

Recovery of Palladium from Spent Plating Solutions Using Zinc Powder

*¹Furgan Demirkıran , ¹Mustafa Akçıl

¹Sakarya University of Applied Sciences, Faculty of Technology, Met. and Mat. Eng., Sakarya,
Turkey.

Corresponding author e-mail*: <mailto:mfd@mc365.com.tr>

Submission Date: 26.05.2021

Acceptation Date: 23.09.2021

Abstract- The palladium plating solution is used to decorate various jewelry products such as rings, earrings, bracelets, and necklaces. The solution with 2g/L palladium is sold as a commercial product. These baths are usually amine-based baths. This study aims to recover and purify the palladium metal from the waste palladium plating solution by selecting suitable parameters with high efficiency in an environmentally friendly, cheap, simple, and industrial application. Pure zinc powder was used as the cementator for the recovery of metallic palladium from palladium plating solutions in the form of an amine-palladium complex. In the case hardening experiments, the amount of cementator, reaction time, and temperature were examined as test parameters. Palladium analyzes were performed with ICP-OES; in addition, XRF and SEM analyses were also performed to characterize the palladium produced due to the cementation experiments. As a result of the experiments, palladium metal was obtained from plating solutions containing palladium with high purity by cementation. The product obtained can be turned into a palladium plating solution again by refining. Although there exists various information in the literature about the recovery of zinc and palladium used in the cementation process, the information on the cementation conditions is minimal. Within the framework of this study, it is aimed to contribute to the literature by illuminating the missing points about palladium chemistry. The palladium plating solution is used to decorate various jewelry products such as rings, earrings, bracelets, and necklaces. The solution with 2g/L palladium is sold as a commercial product. These baths are usually amine-based baths. This study aims to recover and purify the palladium metal from the waste palladium plating solution by selecting suitable parameters with high efficiency in an environmentally friendly, cheap, simple, and industrial application. Pure zinc powder was used as the cementator for the recovery of metallic palladium from palladium plating solutions in the form of an amine-palladium complex. In the case hardening experiments, the amount of cementator, reaction time, and temperature were examined as test parameters. Palladium analyzes were performed with ICP-OES; in addition, XRF and SEM analyses were also performed to characterize the palladium produced due to the cementation experiments. As a result of the experiments, palladium metal was obtained from plating solutions containing palladium with high purity by cementation. The product obtained can be turned into a palladium plating solution again by refining. Although there exists various information in the literature about the recovery of zinc and palladium used in the cementation process, the information on the cementation conditions is minimal. Within the framework of this study, it is aimed to contribute to the literature by illuminating the missing points about palladium chemistry.

Keywords: Cementation, Palladium plating solution, XRF, ICP-OES

Atık Paladyum Kaplama Çözeltilerinden Paladyum Geri Kazanımı

Öz- Paladyum kaplama çözeltisi yüzük, küpe, bileklik ve kolye gibi çeşitli takı ürünlerinin dekoratif amaçlarla kaplanmasında kullanılmaktadır. Ticari bir ürün olarak satılan bu çözelti; içerisinde 2g/L paladyum olacak şekilde kullanılmaktadır. Bu banyolar, genellikle amin bazlı banyolardır. Gerçekleştirilen bu çalışmada; atık paladyum kaplama çözeltisinden paladyum metalinin yüksek verimlerle uygun parametreler seçilerek, çevre dostu, ucuz, basit ve endüstriyel uygulamalarda yer alabilecek şekilde geri kazanılması ve saflaştırılması amaçlanmaktadır. Amin-paladyum kompleksi halinde bulunan paladyum kaplama çözeltilerinden metalik paladyum geri kazanımı için sementatör olarak saf çinko tozu kullanılmıştır. Sementasyon deneylerinde, sementatör miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklık deney parametreleri olarak incelenmiştir. Paladyum analizleri ICP-OES ile yapılmış olup aynı zamanda sementasyon deneyleri sonucunda üretilen paladyumu karakterize etmek için XRF ve SEM analizleri de yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda paladyum ihtiva eden kaplama çözeltilerinden paladyum metali sementasyon yoluyla yüksek saflıkta elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün rafinasyon işlemi yapılarak tekrar paladyum kaplama çözeltisi haline getirilebilir. Sementasyon işleminde kullanılan çinko ile paladyum geri kazanımı hakkında literatürde çeşitli bilgiler bulunmasına rağmen sementasyon şartları hakkındaki bilgi son derece sınırlıdır. Gerçekleştirilen bu çalışma çerçevesinde paladyum kimyası hakkında eksik hususları aydınlatmak suretiyle literatüre katkı sağlanması hedeflenmektedir.

Anahtar kelimeler: Sementasyon, Paladyum kaplama çözeltisi, XRF, ICP-OES

1. Giriş

Gelişen teknoloji ve metalurjik proseslerle birlikte platin grubu metallerin kullanım alanları gün geçtikçe artmaktadır. Kullanım ömrünü tamamlayarak atık sınıfına giren ve platin grubu metalleri içeren malzemelerin geri dönüşümü, değerli metallerin diğer metallerde bulunmayan kendilerine özgü üstün özelliklerinden, doğada az bulunurluklarından ve bunların sonucu olarak da yüksek fiyatlarından dolayı büyük önem teşkil etmektedir. Platin grubu metallerinin geri kazanımını gerçekleştiren işletme sayısının dünyada çok az olmasının yanı sıra, bu konuyla ilgili akademik çalışma da oldukça sınırlıdır.

Platin grubu metallerinden olan paladyum atom numarası 46 olan, yumuşak ve sünek bir metaldir. En sık rastlanan valans değerlikleri 0, +1, +2 ve +4'tür. Normal sıcaklıklarda oksidasyon direnci yüksek olan paladyum, özellikle hidrojenleşme ve oksidasyon reaksiyonlarında çok yüksek katalitik aktiviteye sahiptir. Bu bağlamda paladyumu ilginç kılan özelliklerden birisi de katalizör endüstrisinde kullanılmasını mümkün kılan, oda sıcaklığında hidrojeni kendi hacminin 900 kat fazlasına kadar soğurma yeteneğidir [1-3].

Paladyumun en yaygın kullanıldığı sektör otomobil katalizörleridir. Otomobil katalizörlerinde dünyadaki paladyum talebi 1993 yılında 23,5 tonken 2007 yılında 126 tona ulaşmıştır [4]. Elektronik endüstrisinde yaygınca kullanılan paladyum; diyot, transistör, mikroçip, karma devreler, yarıiletken bellekler gibi hemen hemen bütün elektronik parçalarda kullanılmaktadır. Tek tek bakıldığında miktarı her birinde çok az olsa da toplamda önemli bir miktar paladyumun elektronik sektöründe kendine yer bulduğu görülmektedir. Tüm bunların dışında bu çalışmanın da konusunu oluşturan dekoratif ve endüstriyel kaplama solüsyonlarında da paladyum kullanılmaktadır. Bu açıdan bakıldığında paladyum kuyum sektöründe de yoğun olarak kullanılmaktadır.

Paladyum geri kazanım yöntemlerine bakıldığında çözeltilerden metalik paladyum çöktürmeye yönelik redüktanlar [5] ve saflaştırma ve zenginleştirme amaçlı solvent ekstraksiyon prosesleri [6,7] kullanıldığı görülmüştür. Ancak bu prosesler şimdilik laboratuvar/pilot ölçekte denenmekte olup endüstriyel uygulamalar henüz geliştirmeye açık bir konu olarak karşımıza çıkmaktadır, bu tür endüstriyel çalışmalar varsa da günümüzde ticari sır olarak saklı tutulmaktadır.

Platin grubu metalleri içinde en pahalı metallere biri olan paladyumun ülkemizde atık banyolarından geri kazanımının çok az olma nedeni teknolojik yetersizlikler ve paladyum kimyası alanındaki bilgi eksikliğidir. Paladyum geri kazanımı ülkemizde ve dünyada çok az sayıda firma tarafından yapılabilmektedir. Paladyum üretimi, işlenmesi ve atıklarının geri dönüşümü çok zor ve karmaşık olması ve paladyumun en pahalı metaller arasında olmasından dolayı yapılan çalışmalar firmalar tarafından gizli tutulmaktadır [8,9].

Bu çalışma kapsamında, atık kaplama çözeltilerinden paladyum geri kazanımına yönelik çalışmalar ve tatbik edilen deney serileri, metallerin sementasyon yoluyla geri kazanımı esasına dayanmaktadır. Yapılan çalışmada sementatör olarak ince taneli çinko kullanılmıştır. Sementasyon işlemi için incelenen parametreler sementatör miktarı, çözelti sıcaklığı, karıştırma zamanı ve karıştırma hızıdır. Deneyler sonucunda bu değişkenler arasından optimum şartlara sahip değişkenler belirlenmiştir.

2. Malzeme ve Yöntem

Deneyel çalışmalarda, tetraamin paladyum klorür $[Pd(NH_3)_4][Cl_2]$ içerikli atık paladyum kaplama çözeltisi Kuyumcukent'te bulunan Say Ramat Ltd. Şti. firmasından temin edilmiştir. Temin edilen atık kaplama çözeltisi homojen olarak karıştırılıp 10 litrelik bidonlarda saklanmıştır. Deneylerde kullanılan atık kaplama çözeltisinin kimyasal kompozisyonu Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Atık paladyum kaplama çözeltisinin bileşimi

Elementler	Konsantrasyon (ppm)	Elementler	Konsantrasyon (ppm)
Pd	735,6	Co	0,141
Fe	10,21	Ni	0,368
Na	3,44	Cu	0,078
Mg	2,552	Cr	0,455
Al	0,62	Mn	0,027
K	0,184	Zn	1,023
Si	N/D*	Pb	N/D*
Ca	0,14	Ce	N/D*
Ti	2,577	Pt	N/D*
V	0,089	Rh	N/D*

*Tayin edilemedi

Paladyum geri kazanımında sementatör olarak mikronize çinko tozu ($<45\mu m$, Merck, Almanya) kullanılmıştır. Deney serilerinde sementatör olarak kullanılan çinkonun tartımı Mettler Toledo marka XB 220A SCS model terazide, sementasyon deneyleri ise Mikrotest MCS 30 marka sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Deney sonuçlarını sağlıklı bir şekilde değerlendirebilmek ve olası deney hatalarının önüne geçmek amacıyla her bir deney şahitli (aynı numunedan hazırlanıp deney sonuçlarında bağıl farkın %5'in altında olması halinde ortalamalarının alınması) bir şekilde plastik falkon tüp (metal-free, Perkin Elmer, ABD) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bağıl farkın %5'in üzerinde olması durumunda ilgili deney tekrarlanmıştır. Belirlenen deney parametrelerine uygun olarak hazırlanan numuneler çalkalamalı su banyosuna falkon tüp içerisinde yerleştirilip sementasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Çalkalamalı banyo işleminden sonra katı-sıvı ayrımı yapılan numunelere pH ölçümü (WTW pH 3110, Almanya) ve paladyum iyon konsantrasyonu ölçümü Perkin Elmer Avio 200 İndüktif Eşleşmiş Plazma- Optik Emisyon Spektrometresi ile yapılmıştır.

Çöktürülen paladyumun yüzde (%) cinsinden ifadesi aşağıda verilen matematiksel eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Geri Kazanım} = ((C_i - C_f) / C_i) * 100 \quad (1)$$

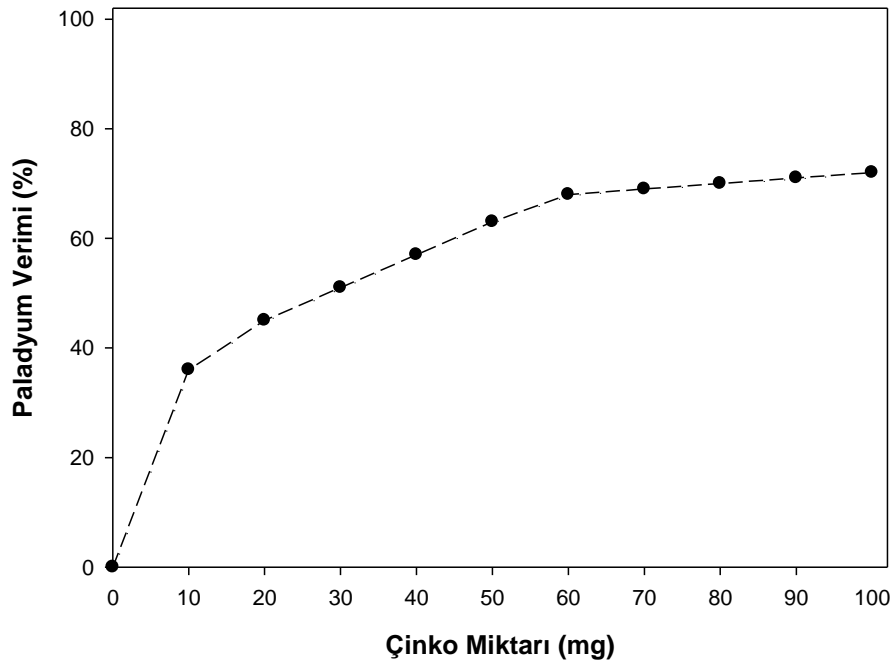
Burada C_i başlangıç paladyum konsantrasyonu (735,6 ppm), C_f ise deney sonrası çözeltide kalan paladyumu ifade etmektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

Malzeme ve yöntem bölümünde belirtilen prosedür, tüm deney serilerinde farklı sıcaklık, süre ve değişen sementatör (çinko) miktarlarında tekrarlı olarak sementasyon serileri uygulanmış ve bu değerlerin ortalamaları alınarak ilgili tablolar ve grafikler oluşturulmuştur.

3.1 Çinko (sementatör) miktarının etkisi

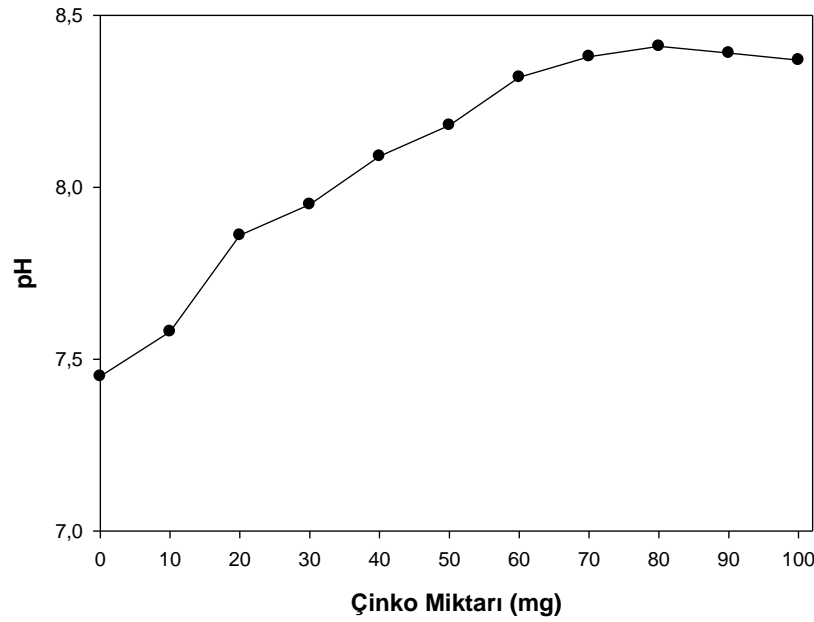
Bu deney serisinde; Pd (II) iyonlarının klorlu ortamda oda sıcaklığında (25°C) çeşitli miktarlardaki çinko tozu sementatörü ile (10-100 mg) indirgeme gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında elde edilen deney sonuçları Şekil-1'de verilmiştir.



Şekil 1. Çinko (Zn) miktarının paladyum redükleme yüzdesine etkisi (10 mL, 25°C, 200 devir/dak., 60 dak.)

60 dakika boyunca farklı miktarlarda sementatör kullanılarak yapılan sementasyon işlemi sonucunda çinko miktarının artırılması ile sementasyon veriminin arttığı görülmüştür. Çözeltide bulunan kompleks paladyum iyonlarının daha fazla miktarda çinko ile teması reaksiyonu kinetik olarak hızlandırmaktadır. İdeal şartlarda stokiyometrik miktarda eklenecek sementatörün (Zn) çözeltideki tüm Pd iyonlarını çöktürmesi beklenmektedir fakat çöktürme süresinin kinetik faktörlere bağlı olması ve sementatörün (Zn) bir kısmı çözeltilinin bazik karakterli olmasından ve amin grubu içermesinden dolayı harcanarak yer değiştirme reaksiyonu göstererek çinko amin kompleksi oluşturarak pH'ın artmasına yol açmıştır .

Şekil-2'de artan sementatör miktarı ile pH değişimi grafiği yer almaktadır. Grafikten de görüldüğü üzere çinko miktarındaki artışla birlikte kaplama çözeltilisinin pH (7,45) değeri yükselmektedir. Ortamda bulunan paladyum-amin kompleksinin çinko ile yer değiştirmesi sonucunda pH değerinin artma eğiliminde olduğu gözükmektedir.



Şekil 2. Çinko (Zn) miktarının çözelti pH'ına etkisi (10 mL, 25°C, 200 devir/dak., 60 dak.)

Tablo-2'de sementasyon işleminde eklenen farklı miktarda çinkonun sementasyon için kullanılan, reaksiyona girmeyen ve amonyak tarafından tüketilen miktarları verilmiştir.

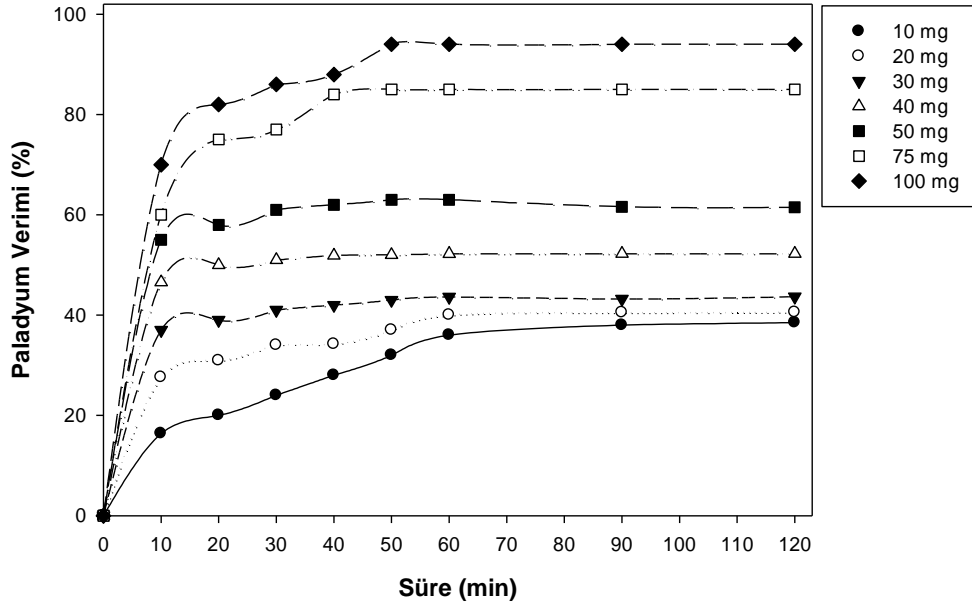
Tablo 2. Sementasyon işleminde Zn tüketimi (10 mL, 25°C, 200 devir/dak., 60 dak.)

Çinko Miktarı (mg)	Used for Pd Cementation (mg)	Consumed by Ammonia (mg)	Unreacted Zinc (mg)	Final pH
10	1,62	5,01	3,37	7.58
20	2,62	5,05	12,33	7.86
30	3,52	5,36	21,12	7.95
40	3,97	6,03	30	8.09
50	4,42	6,30	39,28	8.18
75	4,47	6,45	64,08	8.4
100	4,50	6,61	88.89	8.37

Tablo-2'den görüleceği üzere her reaksiyonda yaklaşık 6 mg çinko 1 saatlik reaksiyon süresinde çözeltideki amonyak tarafından tüketilmektedir. Sementasyon için kullanılan çinko miktarı artırıldığında (20 mg ve fazlası) paladyum iyonları ile çinko metalinin etkileşimi arttığından dolayı paladyum çökme veriminin arttığı görülmüştür. Oda sıcaklığında sementasyon veriminin düşük olduğu ayrıca dikkat çeken başka bir detaydır. Tam çökmenin sağlandığından emin olmak için reaksiyon sıcaklığının artırılması gerekmektedir.

3.2 Reaksiyon süresinin etkisi

Bu deney serisinde; reaksiyon süresinin sementasyon verimine etkisi incelenmiştir. Pd iyonları sabit sıcaklıkta, 10 mL çözelti hacminde, 200 devir/dk da çalkalanmasını kapsayan deney grubunda, süre ve değişen çinko miktarına bağlı olarak sementasyon verimi Şekil-3'de incelenmiştir.

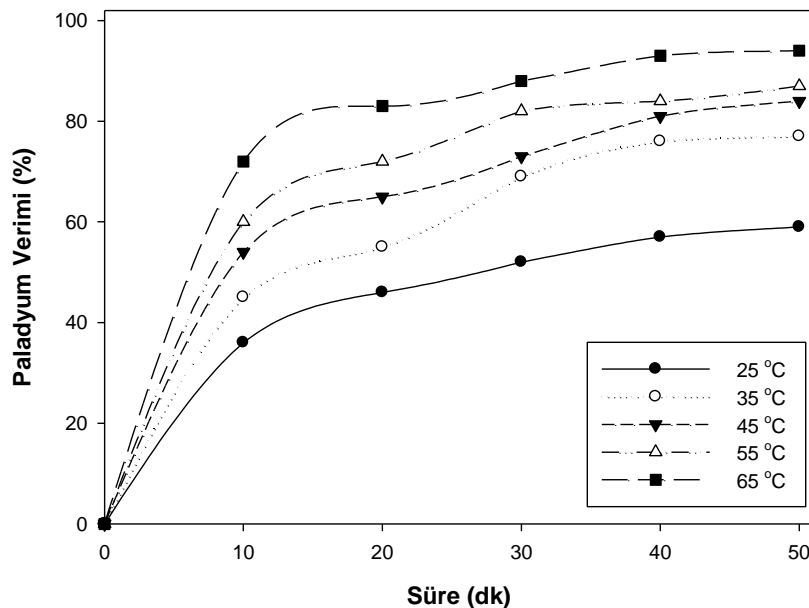


Şekil 3. Değişen süre ve çinko (Zn) miktarının sementasyon verimine etkisi (10 mL, 25°C, 200 devir/dak.)

10 mg Zn ile 10 dakikada Pd indirgeme verimi %18 civarında elde edilirken reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında Pd indirgeme verimi %35 üzerine çıkmaktadır. Şekil-3'den de görüleceği üzere indirgeyici miktarının artışı ile reaksiyon süresi arasında ters bir etki olduğu tespit edilmiştir. 100 mg Zn kullanıldığında 30 ile 60 dakika reaksiyon sürelerinde verim sadece %8 civarında değişmektedir. Sürenin az miktarda indirgeyici kullanımlarında daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Ayrıca, Zn'nin çözeltiliye ilave edilmesi ile reaksiyon hemen başlamaktadır, fakat bu reaksiyonun dengeye ulaşması biraz zaman almaktadır. Bu sürenin yaklaşık olarak eklenen indirgeyici miktarına da bağlı olarak yaklaşık 40 dakika olduğu ilgili şekilden görülmektedir.

3.2 Reaksiyon sıcaklığının etkisi

Sementasyon işleminde reaksiyon sıcaklığının Pd indirgeme verimine etkisini incelemek amacıyla 25-65°C sıcaklıkları arasında deneyler yapılmıştır. Şekil-4'e bakıldığında reaksiyon sıcaklığının artmasının Pd-Zn sementasyon verimi üzerinde pozitif etkisi olduğu görülmektedir.



Şekil 4. Değişen süre ve sıcaklığın sementasyon verimine etkisi (10 mL çözelti, 200 devir/dak.)

Termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşen (kimyasal kontrollü) reaksiyonlarda sıcaklığın pozitif etki gösterdiği gözlemlenmektedir [10-12]. Sıcaklığın olumlu etkisinin daha belirgin olduğunu gösterebilmek için sementatör miktarı 20 mg olarak belirlenmiştir. Oda sıcaklığında 50 dakika reaksiyon süresinde %58 civarında verim elde edilirken sıcaklığın sadece 10°C arttırılması ile benzer verim 20 dakikada elde edilebilmektedir. Artan sıcaklık ile azalan reaksiyon süresi doğru orantılı olarak değişmektedir [13,14]. Şekilden görüleceği üzere sıcaklığın 25°C den 65°C ye yükseltilmesi ile 50 dakikada 20 mg indirgeyici kullanılarak verim %95 ve üzerinde elde edilmektedir.

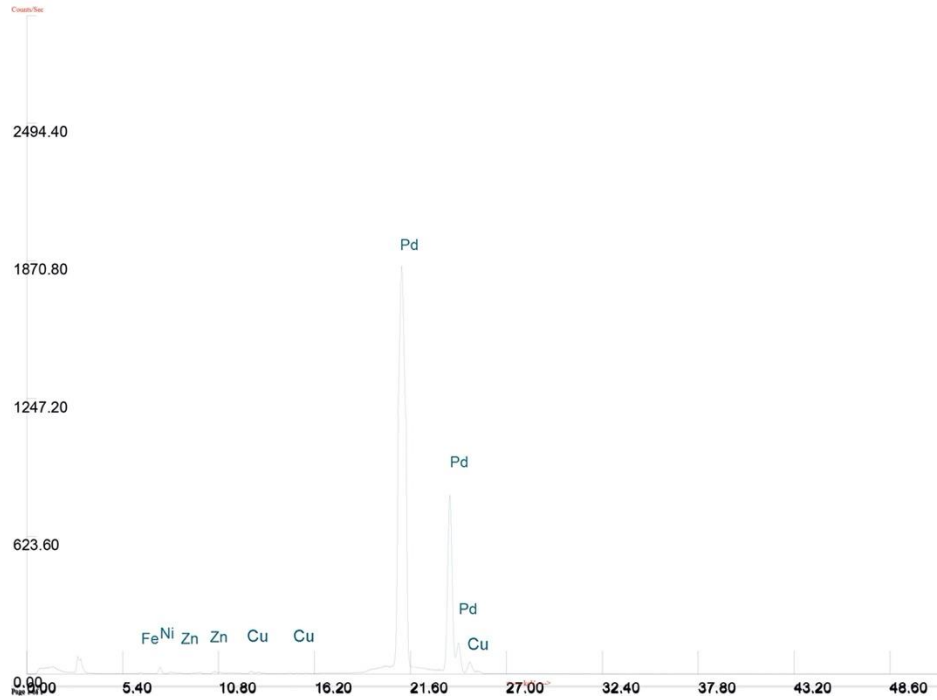
3.3 Karakterizasyon

Çinko ile sementasyon deneyleri sonucunda elde edilen Pd tozunun kimyasal analizi sonucu Tablo-3'de verilmiştir. Sementasyon sonucu elde edilen Pd tozu yapısında kalan fazla çinkonun uzaklaştırılması amacıyla 1M HCl ile 1 saat süresince oda sıcaklığında yıkanmıştır.

Tablo 3. Sementasyon sonrası elde edilen Pd'nin analizi

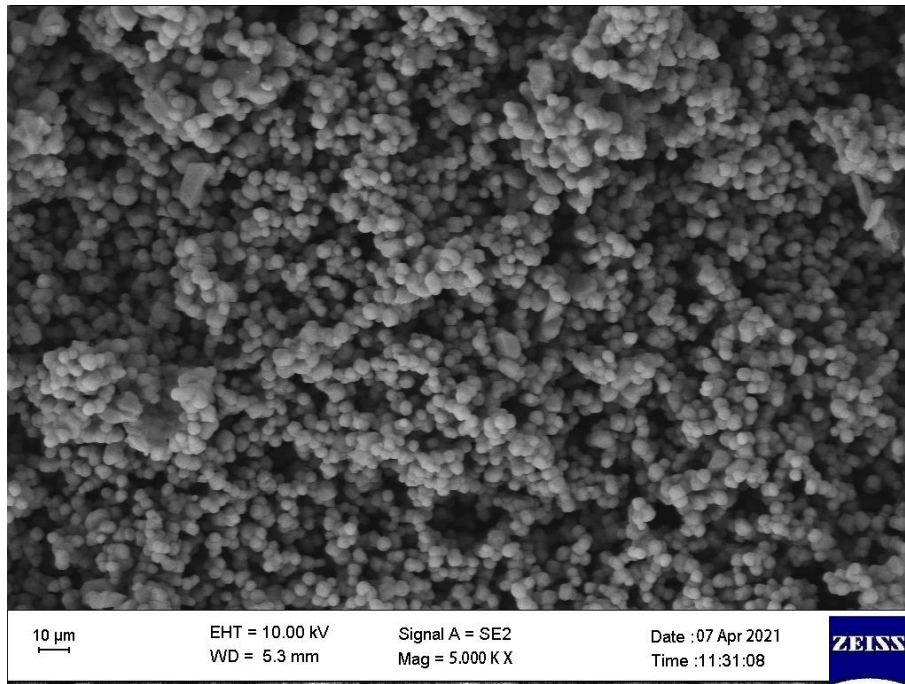
Elementler	Konsantrasyon
Pd	%98,42
Fe	%0,23
Ti	%0,13
Ni	%0,36
Cu	%0,17
Cr	%0,12
Zn	%0,57

Yıkayıp kurutulan Pd tozunun kimyasal analizi ICP-OES ile yapılmıştır. Ayrıca elde edilen Pd tozu X-ışınları floresans spektrometresi (XRF) ile de karakterize edilmiştir. Şekil-5'de Pd tozunun XRF paterni verilmiştir.



Şekil 5. Paladyum tozunun XRF paterni

Elde edilen paladyum siyahının morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskopu (SEM) yardımıyla tespit edilmiştir. Paladyum siyahının SEM görüntüsü Şekil-6’da verilmiştir.



Şekil 6. Paladyum tozunun Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsü

Metalik Pd tozuna ait SEM görüntüsünde partiküller küresel şekle sahip oldukları görülmektedir fakat bu küresel parçacıklar yoğunlukla aglomere olmuş şekilde durmaktadırlar.

4. Sonuç

Ülkemiz için teknolojik ve ekonomik alanlarda paladyum ihtiva eden atıkların değerlendirilmesi ve geri kazanımı oldukça büyük önem arz etmektedir. Yapılan literatür araştırmasında, paladyum geri kazanım yöntemleri konusunda kısıtlı sayıda çalışma bulunduğu görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada piyasadan temin edilen (Say Ramat Ltd. Şti.) atık paladyum çözeltilisine çinko ile uygulanan sementasyon işlemlerinde çeşitli parametrelerin sementasyon verimine etkileri incelenip optimum şartlar belirlenmiştir. Elde edilen bilgiler ışığında çinko tozu miktarının sementasyona etkisini incelemek için yapılan deneylerde oda sıcaklığında ulaşılan en yüksek verim %70 civarlarında iken, çözeltilinin sıcaklığı 65°C'ye yükseltildiğinde verim %93'lere kadar çıkmaktadır. Tüm bunların dışında sementasyon işleminde değişen sürelerde işlem yapıldığında ise 40 mg çinko tozu kullanıldığında 10 dakikada sementasyon verimi %70 seviyesinde iken işlem 1 saat sürdürüldüğünde ise verim %90'ın üzerine çıkmıştır.

Ayrıca yüksek sementasyon verimi elde etmede sıcaklığın pozitif etkisi yapılan farklı sıcaklık deneyleri ile ispatlanmıştır.

Sementasyon işlemi sonrasında çöktürülen Pd tozları karakterizasyonu için numunelere XRF ve SEM analizi yapılmıştır. Bu analizler sonucunda üretilen Pd tozunun saflığı %98,42 olarak belirlenmiştir. Sonuç olarak, tatbik edilen deneylerin sonucunda ulaşılan sonuçların bilimsel literatüre katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

Referanslar

- [1] Güven, A., 2002. Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Rodyum Geri Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] Straschil, H.K. and Cohn, J.G., 1980. Platinum Group Metals, Alloys and Compounds in ECT 2nd Edition, 861-878.
- [3] Kerr J. A., 2000. CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000 : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81st edition, 2000.
- [4] PGM market report: Feb 2021., 2021. Focus on Catalysts, 2021(4), 2.
- [5] Kaikake, K., Baba, Y., 2001. Selective extraction of palladium (II) with theophylline derivatives, Analytical Sciences, 17, 411-415, Miyazaki, Japan.
- [6] Bernfeld, G., 1985. Technology of the Platinum Group Metals, Gmelin Handbook, 1, 1-21.
- [7] Bernardis, F.L., Grant, R.A., Sherrington., 2005. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro- complexes, Reactive&Functional Polymers, 65, 205-217.
- [8] Iavicoli, I., Fontana, L., Bergamaschi, A., 2011. Palladium: Exposure, Uses and Human Health Effects, Elsevier, 307-3014.
- [9] Rao, C.R.M. and Reddi, G.S., 2000. Platinum Group Metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination, Trends in Analytical Chemistry, 565-585.
- [10] Bor, F. Y., 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri II, 526-527.
- [11] Petrucci, R. H. and Harwood, W. S., 1993. General Chemistry Principles and Modern Applications, 6th Edition, MacMillan, New York.

[12] Gaita, R., and Al-Bazi S.J., 1995. "An ion-exchange method for selective separation of palladium, platinum and rhodium from solutions obtained by leaching automotive catalytic converters," *Talanta*, Vol. 42, pp. 249–255.

[13] Jia, Y.F., Steele, C.J., Hayward, I.P., and Thomas, K.M., 1998. "Mechanism of adsorption of gold and silver species on activated carbons," *Carbon*, Vol. 36, pp. 1299–1308.

[14] Svehla, G., 1996. *Vogel's Qualitative Inorganic Analysis*. 7. baskı, Longman press, New York.