriteler, sıcaklık vb.). Akım yoğunluğu, elektrolitin bileşimi, serbest asit miktarı hücrenin verimi üzerinde ciddi etkisi vardır.



Şekil 2.1 : Moebius elektrolizi şeması a) Kazıyıcı; b) Paslanmaz çelik katot; c) Gümüş anot; d) Anot torbası; e) Anot çamuru; f) Gümüş kristalleri; e) Sıyırıcı [1].

Eğer anotların içinde oldukça fazla miktarda PGM varsa, Moebius elektrolizi Balbach-Thum elektrolizine göre yüksek akım yoğunluğunda çalıştığından ve mekanik bir karışıma olduğundan dolayı bu metallerin elektrolite geçmesi daha fazladır [11].

Moebius elektrolizinin işlem koşulları Çizelge 2.4'de verilmiştir.

Çizelge 2.4 : Moebius elektrolizi işlem koşulları [1,3,4,9,10].

Özellik	Değer
Elektrolit:	
Serbest Ag^+ Konstrasyonu, g/l	50
Serbest HNO_3 Konsantrasyonu, g/l	0,5-10
Serbest NaNO_3 Konsantrasyonu, g/l	0-30
Serbest Cu^{2+} Konsantrasyonu, g/l	0-50
Anodik Akım Yoğunluğu, A/m^2	300-700
Hücre Voltajı, V	2-2,7
Enerji Harcaması, kWh/kg Ag	0,6-0,75
Anot Ağırlığı, gram	500-5000
Katot Yüzey Alanı	1,5 x Anot Yüzey Alanı

3. KONU HAKKINDA DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Gerçekleştirilen literatür çalışmasında gümüş rafinasyon elektrolizi, çıkan anot çamurunun işlenmesi ve anot çamurlarının karakterleri hakkında az sayıda kaynak bulunabilmektedir. Kaynak bulunamamasının nedenleri; gümüş rafinasyon prosesi, PGM'in ikinci kaynaklardan üretimi gibi soy metal proseslerinin 1800'lerin sonu 1900'lerin başında endüstriyel olarak oturtulmuş olması ve bu işletmelerin bilgilerini sır olarak saklamalarından kaynaklanmaktadır.

Benard F. tarafından yayınlanan "Balbach-Thum Çamurlarından Altının Kazanılması" [15] isimli makalesi Ontario Refining Company Ltd.'nin bünyesinde yapılan gümüş rafinasyon elektrolizi ve sonrasında çıkan çamurun işlenmesi anlatılmıştır. Fabrika üretim şeması ve üretim girdileri ile yöntem hakkında endüstriyel bilgi verilmiştir. Çamur ilk olarak kral suyu çözeltisi ile muamele edilmiş ve sonra bu çözeltiden altın, demir (II) klorür vasıtasıyla çöktürülür ve çöken granül altın grafit potalarda anot olarak dökülür ve işletme içindeki Wohlwill elektrolizine gönderilir. Altından arındırılmış çözelti ve yıkama suları birleştirilip PGM hurda çelik şeritler ile çöktürülür. Çökelti sıcak su ile yıkanır, seyreltik hidroklorik asit ile içindeki demir bileşenlerini gidermek için yıkanır ve son olarak serbest asit kalmasını diye sodyum bikarbonat ile yıkanır. Konsantre kurutulur, 120 meshe öğütülür ve ileri işlemler için İngiltere'deki Acton değerli metaller rafinerisine yollanır. Konsantre genel olarak % 80 oranında PGM içermektedir. Ayrıca demir(II) klorür sementasyon çözeltisi doymuş olmasına karşın hala içinde gümüş, altın, PGM içerdiğinden çözelti dökme bakır kazanlarda kaynatılır. Kristalize demir(II) klorür değerli metalleri almak üzere bir anot fırınında ergitilir.

Denis W.H.'nin dünyadaki metalurjik gelişmeleri anlattığı "Metallurgy 1863-1963" [10] isimli kitabında platin grubu metallerin konsantrelerinin işlenmesi anlatılmıştır. Konsantreyi (yani çamuru) mineral asitleriyle selektif biçimde çözömlendirmeyi ve çöktürmeyi öngörmüştür. Ana hatlar olarak; platin, palladyum ve altın, kral suyu çözeltisinde çözülür ve rodyum, rutenyum ve iridyum çökeltide kalır. Çözelti filtre edildikten sonra altın, demir(II) sülfat ile kahverengi toz olarak çökeltilir ve tozun

zerindeki demir yıkanır ve ergitilerek bar olarak dökülür. Çözeltiye amonyum klorür eklenmesiyle platin, sarı renkli amonyum kloroplatinat olarak ker. Amonyum tuzununun daha da eklenmesi ve hidroklorik asit fazlasıyla bir süre sonra palladyum da ker. Düşük sıcaklıkta yanma ile platin ve palladyum gümüş grisi sünger metal nodüllerine dönüşürler. Yüksek basınç ve sinterlemeyle kompakt metal üretilir. Kral suyu çözeltisinden kalmış çökelti klor ortamında tuz ile ergitilir ve suda çözünür, hidroklorik asit ile asidik yapılır ve sisteme hidrojen sülfür verilir. Rodyum ve rutenyum çökelir ve iridyum çözeltide kalır. Filtre yapıldıktan sonra sznt kostik soda ile alkali yapılır ve klor verilir. İridyum oksit ker ve toplanır, kurutulur ve hidrojen ile indirgenir. Rutenyum ve rodyum sülfürler hidroklorik asit ve klor ile muamele edilirler ve alkali ilavesi ile rodyum hidroksit olarak ayrılır. Daha sonra hidrojen ile redüklenerek metal haline getirilir. Rutenyum içeren çözelti alkol ile işlem görür ve bu da siyah pul oksitler olarak çökmesine sebep olur. Hidrojen ile redüklenerek metal haline geçer. Kalıntının içinde osmiyum varsa 600-700 °C' de hidrojene akımına maruz bırakılır. Uçucu osmiyum tetraoksit oluşturularak potasyum hidroksitli çözelti tarafından absorblanır ve alkol eklenmesiyle osmiyat olarak çöktürülür.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1 Deney Sisteminin Kurulumu

Deneyde kullanılan Moebius elektrolizi hücresi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Başlangıç malzemesi olarak kullanılacak olan gümüş anotlar Türkiye’de faaliyet gösteren bir altın rafinerisinin nitratlı proses çözeltisinden redüksiyon elektroliziyle kazanılmış katodik gümüşten üretilmiştir. Elektrolit çözeltisi olan gümüş nitrat sıvı ve tuz olarak alınmıştır. Elektrolitin konsantrasyonunu sabit tutmak ve bölgesel gradyentler oluşturmamak için bir adet KNF Liquiport marka membran itişli devirdaim pompası kullanılmıştır. 20 V / 10 A gücünde Gossen marka bir redresör ile DC akım sağlanmıştır. İki adet nitrik aside dayanıklı 321 kalite paslanmaz çelik katot anodun iki yanında yer almaktadır ve katot baraları bakırdır. Gümüş anotlar akril camından yapılmış bir çerçeve içine asılmış olup, bu çerçeve üzerine alttan yukarı doğru nitrik aside dayanıklı keten kumaştan (Ereğli keteni) dikili torba giydirilmiştir. Dentritik oluşan gümüş kristallerini katottan koparmak için iki adet kazıyıcı, rulmanlı biel kolu yardımıyla düşük devirli alternatif akımlı bir motora egzantirik olarak bağlanmıştır. Elektrolitin pH değeri Merck™ kalite nitrik asit kullanılarak 1,5-2’ye ayarlanmıştır.



Şekil 4.1 : Moebius elektroliz sistemi.

4.2 Deneylerin Yapılışı

4.2.1 1. Moebius elektrolizi

Birinci deneyde sisteme bağlanan anot altın rafinasyonunun kuvartasyon aşamasından gelen gümüştür ve 1010 gram ve 17,8x7,5x0,7 cm boyutlarındadır. Anot yüksekliğinin 16,5 cm'si çözelti içindedir.

$$17,8 \times 7,5 \times 0,7 = 93,45 \text{ cm}^3$$

$$1010 \text{ g} / 93,45 \text{ cm}^3 = 10,80 \text{ g/cm}^3$$

Teorik yoğunluğu 10,49 g/cm³ olan gümüşün yoğunluğu 10,80 g/cm³ olarak bulunmuştur. Bu sapma, yüzey pürüzlülüğüne bağlı ölçüm hatalarından ve gümüşün içindeki platin grubu metallerin ortalama yoğunluğunun 19,2 g/cm³ olmasından kaynaklanmaktadır.

$$16,5 \times 7,5 \times 0,7 = 86,625 \text{ cm}^3$$

$$86,625 \text{ cm}^3 \times 10,80 \text{ g/cm}^3 = 935,55 \text{ g (Gümüş anodun çözünmesi beklenen efektif kütlesi)}$$

$$16,5 \times 7,5 \times 2 = 247,5 \text{ cm}^2 \text{ (Anodun iki taraflı toplam yüzeyi)}$$

Elektrolizde 300 A/m²'ye denk gelen 7,5 Amper akım şiddeti kullanılmıştır. Redresörden anoda gelen artı kutup bağlantısı anodun 0,7 cm kalınlığındaki yüzeyinin üst ucuna delik açılarak altın kaplı soket ile sağlanmıştır. Eksi kutup bağlantıları ise arka yüzleri koli bandıyla izole edilmiş paslanmaz çelik katotları taşıyan bakır baralara saplanan yine altın kaplı soketlerle yapılmıştır. Elektroliz oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir.

Denklem (4.1)'de verilmiş olan Faraday Kanunu'na göre teorik olarak katotta toplanabilecek metal miktarı hesaplanmıştır.

$$m_{eff} = \frac{A \times I \times t}{n \times F} \times \eta \quad (4.1)$$

m_{eff} = Katotta toplanacak metal miktarı (gram)

A = Katotta toplanan metalin atomik ağırlığı (g/mol)

I = Uygulanan akım şiddeti (Amper)

i = Akım yoğunluğu (A/m²) veya (mA/cm²)

t = Elektroliz süresi (saniye)

n = Üretilecek metalin valans elektron sayısı

F = Faraday sabiti (96485 Coulomb/mol $\approx$ 96500 Coulomb/mol)

η = Akım verimi

Buna göre yapılan elektrolizin süresi hesaplandığında,

$$935,55 = \frac{107,86 \times 7,5 \times t}{1 \times 96500}$$

$$t = 111602,1695 \text{ saniye} = 31 \text{ saat}$$

Yapılan Moebius elektrolizi 31,5 saat sürmüştür. Elektroliz süresince amper kontrollü çalışılmış ve voltaj 2-2,5 volt arasında salınmıştır. Elektrolizin bittiği, hücre gerilim değerinin ani olarak 10 volta çıkmasıyla anlaşılmıştır.

4.2.2 2. Moebius elektrolizi

İkinci deneyde sisteme bağlanan anot, altın rafinasyonunda kral suyu liçi sonrası oluşan gümüş klorürün soda boraks cürufu altında ergitilmesinden oluşan gümüştür. Bu anot bara ve elektrik bağlantı delikleri delinmeden önce 1371,80 gram ve delindikten sonra 1357 gram gelmiştir ve ortalama 14,65x9,767x0,905 cm boyutlarındadır. Anot yüksekliğinin yaklaşık 12,87 cm'si çözelti içindedir.

$$14,65 \times 0,905 \times 9,806 = 130,010 \text{ cm}^3$$

$$1371,80 \text{ g} / 130,010 \text{ cm}^3 = 10,55 \text{ g/cm}^3$$

Deneyde kullanılan gümüş anot, altın rafinerisindeki analizine göre % 94 altın içermektedir ve bu da tüm anotun ortalama 128,9492 gram altın içerdiğini gösterir. Teorik yoğunluktan sapmanın, yüzey pürüzlülüğüne bağlı ölçüm hatalarından ve gümüşün içindeki altın ve platin grubu metallerin ortalama yoğunluğunun 19,2 g/cm³ olmasından kaynaklanmaktadır.

$$12,87 \times 0,905 \times 9,806 = 114,21 \text{ cm}^3$$

$$114,21 \text{ cm}^3 \times 10,55 \text{ g/cm}^3 = 1204,91 \text{ g (Gümüş anodun çözünmesi beklenen efektif kütlesi)}$$

$$12,87 \times 9,806 \times 2 = 252,4 \text{ cm}^2 \text{ (Anodun iki taraflı toplam yüzeyi)}$$

Elektrolizde 300 A/m²'ye denk gelen akım şiddeti 7,5 Amper kullanılmıştır. Redresör bağlantıları ilk yapılan Moebius Elektrolizi'ndeki gibidir.

Denklem (4.1)'de verilen Faraday Kanunu'na göre teorik olarak katotta toplanabilecek metal miktarı hesaplanmıştır. Buna göre yapılan elektrolizin süresi hesaplandığında,

$$1204,91 = \frac{107,86 \times 7,5 \times t}{1 \times 96500}$$

$$t = 143734,24 \text{ saniye} = 39,92 \text{ saat}$$

Yapılan Moebius elektrolizi 40,95 saat sürmüştür. Elektroliz yine amper kontrollü çalışılmış ve voltaj 2-2,5 volt arasında salınmıştır. Elektrolizin bittiği, hücre gerilim değerinin ani olarak 10 volta çıkmasıyla anlaşılmıştır.

4.3 Deney Sonuçları

4.3.1 1. Moebius elektrolizi deney sonuçları

31 saat sürmesi gereken elektroliz işlemi 31,5 saat sürmüştür. Bu durum yaklaşık 15 g gümüşün toplanamadığını göstermektedir ve akım veriminin $\eta = 0,983$ olduğuna işaret etmektedir. Bir soy metal olarak gümüşün redüksiyon elektrolizinde % 97-99 akım verimi beklenir. Ancak, torbalı anotla çalışılan rafinasyon elektrolizinde katot kazıyıcılarının kırdığı ve askıda kalan ince dentritler torbaya değdikleri andan itibaren bipolar elektrot olarak çalışmaktadır, yani torba üzerindeki dentritlerin katoda bakan kısmı çözünürken anoda bakan kısmı katot olarak çalıştığından torbanın gözeneklerinden içeriye doğru uzar ve anot çamuruna karışır.

Şekil 4.2'deki anot artığının ağırlığı 93,585 gram olup ve başlangıç anodunun % 9,265'i olup, endüstriyel değerlere (ortalama % 10) uygundur.

Deneyde elde edilen ürünlerin resimlenmesinde kullanılan cihaz ZeissTM Discovery V12 marka stereo mikroskop Şekil 4.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2 : Anot artığı.

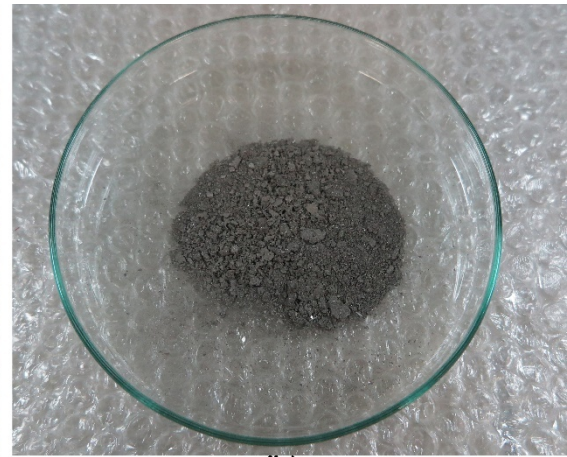


Şekil 4.3 : Zeiss™ Discovery V12 marka stereo mikroskop.

Elektroliz sonrası toplanan gümüş 897,05 gramdır ve anotun çözünen kısmının % 97,89'unu oluşturmuştur (Şekil 4.4.a). Moebius elektrolizi sonrası anot torbasında toplanan primer anot çamuru 8,626 gramdır ve çözünen anodun % 0,941'i kadardır (Şekil 4.4.b).



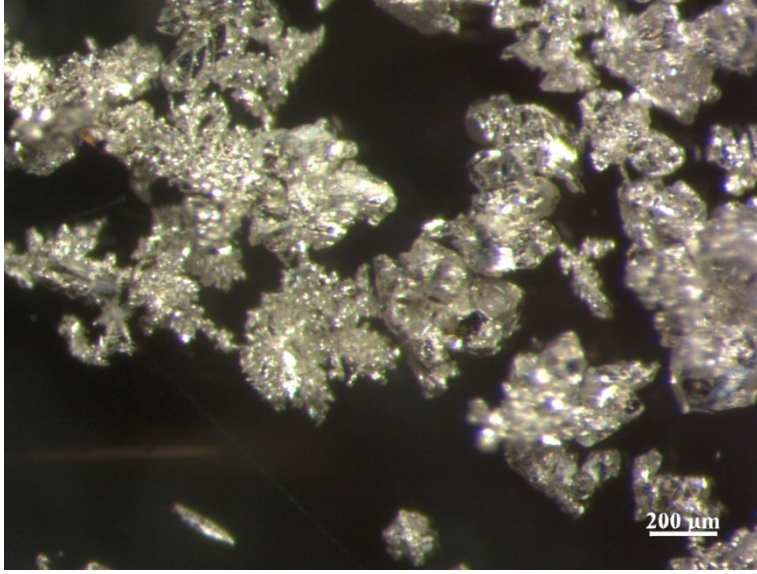
(a)



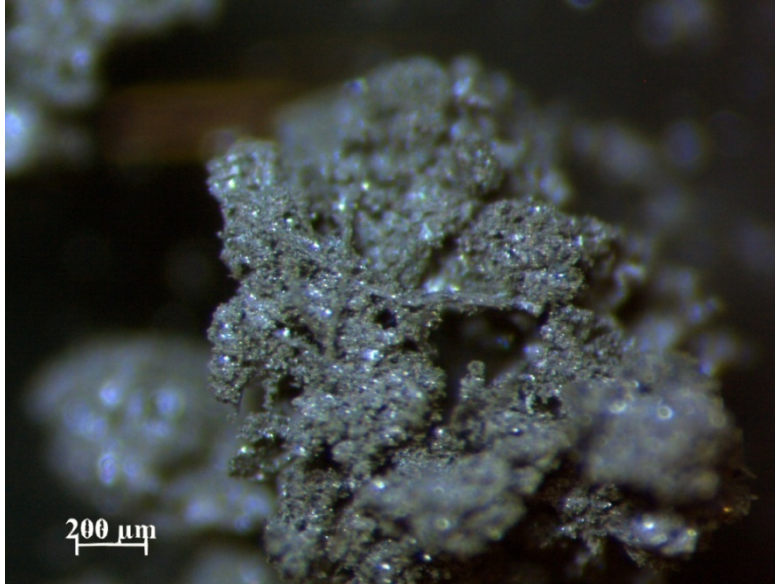
(b)

Şekil 4.4 : Moebius elektrolizinden toplanan (a) elektrolitik gümüşün ve (b) primer anot çamurunun genel görünümü.

Stereo mikroskop ile toplanan katodik gümüşün dentrik yapısı Şekil 4.5'da ve primer anot çamurundaki hakim gümüş fazı Şekil 4.6'de gösterilmiştir.



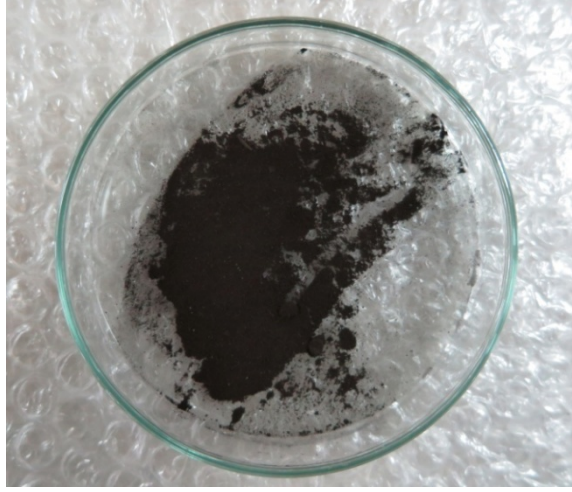
Şekil 4.5 : Moebius elektrolizinde 7,5 A ile toplanan gümüşün 50x büyütmede stereo mikroskop fotoğrafı.



Şekil 4.6 : Moebius elektrolizi primer anot çamurunun 50x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafı.

Oluşan primer anot çamuru XRD'de karakterize edildikten sonra bünyesinde barındırdığı gümüş ve palladyumu gidermek için bir buçuk saat boyunca ısıtıcıli karıştırıcıda 200 ml nitrik asit içinde (buharlaşma oldukça nitrik asit ilavesi yapılmıştır), nitrik asidin parçalanma sıcaklığı olan 83 °C'in altında kuvvetli karıştırma ile liç işlemi gerçekleştirilmiştir. Çözeltinin rengi kahverenginden siyah renge döndükten bir süre sonra ısıtma işlemine son verilmiş ve çözelti oda

sıcaklığına soğutulmuştur. Çözelti membran filtreli nuçede süzildükten sonra filtre keki üzerinde nitrik asit kalmaması için iki kere yıkanıp kuruluğa kadar kurutulmuştur. Şekil 4.7'deki sekonder anot çamuru 0,681 gramdır.



Şekil 4.7 : Primer anot çamurunun nitrik asit liçi sonrası genel görüntüsü.

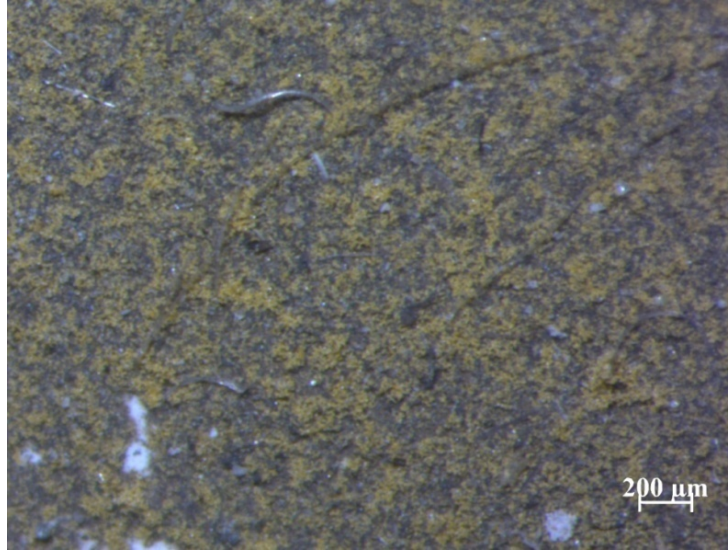
Şekil 4.8'de sekonder anot çamurunun stereo mikroskop görüntüsü gözükmetedir. Liç işlemi sonrası hakim fazın gümüşten altına döndüğü ve metalik altın tanelerinin de gözüktüğü söylenebilir.



Şekil 4.8 : Primer anot çamurunun nitrik asit liçinden sonraki 40x stereo mikroskop fotoğrafı.

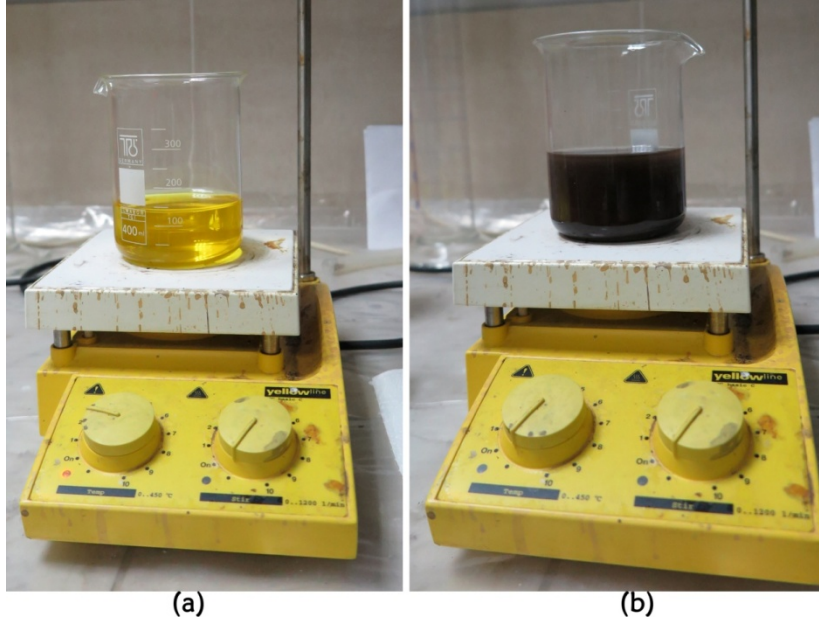
Sekonder anot çamuru daha sonra içeriğindeki altın ve platini ayırmak için kral suyu liçine tabi tutulmuştur. Kütlece üç birim HCl'e, bir birim HNO_3 kullanılarak yaklaşık 50 ml kral suyu çözeltisiyle 1,5 saat karıştırma ile kaynatılmıştır. Çözelti rengi sarı renk aldıktan sonra işlem sonlandırılmış ve çözelti membran filtreli nuçede süzildükten sonra yıkanıp kuruluğa kadar kurulmuştur. Tersiyer anot çamuru 0,057

gramdır. Şekil 4.9'da tersiyer anot çamurunun 40x büyütmede stereo mikroskop fotoğrafına yer verilmiştir.



Şekil 4.9 : Sekonder anot çamurunun kral suyu liçinden sonraki 40x stereo mikroskop fotoğrafı.

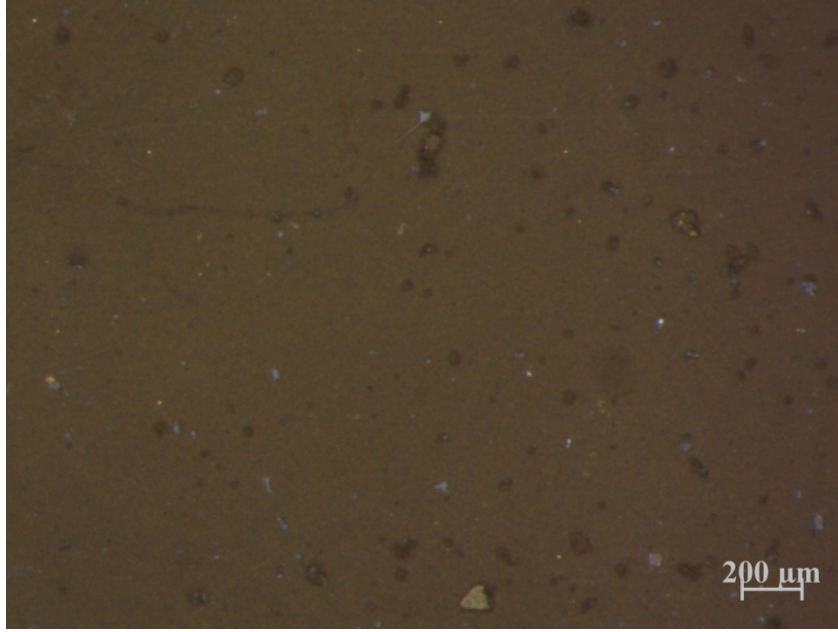
Süzüntü daha sonra kaynatılarak içeriğindeki nitrik asit parçalanmış ve su ilavesi ile seyreltilmiştir (Şekil 4.10.a). Daha sonra Denklem 4.2 ve 4.3'e göre aurik asit (AuCl_3) çözeltisi sodyum metabisülfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) eklentisi ile altın çöktürülmüştür (Şekil 4.10.b).



Şekil 4.10 : Kral suyu liçi sonrası (a) aurik asit çözeltisi ve (b) sodyum metabisülfite eklentisi ile çöken altın çözeltisi.

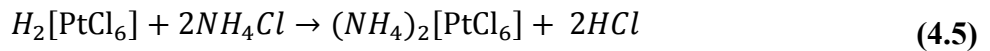
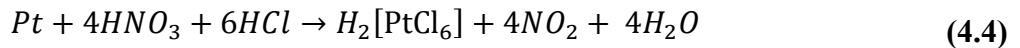


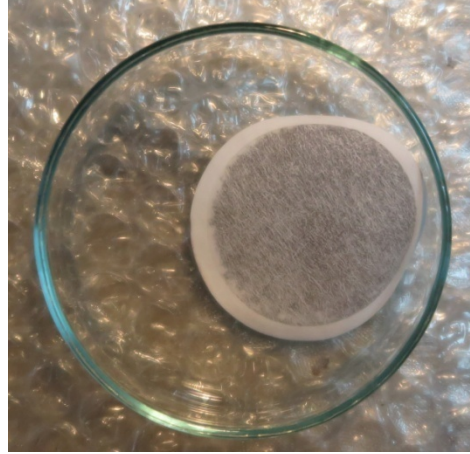
Çöken altın tozu, membran filtreli nuçede süzülüp, yıkanıp, kurutulmuştur. Çıkan altın tozu XRD'de karakterize edilmiştir. Şekil 4.11'de çöken altının stereo mikroskop fotoğrafına yer verilmiştir ve çöken altın 0,476 gramdır.



Şekil 4.11 : Kral suyu liçi sonrası sodyum metabisülfid ile çöken altın kekinin 40x stereo mikroskop fotoğrafı.

Kalan süzüntüdeki çözünen platini de çöktürmek için çözeltiye amonyum klorür eklenerek platin, amonyum heksakloroplatinat $(NH_4)_2[PtCl_6]$ olarak çökeltilmiş ve kalan süzüntü platin analizi için AAS analizine gönderilmiştir. Platinin kral suyunda çözünmesinin reaksiyonu Denklem 4.4'de ve amonyum klorür ile çökmesinin reaksiyonu Denklem 4.5'de verilmiştir. Çöken miktar çok az olduğundan XRD analizi yapılamamaktadır. Şekil 4.12' görülen platin içeren filtre keki elde edilen miktardır.



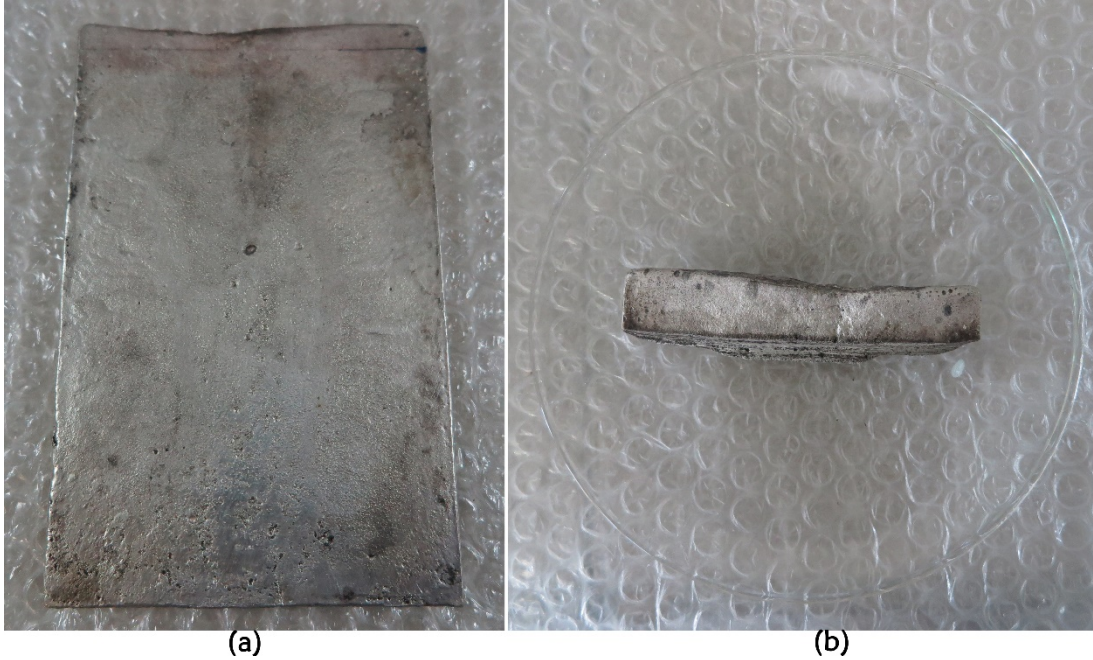


Şekil 4.12 : Kral suyu liçi sonrası amonyum klorür ile çöken amonyum hekzakloroplatinat içeren filtre.

4.3.2 2. Moebius elektrolizi deney sonuçları

39,92 saat sürmesi gereken elektroliz işlemi 40,95 saat sürmüştür. Bu durum yaklaşık 30 g gümüşün toplanamadığını göstermektedir ve akım verimi yaklaşık $\eta = 0,97$ olarak hesaplanmıştır.

Şekil 4.13.a'da başlangıç anodu ve Şekil 4.13.b'de anot artığı gözükmektedir. Anot artığı 149,623 gram olup, başlangıç anodunun % 10,90'ı kadardır.



Şekil 4.13 : İkinci Moebius Elektrolizi (a) başlangıç anodu ve (b) anot artığı.

Elektroliz sonrası toplanan gümüş 1049.2 gramdır ve çözünen anotun % 89,89'unu oluşturmaktadır (Şekil 4.14).

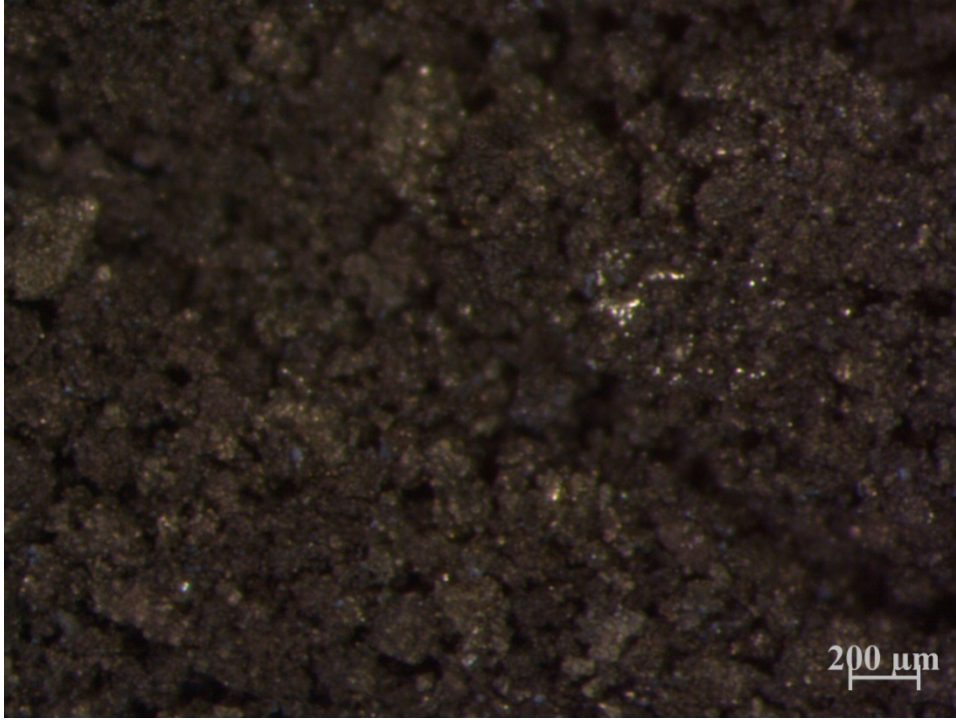


Şekil 4.14 : Moebius hücresinden toplanan elektrolitik gümüşün genel görünümü.

Elektroliz sonrası anot torbasında toplanan primer anot çamuru 152,966 gramdır ve çözünen anodun % 12,66'sı kadardır. Şekil 4.15'da oluşan anot çamurunun genel görünümü ve Şekil 4.16'da oluşan çamurun 63x büyütmedeki stereo mikroskop görüntüsüne yer verilmiştir. Bu görüntülerde hakim fazın altın olduğu gözükmemektedir.

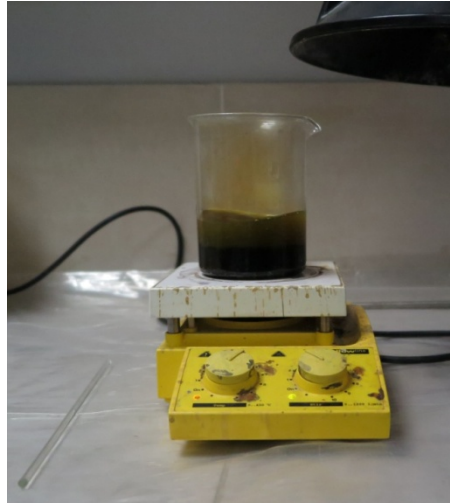


Şekil 4.15 : Moebius elektrolizi primer anot çamurunun genel görünümü.



Şekil 4.16 : Moebius elektrolizi primer anot çamurunun 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafı.

Oluşan çamur XRD'de karakterize edildikten sonra bünyesinde barındırdığı gümüş ve palladyumu gidermek için dört saat boyunca 400 ml nitrik asit içinde (buharlaşma oldukça nitrik asit ilavesi yapılmıştır), 83 °C'in altında normal karıştırma ile liç işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.17).



Şekil 4.17 : Primer anot çamurunun nitrik asit ile liç sırasında deney düzeneği.

Liç işlemi bittikten sonra çözelti oda sıcaklığına soğutulmuş ve membran filtreli nuçede süzöldükten sonra filtre keki üzerinde nitrik asit kalmaması için iki kere yıkanıp kuruluğa kadar kurulmuştur. Şekil 4.18.a'da genel görüntüsü verilen

sekonder anot çamuru 114,616 gramdır. Şekil 4.18.b'de 40x büyütmede stereo mikroskop fotoğrafına yer verilen sekonder anot çamuru "altın telvesi" rengine daha yakındır ve ana faz olan altın, metalize tanecikler olarak gözükmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.18 : Primer anot çamurunun nitrik asit liçinden sonraki (a) genel görünümü ve (b) 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafı.

Sekonder anot çamuru daha sonra içeriğindeki altın ve platini ayırmak için kral suyu liçine tabi tutulmuştur. Kütlece üç birim HCl'e, bir birim HNO₃ kullanılarak yaklaşık 800 ml kral suyu çözeltisiyle 7 saat karıştırma ile kaynatılmıştır (Şekil 4.19).



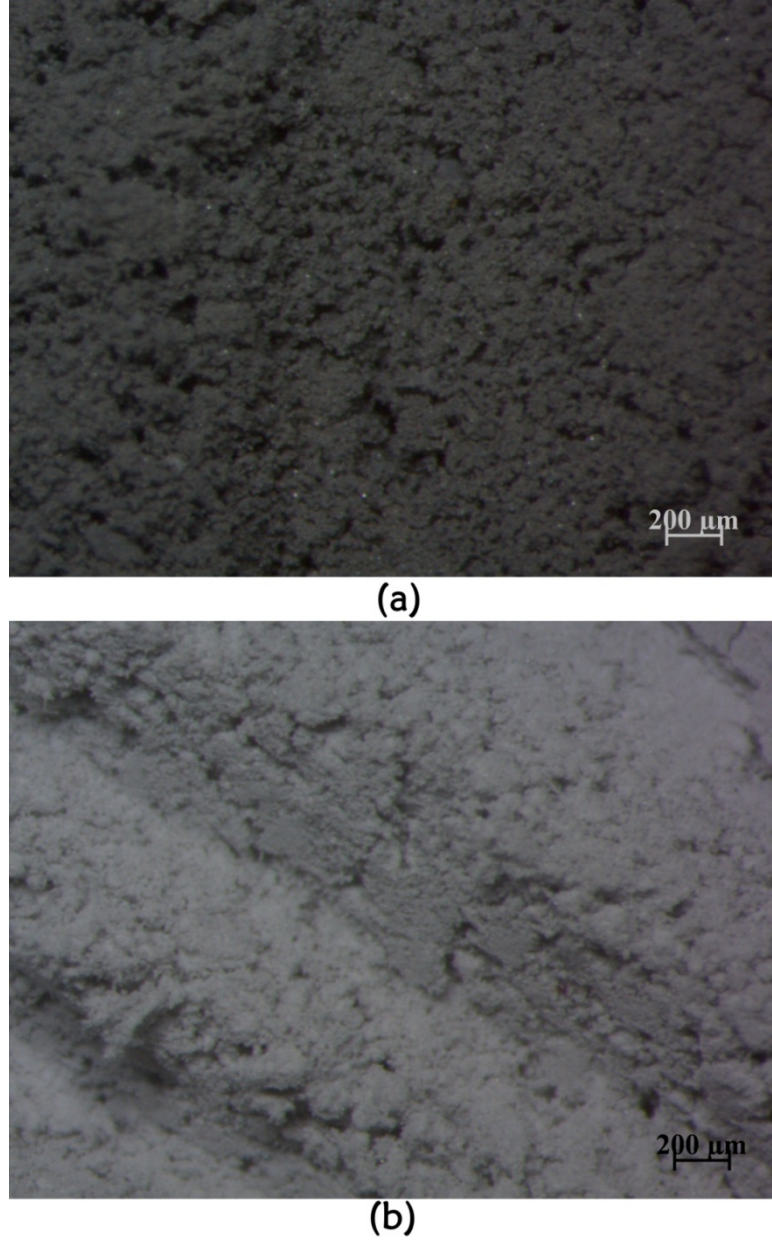
Şekil 4.19 : Sekonder anot çamurunun kral suyu liçi sırasında deney düzeneği.

Çözelti rengi sarı renk aldıktan sonra işlem sonlandırılmış ve çözelti membran filtreli nuçede süzöldükten sonra yıkanıp kuruluğa kadar kurulmuştur. Tersiyer anot çamuru 2,103 gramdır. Sıcak çözeltinin membrandan geçirilmesinden dolayı membranda kaçaklar olmuş ve süzöntü oda sıcaklığına soğutulup bir daha membranlı filtreli nuçede süzölmüş ve ikinci fraksiyon tersiyer anot çamuru elde edilmiştir. İkinci fraksiyon tersiyer anot çamuru 0,193 gram ve daha açık renklidir. Şekil 4.20'da tersiyer anot çamurlarının genel görünümlerine yer verilmiştir.



Şekil 4.20 : Sekonder anot çamurunun kral suyu liçi sonrası ilk filtre keki (soldaki) ve ikinci filtre kekinin (sağdaki) genel görüntüsü.

Şekil 4.21.a'da birinci fraksiyonun ve Şekil 4.21.b'de ikinci fraksiyonun 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafına yer verilmiştir.



Şekil 4.21 : Tersiyer anot çamurunun (a) birinci fraksiyonun ve (b) ikinci fraksiyonun 40x büyütmedeki stereo mikroskop fotoğrafları.

Kral suyu liçi sonrası oluşan tersiyer anot çamurlarının faz tayinleri için XRD analizleri yapılmıştır.

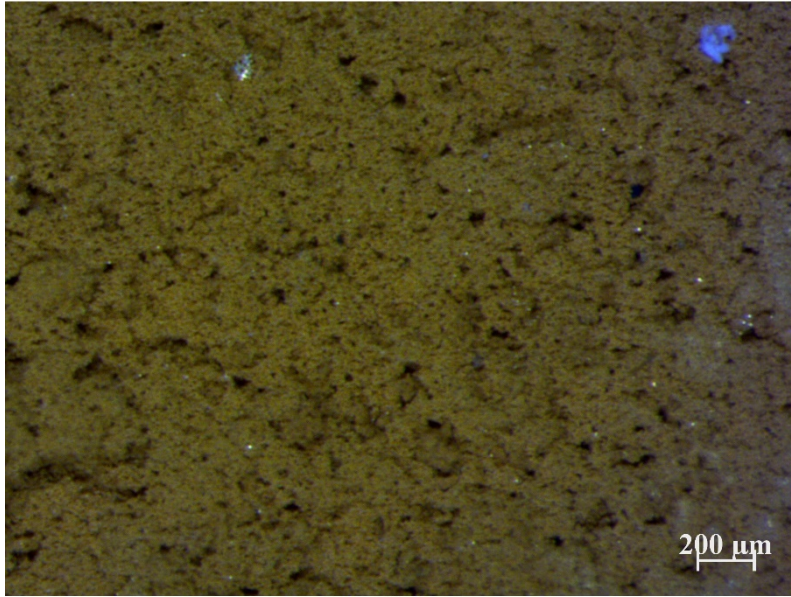
Kral suyu liçi sonrası süzüntü daha sonra kaynatılarak içeriğindeki nitrik asit parçalanmış ve su ilavesi ile seyreltilmiştir. Daha sonra Denklem 4.2 ve 4.3'e göre aurik asit (AuCl_3) çözeltisi sodyum metabisülfid ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) eklentisi ile altın çöktürülmüştür. Çöken altın membran filtreli nuçede süzülüp, yıkanıp, kurutulmuştur (Şekil 4.22). Çıkan tozlar XRD'de karakterize edilmiştir. Şekil 4.23.a'da çöken altının genel görüntüsü ve Şekil 4.23.b'de 40x büyütmede stereo mikroskop fotoğrafına yer verilmiştir. Çöken altın 111,869 gramdır.



Şekil 4.22 : Kral suyu liçi sonrası sodyum metabisülfid ile çöktürülen altının membranlı vakumlu nücede süzölme deney düzeneği.



(a)



(b)

Şekil 4.23 : Kral suyu liçi sonrası sodyum metabisülfid ile çöken altın kekinin (a) genel görüntüsü ve (b) 40x stereo mikroskop fotoğrafı.

Sodyum metabisülfid ile altın çöktürüldükten sonra 6370 ml derişik çözelti elde edilmiştir. Bu süzüntünün 500 ml'si balon jojeye stoklanıp platin ve rodyum analizi için AAS analizine verilmiştir. Yapılan analiz sonucu çözelti içinde platin bulunmamakta ve rodyum eser miktarda olduğu saptanmıştır. Bu yüzden ileri işlemlere devam edilmemiştir.

5. DENEYSEL SONUÇLAR

5.1 1. Moebius Elektrolizinin Anot Çamurunun Karakterizasyonu

5.1.1 Yaş kimyasal analizler

Yaş kimyasal analizler Perkin Elmer Aanalyst 800 marka atomik absorpsiyon spektrometresinde (AAS) yapılmıştır (Şekil 5.1).



Şekil 5.1 : Perkin Elmer Aanalyst 800 atomik absorpsiyon spektrometresi.

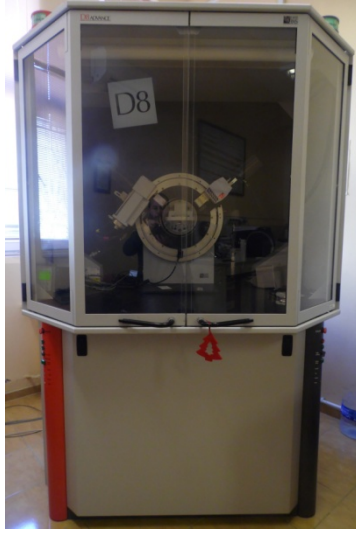
Nitratlı ilk süzüntü 1 litrelik jodede stoklanmış ve atomik absorpsiyon spektrometresi (AAS) ile gümüş ve palladyum analizi yapılmıştır. Analiz sonucu çözeltide 7928 ppm (7,928 gram) gümüş ve 9,517 ppm (0,009517 gram) palladyum bulunmuştur.

Çözeltideki toplam metal miktarı 7,9375 gramdır. Anot çamurunun % 91,908’lik kısmını gümüş oluşturmaktadır.

Kral suyu liçi sonrası çözeltiye geçmiş altın, sodyum metabisülfid ile çöktürülmüştür. Daha sonra kalan süzüntüden platini çöktürmek için amonyum klorür eklenmiş ve platin, amonyum kloroplatinat olarak çöktürülmüştür. Geri kalan süzüntü 500 ml’lik jodeye stoklanmış ve platin analizi AAS ile yapılmıştır ve çözeltideki çökmeyen platin 17 ppm olarak bulunmuştur. Çözelti 8,5 mg platin içermektedir.

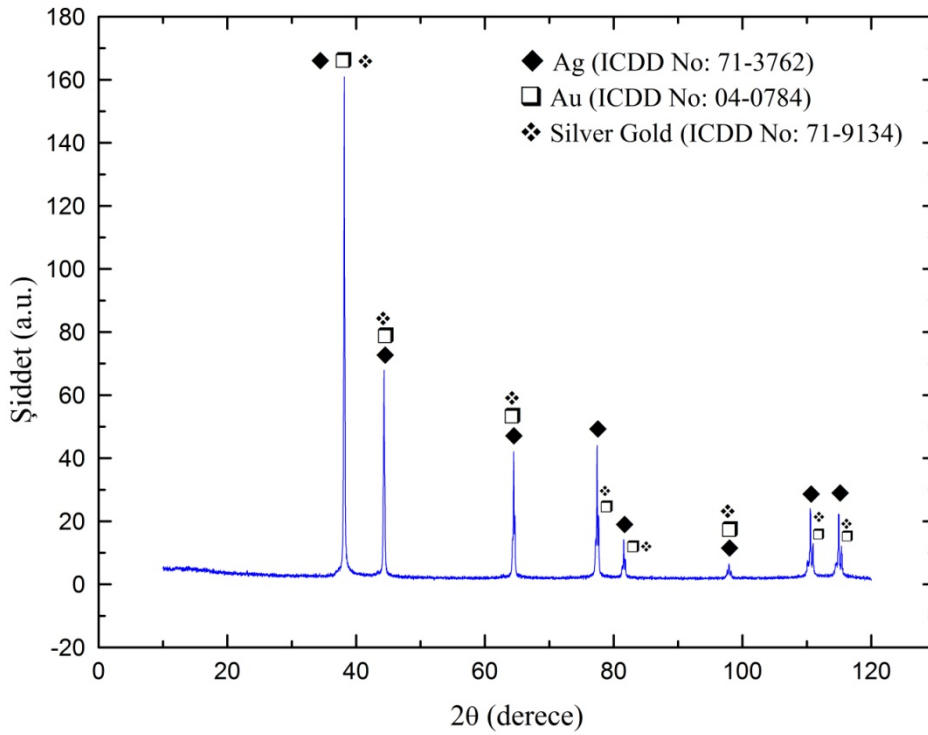
5.1.2 XRD analizleri

XRD analizleri Bruker D8 X-Işınları Difraktometresi ile yapılmıştır (Şekil 5.2).



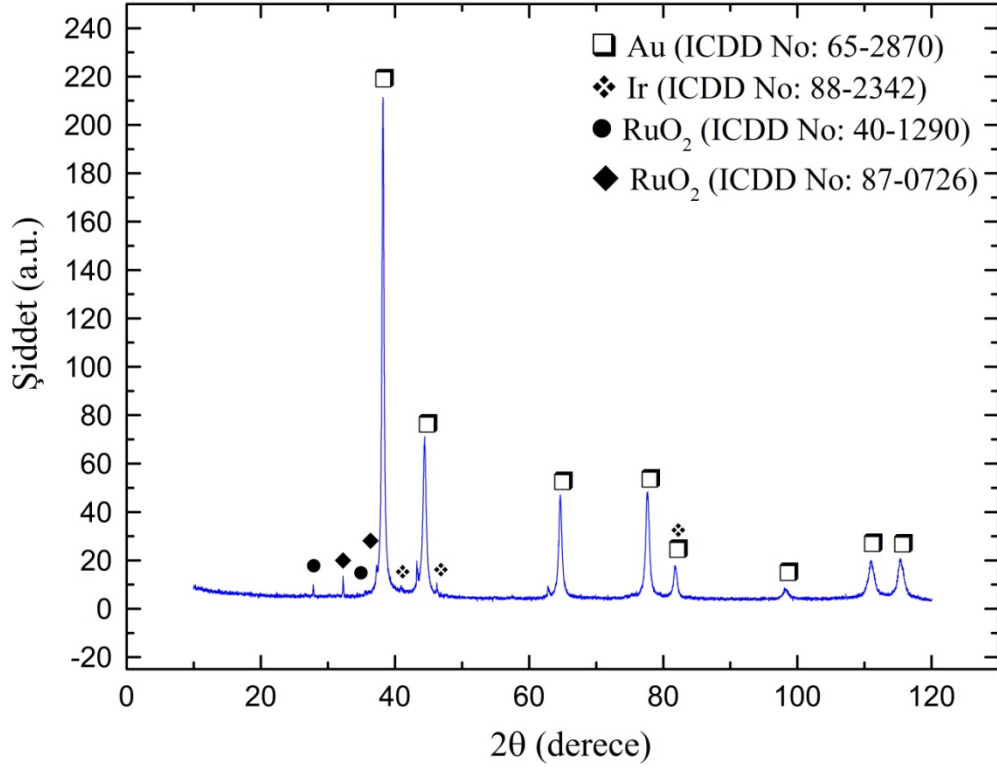
Şekil 5.2 : Bruker D8 X-Işınları difraktometresi.

Moebius Elektrolizi sonrası oluşan çamurun Şekil 5.3'deki XRD analizinde, hakim elementlerin Ag ve Au olduğu ve bir miktar gümüş-altın intermetalik bileşiği bulunduğu görülmüştür. Bu çamur içinde yer alan Pd, Ru, Rh, Ir metalleri muhtemelen % 2'nin altında bulundukları için pikleri tespit edilememiştir.



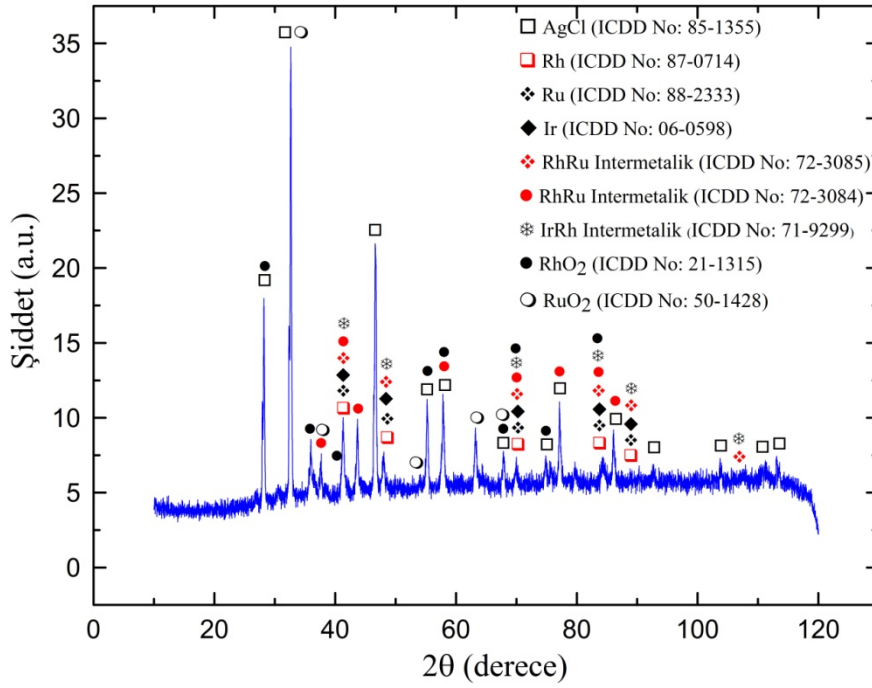
Şekil 5.3 : Primer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.

Primer anot çamurunun nitrik asit liçinden sonra elde edilen sekonder anot çamurunun XRD analizi Şekil 5.4'de verilmiştir. HNO_3 ortamında çözünen gümüş ve palladyum tümüyle çözeltiye geçmiştir. Ayrıca belli belirsiz oluşmaya başlayan piklerin araştırmasında bu piklerin Ir ve RuO_2 'un en güçlü piklerine oturduğu gözükmemektedir. Bu durumda bu elementlerin nitrik asit liçi sonrası yapıda zenginleştikleri ve % 2'nin üzerine çıktıkları söylenebilir.



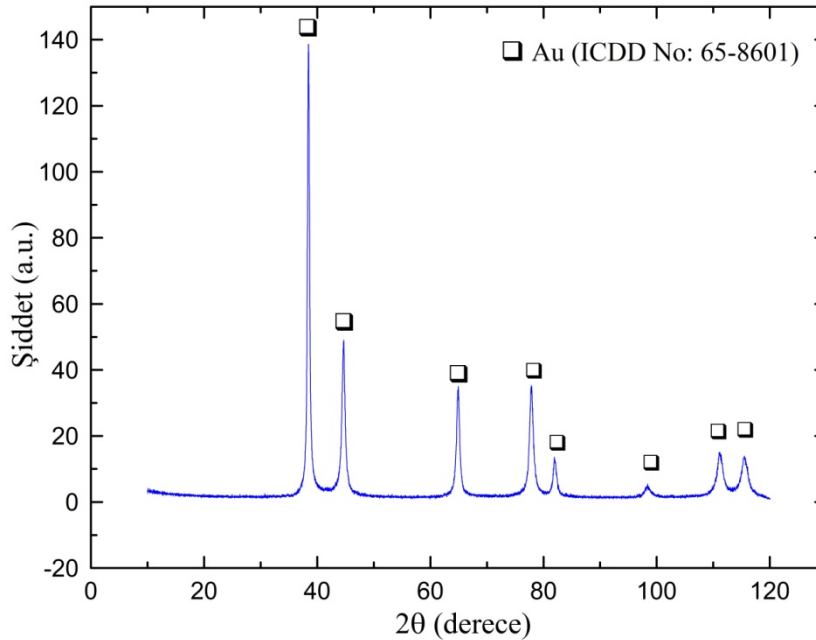
Şekil 5.4 : Sekonder anot çamurunun XRD analizi sonuçları.

Nitrik asit liçinden sonra kalan sekonder anot çamuru içindeki altın ve platini çözeltiye almak için kral suyu liçine tabi tutulmuştur. Tersiyer anot çamurunun XRD pik analizinde altın ve platin piklerine raslanmamıştır. Pik analizinde rodyum, rutenyum oksit ve rodyum-rutenyum intermetalik bileşiğinin (ICDD No:72-3085) XRD kütüphane verisi, oluşan piklere tam şekilde oturmaktadır, ama rutenyum, iridyum, rodyum oksit, rodyum-rutenyum intermetalik birleşigi (ICDD No: 72-3084) ve iridyum-rodyum intermetalik bileşiğinin pikleri oluşan pikleri, kütüphane verisini tam karşılamaktadır. Ayrıca XRD analizinde kimyasal kirlenmeden kaynaklı gümüş klorür piklerine raslanmıştır. Şekil 5.6'da kral suyu liçi sonrası oluşan tersiyer anot çamurunun XRD analizine yer verilmiştir.



Şekil 5.5 : Tersiyer anot çamurunun XRD analiz sonuçları.

Kral suyu liçinden kalan platin ve altın içeren aurik asit çözeltisine sodyum metabisülfite eklentisi ile altın telve halinde çöktürülmüştür. Şekil 5.6'da bu çökeltilerin saf altın olduğu XRD verisi ile doğrulanmıştır.



Şekil 5.6 : Sodyum metabisülfite ile aurik asit çözeltisinden çöktürülen altının XRD analizi sonuçları.

5.1.3 SEM-EDS analizleri

SEM-EDS analizleri JEOL JCM-6000 Neoscope marka taramalı elektron mikroskobundan yapılmıştır (Şekil 5.7).

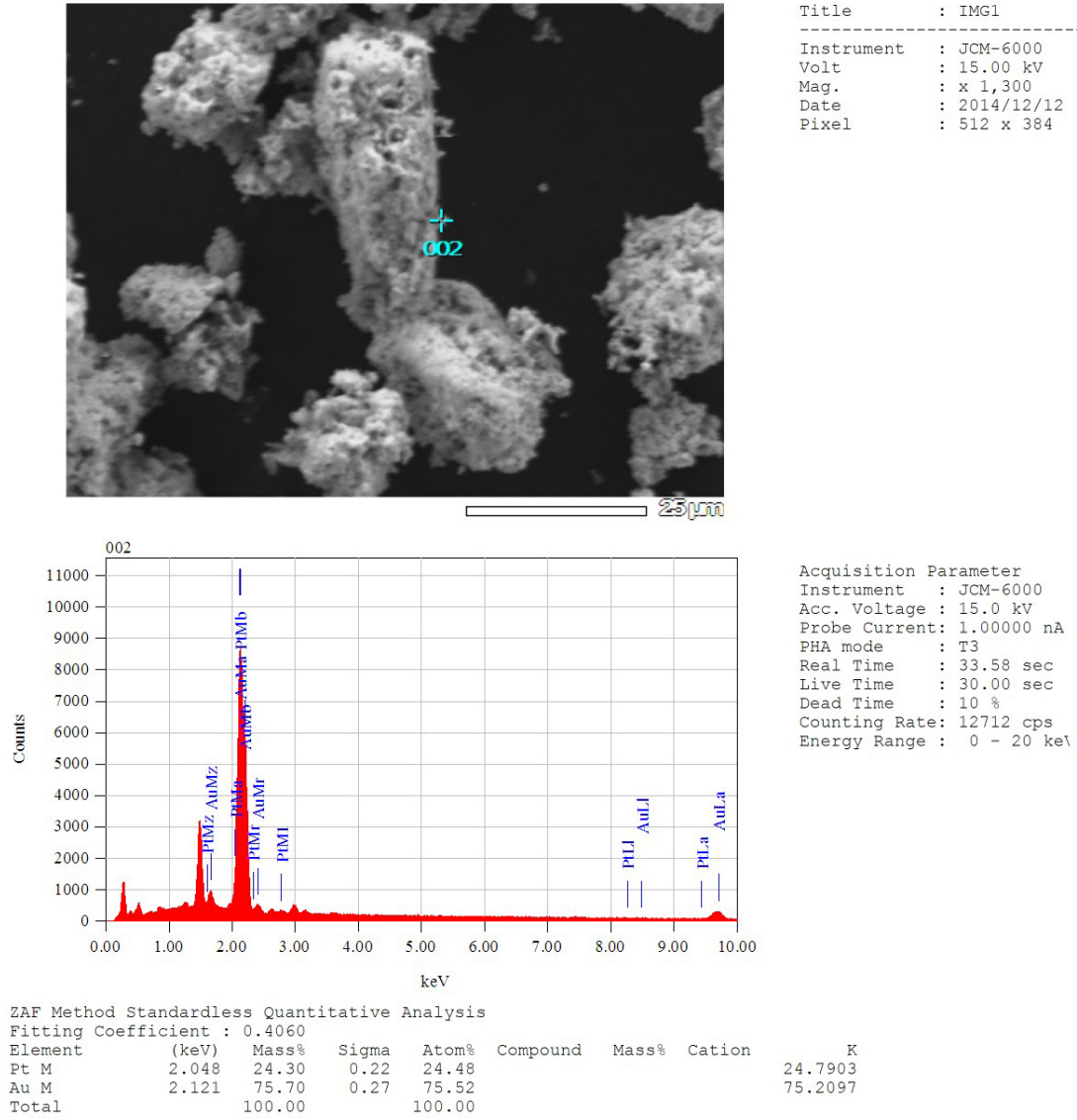


Şekil 5.7 : JEOL JCM-6000 Neoscope taramalı elektron mikroskobu.

Şekil 5.8'de nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamuruna yapılan noktasal EDS analizi sonucunda, söz konusu noktada kütlece %75,70 Au ve %24,30 Pt elementlerine rastlanmıştır. Yapıdaki Ru, Rh ve Ir elementlerini de görebilmek adına, toz numune üzerinde, daha sonraki adımda bölgesel EDS ve EDS haritalama analizleri gerçekleştirilmiştir.

Şekil 5.9'da nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamuruna yapılan bölgesel EDS analizinde, Au ve Pt elementlerinin yanısıra, kütlece % 0,37 miktarında Ru elementine de rastlanmıştır. Yapıda yoğun olarak bulunan Pt ve Au elementlerinin aksine yapıda çok daha az bulunan elementler (Rh, Ru, Ir), noktasal EDS analizinde görülmemişken, Ru elementine ait EDS verileri bölgesel EDS analizinde görülmüştür.

Şekil 5.10'da nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamuruna ait EDS haritalama görüntülerine bakıldığında, Pt, Ir ve Au elementleri yapının her yerinde bulunmakla birlikte, söz konusu elementlerin Rh ve Ru elementlerine göre yapıda daha yoğun miktarda olduğu beyaz renkteki bölgelerin fazlalığından anlaşılmaktadır. Rh ve Ru elementlerinin de yapının her yerinde bulunduğu EDS haritalama görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ancak bu iki elementin, yapıda Pt, Au ve Ir elementleri kadar yoğun olmadığı görülmüştür.



Şekil 5.8 : Nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamurunun SEM-EDS analiz sonuçları.

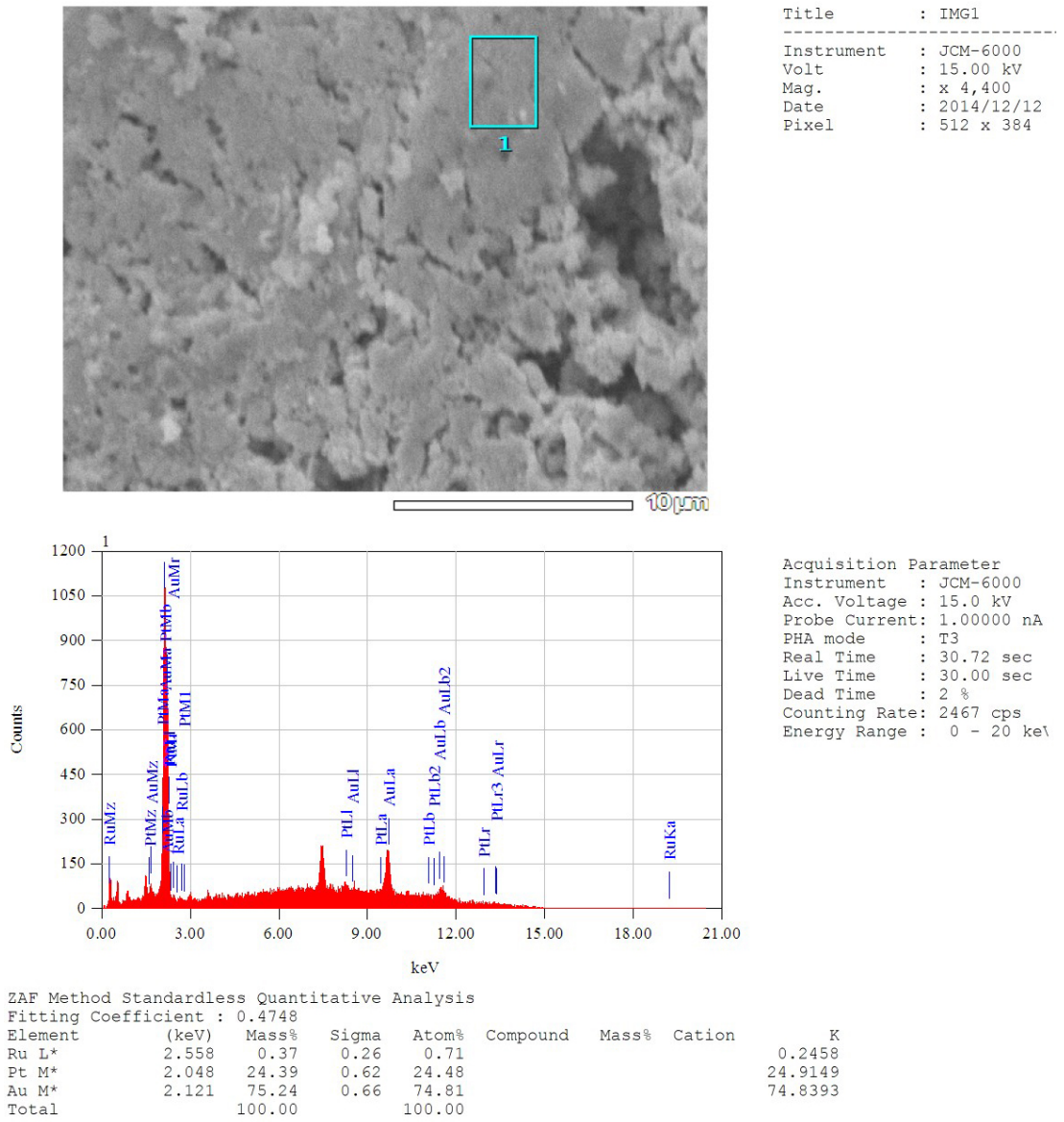
5.2 2. Moebius Elektrolizinin Anot Çamurunun Karakterizasyonu

5.2.1 Yaş kimyasal analizler

Nitrik asit liçi sonrası nitratlı süzöntü 1 litrelik jodede stoklanmış ve AAS ile gümüş ve palladyum analizi yapılmıştır. Analiz sonucu çözeltide 36600 ppm (36,6 gram) gümüş ve 5,196 ppm (0,005196 gram) palladyum bulunmuştur. Çözeltide toplam metal miktarı 36,605196 gramdır. Anot çamurunun % 23,92'lik kısmını gümüş oluşturmaktadır.

Sekonder anot çamurunun kral suyu liçinden çözeltideki altın sodyum metabisülfid ile çöktürülmüş ve kalan çözeltiden 250 ml stoklanıp AAS'de platin ve rodyum

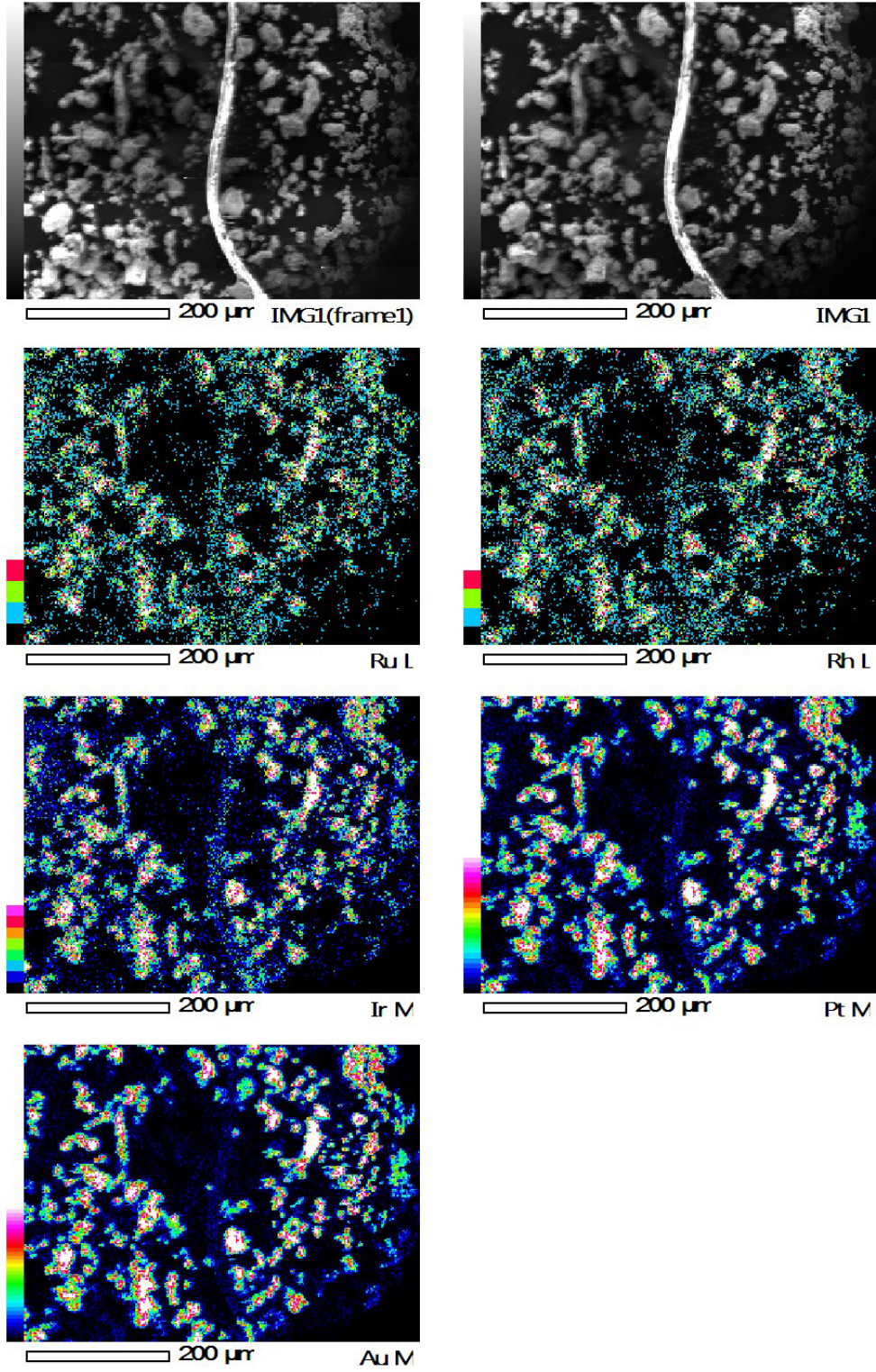
bakılmıştır. Analiz sonucu çözeltide platin bulunamamış ve rodyum limit altı çıkmıştır.



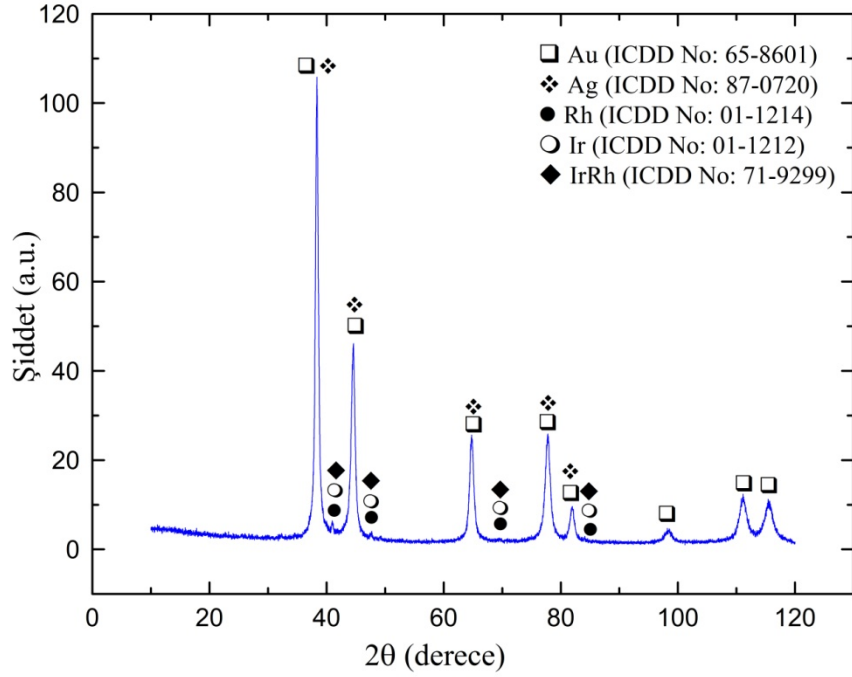
Şekil 5.9 : Nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamurunun SEM-EDS analizisunuçları.

5.2.2 XRD analizleri

İkinci Moebius Elektrolizi sonrası oluşan primer anot çamurun Şekil 5.11'deki XRD analizinde, hakim elementlerin Ag ve Au olduğu görülmüştür. Çamur içinde bulunan Rh, Ir ve bu iki metalin intermetalik bileşiğine ait pikler zayıf da olsa gözükmemektedir. Çamur içinde yer alan muhtemel Pt, Pd ve Ru metalleri kütle içinde % 2'nin altında bulundukları için pikleri tespit edilememiştir.

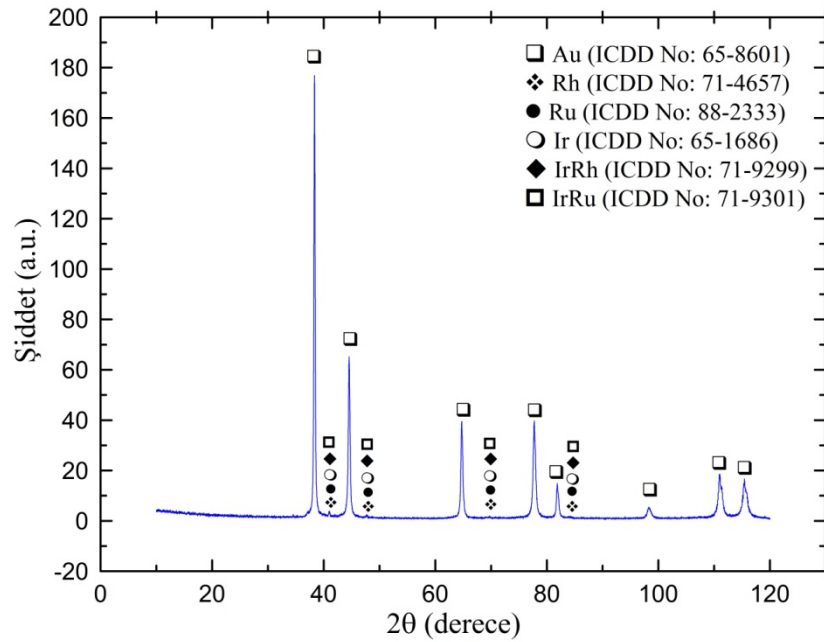


Şekil 5.10 : Nitrik asit liçi görmüş sekonder anot çamurunun SEM-EDS haritalama analizi sonuçları.



Şekil 5.11 : Primer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.

Nitrik asit liği sonrası sekonder çamurun XRD analizine Şekil 5.12'de yer verilmiştir. Altın yapıda ana fazdır ve liğ sonrası gümüş ve palladyum yapıdan ayrılınca pik şiddetleri artmıştır. Primer anot çamurda olduğu gibi rutenyum, rodyum, iridyum ve iridyum-rutenyum ve iridyum-rodyumun ikili intermetalik bileşiklerine ait piklerin olduğu yerde zayıf pik oluşumları gözükmemektedir.

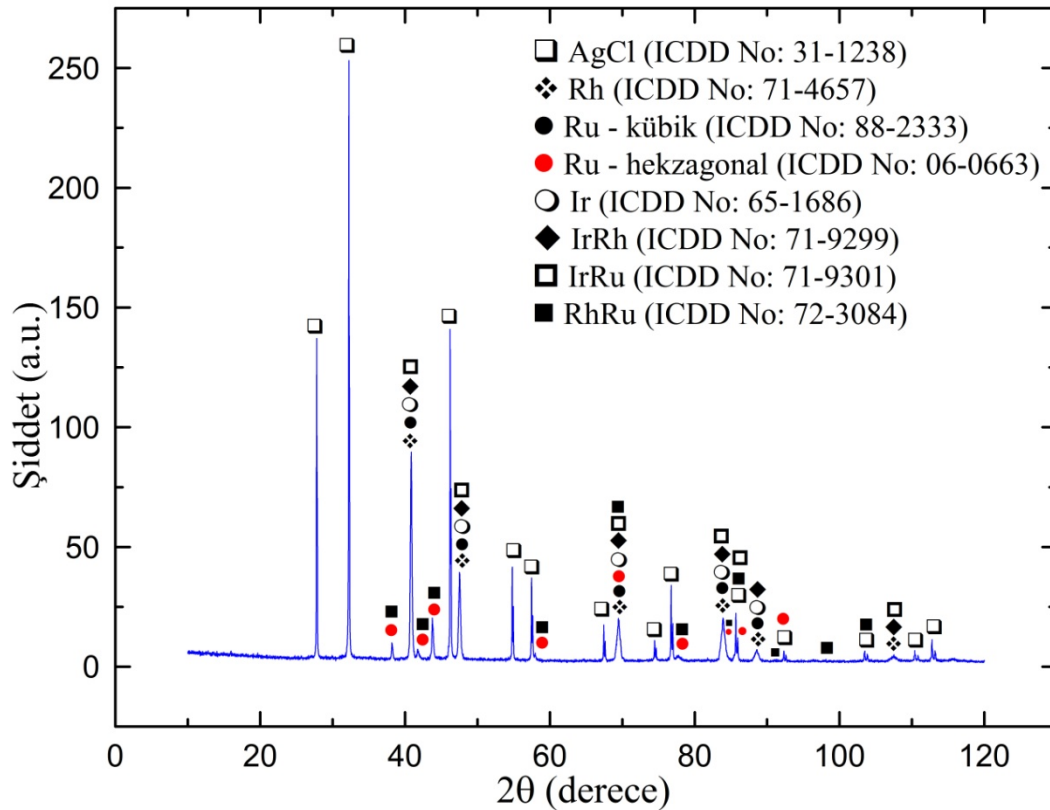


Şekil 5.12 : Sekonder anot çamurunun XRD analizi sonuçları.

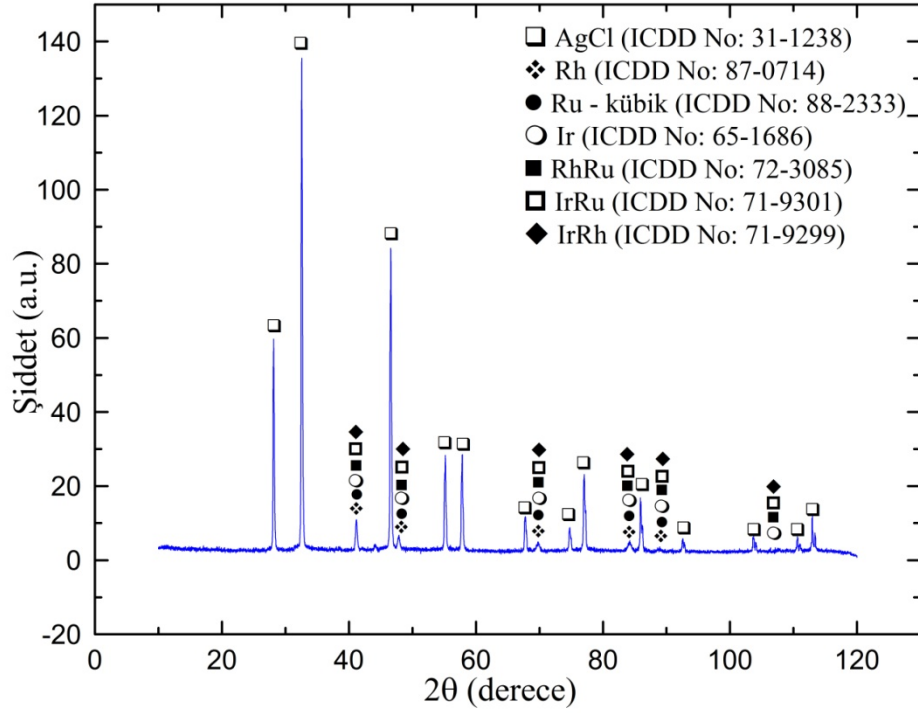
Nitrik asit liçinden sonra kalan sekonder anot çamuru, içindeki altın ve platini çözeltiye almak için kral suyu liçine tabi tutulmuştur. Süzme işlemi iki kere uygulanmıştır. Şekil 5.13'de verilen birinci fraksiyon tersiyer anot çamurunun XRD pik analizinde altın ve platin piklerine rastlanmamıştır. Pik analizinde rutenyum, rodyum, iridyum ve bu metallerin ikili intermetalik bileşiklerine ait pikler patern üzerinde tam oturmuştur.

Şekil 5.14'de verilen ikinci fraksiyon tersiyer anot çamurunun XRD analizinde altın ve platin piklerine rastlanmamıştır. Pik analizinde rutenyum, rodyum ve rutenyum-rodyum intermetalik bileşiğinin pikleri paterne tam otururken, iridyum, iridyum-rutenyum ve iridyum-rodyum intermetalik bileşiklerinin pikleri paterne tam oturmamıştır. Bunun nedeni olarak sıcak çözelti filtre yapılırken daha küçük tane yapılı oluşmuş olan rodyum, rutenyum ve rutenyum-rodyum intermetalik bileşiğinin filtreden kaçtığını söyleyebiliriz.

Ayrıca her iki fraksiyon filtre kekinde gümüş klorür piklerine rastlanmıştır.

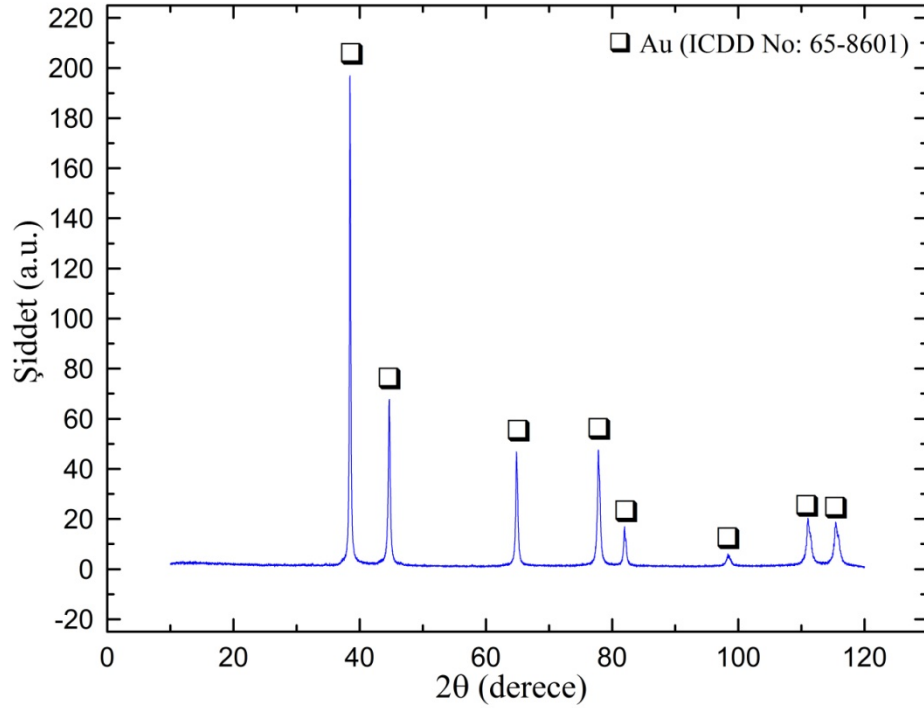


Şekil 5.13 : Birinci fraksiyon tersiyer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.



Şekil 5.14 : İkinci fraksiyon tersiyer anot çamurunun XRD analizi sonuçları.

Kral suyu liçinden kalan platin ve altın içeren aurik asit çözeltisine sodyum metabisülfite eklentisi ile altın telvesi halinde çöktürülmüştür. Şekil 5.15’de bu çökeltinin saf altın olduğu XRD analizi ile doğrulanmıştır.



Şekil 5.15 : Sodyum metabisülfite ile aurik asit çözeltisinden çöktürülen altının XRD analizi sonuçları.

6. SONUÇLAR

- Moebius Elektrolizi başarıyla gerçekleştirilmiştir ve altın prosesinde döngüde olan gümüş % 99,999 safiyetine getirilip, çalışmanın öncelikli amacı olan platin grubu metaller ve altın, altın üretimindeki gümüş döngüsünden kurtarılıp kaçakların önlenebilirliği gösterilmiştir.
- Anot çamurundan başarılı bir şekilde % 99,999 safiyette altın geri kazanılmıştır.
- Anot çamurundan platin, amonyum heksakloroplatinat olarak çöktürülmüştür.
- Anot çamurunun içeriğinde bulunan palladyum, palladyum(II) nitrat olarak çözeltiye alınmıştır. Rodyum, rutenyum, iridyum, rutenyum oksit, rodyum oksit ve bu metallerin ikili intermetalik bileşikleri kral suyu liçi sonrası karma toz olarak sistemden ayrılmıştır.
- Üretilen altın, primer, sekonder ve tersiyer anot çamurları XRD ile karakterize edilmiştir. Nitrik asit liçi sonrası süzüntü ve altın çöktürüldükten sonra elde edilen süzüntü AAS ile karakterize edilmiştir.
- Üretilen gümüş, altın, sekonder ve tersiyer anot çamurlarındaki kimyasal kirlenmeleri önlemek için reaksiyon kapları ve filtreli nüçeler her işlem için ayrı tutulmalıdır. Bu şekilde saf metale gidişte sistem kitlenmelerinin önüne geçilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] **Habashi, F.**, 1997. Handbook of Extractive Metallurgy, Vol. 3, p. 1183-1326, WIHEY-VCH, Germany.
- [2] **Kirk, R.E., Othmer, D.F.**, 2004. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, Fifth Edition, Vol. 22, pp. 636-667, Wiley-Interscience, USA.
- [3] **Ertürk, S.**, 2004. Dore Metal Alaşımlarındaki Altın Oranının Anodik Çözünme Koşullarına ve Altın Tozunun Kimyasal Safiyetine Etkisi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [4] **Çetinkaya, Ö.**, 2003. Nitratlı Çözeltilerden Gümüş Geri Kazanımında Semantasyon Koşullarının Belirlenmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, Türkiye.
- [5] **Url-1** <<http://www.chem.qmul.ac.uk/iupac/AtWt/>>, alındığı tarih: 25.04.2014.
- [6] **Yannopoulos, J. C.**, 1991. The Extractive Metallurgy of Gold, Van Nostrand Reinhold, New York, USA.
- [7] **Kirk, R.E., Othmer, D.F.**, 2004. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, Fifth Edition, Vol. 12, p. 682-713, Wiley-Interscience, USA.
- [8] **Kirk, R.E., Othmer, D.F.**, 2004. Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, Fifth Edition, Vol. 19, p. 596-634, Wiley-Interscience, USA.
- [9] **Baker, J., Kershaw C.**, 1908. Electro-Metallurgy, p. 50-55, D. Van Nostrand Company, New York, USA.
- [10] **Denis, W.H.**, 2010. Metallurgy 1863-1963, p. 266-296, Aldine Transaction, USA, UK.
- [11] **Ammen, C.W.**, 1997. Recovery and Refining of Precious Metals, Second Edition, Springer-Science+Business Media, B.V.
- [12] **Url-2** <<http://www.periodictable.com/>>, alındığı tarih: 10.11.2014.
- [13] **Url-3** <<http://www.pgmdatabase.com/>>, alındığı tarih: 10.11.2014.
- [14] **Griffith, W.P.**, 1967. The Chemistry of The Rarer Platinum Metals (Os, Ru, Ir and Rh), Interscience Publishers, London, UK.
- [15] **Benard, F.**, 1938. Recovery of Gold from Balbach-Thum Slimes at Copper Cliff, Ontario, New York Meeting, February, 1938.
- [16] **Pawlek, F.**, 1983. Metallhüttenkunde, p. 641-643, Walter de Gruyter, Berlin – New York.

[17] **Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie**, 1982. Band 21, p. 336-337,
Verlag Chemie Weinheim.

ÖZGEÇMİŞ



Ad Soyad: Taylan Alp MÜHÜR
Doğum Yeri ve Tarihi: İstanbul / 1984
E-Posta: taylanalpmuhur@yahoo.com
Lisans: 2008, İstanbul Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi,
Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü

Yayın Listesi:

- Bolluk M., Duman İ., Agaoğulları D., Balcı Ö., Mühür T.A., 2014. System Design for Production of ZrB_2 Powder from $ZrCl_4$ - BCl_3 - H_2 Gas Mixtures by Hot-Surface CVD, *The 18th International Symposium on Boron, Borides and Related Materials (ISBB 2014)*, August 31-September 5 2014, Hawaii, USA.