İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ATIK RODYUM KAPLAMA ÇÖZELTİLERİNDEN RODYUM GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Metalurji Müh. Aybars GÜVEN

Anabilim Dalı : METALURJİ MÜHENDİSLİĞİ

MAYIS 2002

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ **ii**
TABLO LİSTESİ **vi**
ŞEKİL LİSTESİ **vii**
ÖZET **viii**
SUMMARY **ix**
1. GİRİŞ **1**
2. TEORİK İNCELEMELER **3**
2.1. Platin Grubu Metallerin Tanımı ve Genel Özellikleri 3
2.2. Rodyum Hakkında Bilgiler 4
2.2.1. Rodyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri 5
2.2.2. Rodyum Bileşikleri 7
2.3. Platin Grubu Metallerin Üretim Prosesleri 8
2.3.1. Platin Grubu Metallerin Üretimi 8
2.3.2. Rodyum Üretimi 10
2.4. Rodyum Kaplamalar 14
2.5. Rodyum İçeren Endüstriyel Sulu Atıklar 15
3. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR **17**
4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR **21**
4.1. Başlangıç Hammaddesi 21
4.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar 21
4.3. Deneylerin Yapılışı 22
4.3.1. Hidroksit Çöktürme Deneyleri 22
4.3.1.1. Çöktürme pH değeri Deneyleri 22
4.3.1.2. Çökme Süresi Deneyleri 23
4.3.1.3. Çöktürme Sıcaklığı Deneyleri 23
4.3.1.4. Çöktürme Reaktifleri Deneyleri 23
4.3.1.5. Çökmeye Flokülantların ve Aşılayıcıların Etkisi 23
4.3.1.6. Geri Çözme Deneyleri 24

4.3.2. Rodagal ile Metalik Rodyum Çöktürme Deneyleri 24

5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER 25

5.1. Çöktürme pH değeri Deneyleri Sonuçları 25

5.2. Hidroksit Çöktürme Sıcaklığı Deney Sonuçları 30

5.3. Farklı Reaktiflerle Yapılan Çöktürme Deney Sonuçları 33

5.3.1. Nötralizasyon Esaslı Çalışan Reaktifler ile gerçekleştirien $Rh(OH)_3$ Deney Sonuçları 33

5.3.2. Ligand Değiştirici Yapılan $Rh(OH)_3$ Çöktürme Deneyi Sonuçları 34

5.4. Optimum Şartlar , Kinetik ve Termodinamik Çalışma 37

5.4.1. Çökme Reaksiyon Isısının Hesaplanması 42

5.5. Flokülant ve Aşılayıcı Deney Sonuçları 43

5.6. Rodagal ile Rodyum Çöktürme Deney Sonuçları 47

SONUÇLAR ve ÖNERİLER 50

KAYNAKLAR 53

ÖZGEÇMİŞ 57

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2.1. Platin grubu metallerin genel özellikleri 3
Tablo 2.2 Rodyum içeren cevherler [7] 4
Tablo 2.3. Rodyumun temel fiziksel özellikleri [3,5,9,10,15,16] 6
Tablo 2.4. Rodyuma ait önemli kimyasal davranışlar [2,3,24] 7
Tablo 2.5. Rodyum kaplama banyolarının ve kaplamaların özellikleri 14
Tablo 4.1. Atık Çözeltinin Rodyum [Rh3+] Konsantrasyonu ve pH değeri 21
Tablo 5.1. Rodyum çökme veriminin zamana bağlı değişimi 48
Tablo 5.2. 60°C, 180 g/l Rodagal oranında zamana bağlı konsantrasyon değişimi .. 49

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Rodyum kullanım alanları ve oranları[7] 5
Şekil 2.2. Kompleks rodyum sülfatın oktahedral yapısı[17] 6
Şekil 2.3. Platin grubu metallerin üretim akış şeması [3] 9
Şekil 2.4. Rodyum Üretimi Akış Şeması[3,10] 11
Şekil 2.5. Rodyumun klorürlü ortamdaki kararlılık diyagramı[10] 12
Şekil 2.6. Şematik olarak solvent ekstraksiyon prosesi 13
Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi 22
Şekil 5.1. Rodyum-Su sistemine ait Eh-pH diyaramı 26
Şekil 5.2. pH değerinin çökme verimine etkisi 27
Şekil 5.3. Zamanın hidroksit çöktürme prosesinde konsantrasyona etkisi 29
Şekil 5.4. Sıcaklığın çökme verimine etkisi 31
Şekil 5.5. Farklı sıcaklıklarda elde edilşmiş $Rh(OH)_3$ lere ait X-ışınları difraksiyon paternleri 32
Şekil 5.6. Farklı reaktiflerle yapılan çöktürme deney sonuçları 33
Şekil 5.7. Filtrasyon sonrası kurutulumuş $Rh(OH)_3$ bileşiklerinin SEM görüntüleri 36
Şekil 5.8. Şekil 5.6.daki görüntüye ait EDS analiz sonucu 36
Şekil 5.9. 50°C için ilk oniki saat içerisinde konsantrasyon değişimi 37
Şekil 5.10. 50° için ilk 25 dakika içinde konsantrasyon değişimi 38
Şekil 5.11. 20°C için ilk oniki saat içerisinde konsantrasyon değişimi 39
Şekil 5.12. 30° için ilk oniki saat içerisinde konsantrasyon değişimi 39
Şekil 5.13. 40°C için ilk on iki saat içerisinde konsantrasyon değişimi 40
Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda çözeltide Rh^{3+} konsantrasyon değişimleri 40
Şekil 5.15. Farklı sıcaklıklarda ilk 25 dakikada çözeltide kalan Rh^{3+} konsantrasyon değişimleri 41
Şekil 5.16. Çözünürlük çarpımının sıcaklık ile değişimi 42
Şekil 5.17. Flokülant ilavesinin etkileri 43
Şekil 5.18. Aşılamanın çökme verimine etkisi 50°C, pH:7.5, Aşılama Oranı:5 45
Şekil 5.19. Aşılama yapılmış ve yapılmamış rodyumhidroksitlere ait SEM görüntüleleri 46
Şekil 5.20. Şekil 5.19'de görülen numuneye ait EDS analiz sonucu 46
Şekil 5.21. Rodagal Konsantrasyonunun Rodyum Çöktürme Verimine Etkisi 47
Şekil 5.22. 75°C, 180 g/l Rodagal oranında rodyum konsantrasyonu değişimi 48
Şekil 5.23. Rodyum çökme yüzdesinin sıcaklığa bağlı değişimi 49

ATIK RODYUM KAPLAMA ÇÖZELTİLERİNDEN RODYUM GERİ KAZANIMI

ÖZET

Platin grubu metaller arasında yer alan Rodyum (Rh), endüstride kuyumculuk sektöründe dekoratif amaçlı kaplamalarda, üstün optik, yansıtıcı ve katalitik özelliklerinden dolayı otomotiv ve uzay sanayiinde, mikro-elektronik teknolojilerinde, ilaç sanayiinde organometalik alaşımların üretiminde ve açıklanmayan pek çok stratejik proseste kullanılmaktadır. Bu önemli kullanım alanları yanında yerkabuğunda bulunuşu da çok nadir olduğundan Rh, oldukça pahalı bir metaldir.

Rodyum kaplama (rodaj) elektrolitlerinden, kaynaklanan rodyumlu atık çözeltilerden rodyum geri kazanımı ve farklı rodyum tuzlarının üretimi, ülkemiz kaynaklarının boşa harcanmaması açısından büyük önem arz etmektedir.

Özellikle altın takıların dekoratif kaplamasında kullanılan sülfat esaslı 2 g/l Rh^{3+} içeren çözeltileri işletme koşullarına bağlı olarak 0.02-0.42 g/l Rh^{3+} aralığına ulaştığında, gerek rodyum iyon konsantrasyonunun azlığı, gerekse banyo bileşiminde ortaya çıkan asit fazlası, kaplama renginin kararmasına ve dolayısı ile kaplama elektrolitinin atık çözelti olarak elektroliz sistemi dışına alınmasına yol açmaktadır.

Bu çalışmada atık çözelti bileşiminde bulunan Rodyumun geri kazanılması ve farklı rodyum tuzlarının üretilmesi hedeflenmiştir.

Çalışma kapsamında rodyum geri kazanımına yönelik olarak, ön analizler tamamlandıktan sonra, Rodyumun hidroksit bileşiği olarak çöktürülmesine yönelik deneyler, metalik çöktürme deneyleri ve kompleks $Rh(NO_2)_6$ çöktürme deneyleri gerçekleştirilmiştir. Rodyumhidroksit çöktürme deney sonuçlarından termodinamik ve kinetik incelemeler de yapılmıştır.

Deneyler sonucunda gerek daha sonraki işlem adımlarına geçişte kolaylık sağlamasında gerekse reaksiyonlarının hızlı gerçekleşmesi nedeniyle rodyumhidroksit bileşiğinin diğer bileşiklerin ve metalik rodyum üretiminde ilk adım olması gerektiği düşünülmektedir.

RHODIUM RECOVERY FROM RHODIUM PLATING WASTE SOLUTIONS

SUMMARY

Rhodium (Rh) belongs to group 8B in periodic table of the elements. It is a member of platinum groups metals (PGM).Rhodium is utilized in wide range of areas including, decorative plating, space and automotive industries, special plating for optical properties, in organometallic compounds (especially drugs), for the production of some chemicals owning to its catalytic properties, and for the strategic military applications. However, the abundance of Rh in the earth's crust is very low and thus, it one of the most expensive element of the world.

In Turkey, generally Rh is used in jewellery industry for decorative plating and in chemical compounds production as catalyst. Therefore, the Rh is expected to increase rapidly in our country. So recovery of Rh from plating waste solutions and producing Rh salts is an important subject from scientific, ecological and economic viewpoints.

The Rh plating process starts with 2 g Rh^{3+}/l in sulfate media and removed from the bath at 0.02 – 0.45 g Rh $^{3+}$/l, depend on the company decision.

The aim of this experimental thesis is to recover Rh from the waste solutions of Rh plating baths and to produce Rh-salts, eventually. Finally the most important point is to optimize the Rh recovery process.

In this work, first chemical analysis made for solutions. And then hydroxide precipitation, metallic precipitation and complex $Rh(NO_2)_6$ precipitation experimentals was done. Kinetic and thermodynamic studies were done for Rhodiumhydroxide precipitation experimentals

.

1. GİRİŞ

Rodyum, platin grubu metaller olarak sınıflandırılmış olan metallerden olup en pahalı metallerden bir tanesidir ve kuyumculuk sektöründe çekici, parlak ve eşsiz beyaz renginden ve altına nazaran çok sert olması nedeni ile takıların aşınma özelliklerini iyileştirmek amacıyla kullanılmaktadır. Rodyum kaplamaların korozyon özellikleri çok iyi olduğundan son yıllarda özellikle yurtdışına yapılan ihracatlarda satış sözleşmelerinde tespit edilen "standart ve sürekli renk sabitliği" ve gençler arasında yaygınlaşan beyaz takı tutkusu nedeniyle kullanımı gittikçe yaygınlaşmaktadır. Diğer taraftan özellikle günlük kullanılan ve ciltle temas halinde bulunan metalardan nikel çözünürlüğüne (0,5 $\mu g/cm^2$/hafta) kısıtlama getiren EN standardları 1810, 1811 nedeni ile beyaz altın alaşımlarında nikel çözünürlük sınır değerini sağlamak için beyaz ve yeşil renkli altın alaşımların bileşiminde kullanılan nikel oranı düşürülmektedir. Bunun sonucu olarak altın alaşımlarında paladyumla beraber beyaz renk oluşturma özelliğine sahip temel alaşım elementi olan nikel kullanımında gidilen kısıtlama sonucu, üretilen beyaz altın alaşımlarında stabil renk tonlarını sağlamak ve özellikle gerçek anlamda beyaz altın alaşımı üretmek mümkün olmamaktadır. Kuyumculuk sektöründe direkt görsel beğeni ile satış arasında mevcut ilişki nedeni ile takı üreticileri bu negatif etkeni yüksek maliyetine rağmen rodyum kaplama ile gidermek zorunda kalmaktadırlar. Bu yönelim de kuyumculuk sektöründe gittikçe artan oranlarda rodyum kaplama (Rodaj) kullanılmasına neden olmaktadır.

Rodyum kaplama işleminde genellikle 2 g/l Rh^{3+} başlangıç konsantrasyonu ile uygulanmaya başlanılmakta ve işletmenin tecrübesine ve çalışma koşullarına bağlı olarak bir kaç seferlik ilave sonrası 0,1 – 0,4 g/l konsantrasyonuna düşen çözeltilerden rodyum kaplama yapılmamakta/yapılamamaktadır. Bunun nedeni kaplanan rodyum miktarına bağlı olarak çözeltide artan serbest asit miktarının neden olduğu iyi yapışmama ve kararma ile elektrolitten azalan parlatıcı ve akım düzenleyici organik katkıların azalmasına bağlı kötüleşen ve kabul edilemez

boyutlarda gri-siyah renkli kaplamaların oluşmasıdır. Organik katkılar firmalar tarafından ürün hazırlanırken ilave edilmekte ve maalesef ne olduklarına dair firmalar tarafından herhangi bir bilgi verilmemektedir. Diğer taraftan rodaj işlemlerinde sülfatlı banyolar kullanıldığından dolayı yapılan kaplama miktarına bağlı olarak artan serbest asit miktarı da kaplamanın parlaklığını yitirmesine ve kararmalara neden olmaktadır.

Soy metaller içinde en pahalı metal olma özelliği taşıyan rodyumun ülkemizde atık rodaj banyolarından geri kazanılmama nedeni teknoloji ve rodyum kimyası alanında bilgi eksikliğinden kaynaklandığı görülmektedir. Rodyum 1+'den 6+'ya kadar oksidasyon derecelerine sahiptir ve oksidasyon geçişleri arasında oluşturduğu bileşikler çok farklı kimyasal özelliklere sahiptir. Bu nedenle üretim veya geri kazanım proseslerinde mutlaka uygulanması gereken farklı bir kimyasal yapıya dönüştürme veya çözünürlük özelliklerin değiştirme gibi temel kimyasal/metalurjik prensipler diğer metallerde olduğu gibi uygulanamamaktadır. Örneğin hidroksit halinde çöktürülmüş rodyum bileşiği ($Rh(OH)_3$) taze iken sülfürik asit çözeltisinde iyi bir çözünürlüğe sahip olup, hidroksit lapası kurutulursa veya havada belirli bir süre bekletilirse oluşan yeni yapı formasyonu seyreltik asidik çözeltilerde çözünmez hale gelmektedir.

Dünya'da rodyum geri kazanımı yapabilen az sayıda firma bulunmaktadır. Karakteristik özelliklerinin farklılığı nedeni ile rodyumun hem üretimi hemde geri kazanımı oldukça zor ve karmaşık proseslerdir. Tüm bunların yanında çok yüksek fiyatından dolayı her türlü proses verisi azami ölçüde gizli tutulmaktadır.

Bu tez kapsamında kapsamında, rodyum geri kazanımına yönelik çalışmalar iki metalurjik temele dayanmaktadır. Hidrometalurjik araştırmalar, Rodyum tuzlarının selektif çöktürülmesine yönelik olarak temiz ve selektif çökme sağlayan reaktifler ($NaOH$, KOH, $NaNO_2$ + NH_4Cl, organik redüktanlar) denenmiş ve en uygun olan çöktürme tekniği ve çöktürme şartları (sıcaklık, konsantrasyon, zaman, pH, reaktif cinsi) optimize edilip, nihai üründe hem fiziksel hem de kimyasal yöntemlerle karakterize (kristal yapı, asitlerde geriye çözünebilirlik, safiyet vb) edilmiştir.

2. TEORİK İNCELEMELER

2.1. Platin Grubu Metallerin Tanımı ve Genel Özellikleri

Periyodik cetvelde geçiş elementleri grubunda bulunan platin grubu metaller(PGM); Platin(Pt), Paladyum(Pd), Rodyum(Rh), Rutenyum(Ru), İridyum(Ir) ve Osmiyum(Os) dur. Bu altı metal gerçek kullanım alanlarının ancak 1920'li yıllardan sonra bulunmasına karşın, gelişen teknolojiye paralel olarak kendilerinden vazgeçilemeyecek kullanım alanlarına sahiptirler. Gerek çok yüksek fiyatları ve gerekse alternatifsiz kullanım alanları ile bu altı metal çok ilgi çekmektedirler. Özellikle fiziksel ve kimyasal bazı özellikleri gerek tek başlarına gerekse birbirleriyle ve/veya altınla yaptıkları alaşımların alternatifsiz özellikler taşımalarını sağlamaktadır. Bu metallerin ait genel fiziksel ve kimyasal özellikler karşılaştırmalı olarak Tablo 2.1'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1. Platin grubu metallerin genel özellikleri

	Platin	**Paladyum**	**Rodyum**	**Rutenyum**	**İridyum**	**Osmiyum**
Atom No	78	46	45	44	77	76
Atom Ağırlığı	195.08	160.42	102.91	101.01	199.22	190.2
Yoğunluk (kg/m^3)	21.45	12	12.4	12.2	22.4	22.5
Ergime Sıcaklığı °C	1772	1552	1967	2310	2410	3045
Oksidasyon Kademeleri	2,4	2,4	1,2,3,4,5,6	1,2,3,4,5,6,7,8	1,2,3,4	3,4,6,8

Platin grubu metallerin temel kullanım alanlarına bakacak olursak

- Katalitik özellikleri sayesinde bir çok sanayi dalında katalizör olarak
- Tek kristal uygulamalarında
- Elektrik ve Elektronik uygulamalarında
- Laboratuvar Çalışmalarında (pota ve termokupl)

- Cam endüstrisinde
- Kuyumculuk Sanayinde ve Dekoratif amaçlı
- Tıp alanında
- Askeri Teknoloji ve uzay teknolojilerinde

kullanılmaktadırlar [1-7].

Soy metaller içersinde genellikle alaşım elementi olarak kullanılan rodyumun, platinle oluşturduğu, Pt 5Rh, Pt 10Rh ve 5-5PdPt Rh alaşımları örnek olarak verilebilir.

2.2. Rodyum Hakkında Bilgiler

1804 yılında İngiliz bilimadamı William Hyde Wollaston tarafından, paladyumun bulmasından hemen sonra olmuştur. Güney Amerika'dan gelen bir cevherden paladyum üretmek için çalışan bilimadamı, cevheri kral suyundan çözdükten sonra, nötralizayon yapmıştır. Kral suyunda çözümlendirme sonrasında çözelti dibinde çözünmeyen kırmızı renkli partiküllerden hidrojen redüksiyonu sonucu metalik rodyumu elde etmiştir [8-11].

Rodyuma Ural nehri kıyılarında nabit olarak rastlamak mümkündür. Aynı bölgede ve Amerika Kıtasında diğer platin grubu metaller ile birlikte ve ayrıca bakır-nikel cevherlerinin içerisinde bulunmaktadır. En önemli ikincil üretim kaynaklarından bir tanesi nikel üretimidir [3,4,8]. Rodyum genellikle arsen içerikli cevherlerde bulunur. Rodyum içeren cevherlerden bazıları ve kimyasal kompozisyonları Tablo 2.2'de verilmektedir.

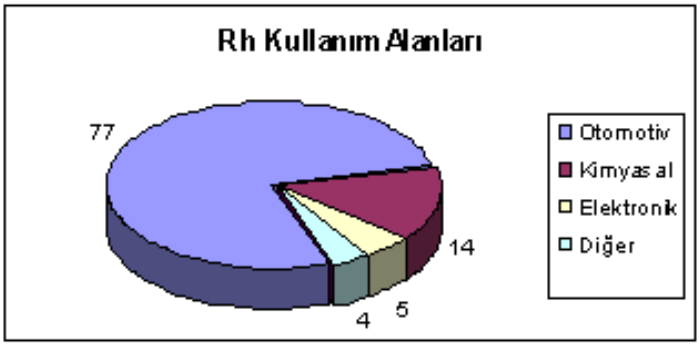
Tablo 2.2 Rodyum içeren cevherler [7]

İsim	**Formül**	**Başlıca Elementler %**
Hollingworhite	(Rh,Pd,Pt,Ir)AsS	Pt:%10.3-18, Rh:%24.6-30.8
İrsarite	(Ir,Ru,Rh,Pt)AsS	Pt:%12.6, Rh:%7.2

Platin grubu cevherlerden, nikel üretiminin yan ürünü olarak ve geri dönen hurdalardan toplam 7-19 ton Rh / yıl rodyum üretilmektedir. Spekülatif olan fiyatı ve üretim miktarları Rusya ve Güney Afrika gibi büyük üreticilerin kontrolü altındadır.

Rodyumun kullanım alanları ve kullanım alanının genel dağılımdaki yüzdeleri aşağıda ayrıntılı olarak ele alınmaktadır.

Dünyada üretilen rodyumun önemli bir kısmı otomotiv sektörü tarafından katalitik konvertörlerde kullanılmak üzere tüketilmektedir [6,7]. Şekil 2.1'de rodyumun temel kullanım alanları ve kullanım oranları görülmektedir.



Şekil 2.1. Rodyum kullanım alanları ve oranları [7]

Otomotiv sektöründen sonra en önemli kullanım alanları kimya teknolojilerindedir. Pt-Rh alaşımları termoçiftlerde sıcaklık ölçmede, organometalik bileşiklerin sentezinde, yüzey özelliklerinin ve optik özelliklerinin üstün olması nedeni dekoratif amaçlı, elektrik/ elektronik sektöründe, kontaktörlerde, ve spesifik yerlerde(otomobil farları, teleskoplar) ayna olarak kullanılmaktadır. Rodyumun yüzey özelliklerinden bu kadar rahat ve kritik yerlerde faydalanılmasının önemli nedenleri kimyasallara ve korozyona karşı dayanımının en üst düzeyde olmasından dolayıdır.

Ülkemizde ise rodyumun öncelikli kullanım alanı, kuyumculuk sektörüdür. Altın alaşımlarının rodaj tabir edilen rodyum kaplama işlemine tabi tutulması hemen hemen tüm firmalar tarafından uygulanmaktadır. Kuyumculuk sektöründe sülfatlı ve fosfatlı banyolardan rodyum kaplama yapmanın en önemli nedeni bu kaplama türünün görsel olarak çok güzel olmasındandır. Gümüşten daha beyaz olan rodyum kaplamaların rengi gümüşün aksine kararmamaktadır. Bu da kuyumculuk sektöründe rodyum kullanımını cazip hale getirmektedir [3,6-10,12-14].

2.2.1. Rodyumun Fiziksel ve Kimyasal Özellikleri

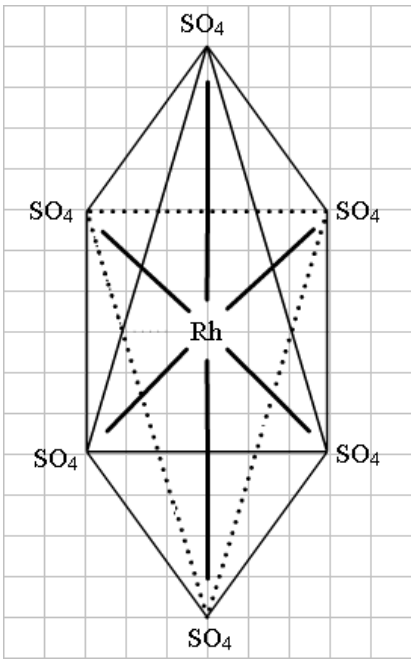
Rodyum periyodik cetvelin 8B grubunda 45 atom numarası ile rutenyum ile paladyum arasında bulunan beyaz renkli ve yüksek sıcaklıkta ergiyen ve platin grubu

metaller içinde yoğunluk bakımındab en hafif 3 elementten birisidir ve genel fiziksel özellikleri Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3. Rodyumun temel fiziksel özellikleri [3,5,9,10,15,16]

İsim ve Sembol	Rodyum, Rh
Kristal Kafes Yapısı	YMK
Atom No	45
Atom Ağırlığı	102.9 g
Yoğunluk	12.4 gxcm^{-3}
Ergime Sıcaklığı	1967 °C
Buharlaşma Sıcaklığı	3727 °C
Oksidasyon Kademesi	1+,2+,**3+**,4+,5+,6+
Spesifik Isı	0.242 J/gK
Buharlaşma Isısı	493 kJ/mol
Ergime Isısı	21.5 kJ/mol

değerlikli rodyum, 0.7 V elektrot potansiyeli ile hidrojenin üzerinde yer alan bir soy metaldir. Rodyumun asitlerde ve kral suyu gibi asit karışımlarında çözünürlüğü yoktur. Bazı şartlarda sadece sıcak sülfirik asitte çözünebilir ayrıca HBr'de de nispeten çözünürlüğü vardır [2-5,15,16]. Rodyumu bu kadar farklı kılan neden ise kompleksleşme yeteneğinin çok yüksek olmasıdır. Koordinasyon sayısı altı olan rodyumun kompleks bileşikleri oktahedral yapılıdır (bakınız Şekil 2.2) [3,5,10,17-22].



Şekil 2.2.Kompleks rodyum sülfatın oktahedral yapısı [17]

Kompleksleşme yetenekleri rodyum üretimini zorlaştırmakta ve kompleks yapıları proses şartlarına bağlı olarak önemli değişiklikler gösterdiğinden dolayı bunlardan bazıları veya yada modifikasyonları üretim proseslerini kilitlemektedir. Bu nedenle rodyum üretimi ve geri kazanımı esnasında tüm proses parametrelerinin doğru seçilmiş olması yetmez bu parametrelerde meydana gelecek olan değişikliklerinde minimum seviyelerde tutulması gerekmektedir [3,10,17,23].

Rodyumun kimyasallar karşısındaki davranışları en genel hatları ile Tablo 2.4‘ de verilmektedir.

Tablo 2.4. Rodyuma ait önemli kimyasal davranışlar [2,3,24]

Ortam	Davranış
Toz Metal; Oksijen ortamında ısıtma	Rh_2O_3
Toz metal; klor ortamında ısıtma	$RhCl_3$
Sıcak Nitrik Asit	Çözünmez
Nitrik Asit+Hidroklorik Asit	Çözünmez
Sülfürik Asit	Özel şartlarda çözünür
HBr	Çözünür
$KOH+KNO_3$ ile ergitme	RhO_2

Özellikle rodyumsülfat ve rodyumklorür bileşikleri bir çok rodyum bileşiğinin üretilmesinde başlangıç olarak kullanıldığından dolayı bu iki temel rodyum bileşiğinin oluşturulması ve bunlardan diğer bileşiklere geçilmesi gerek üretim gerekse geri kazanım proseslerinde de büyük önem arz etmektedir.

2.2.2. Rodyum Bileşikleri

Rodyumun çok bilinen ve endüstriyel kullanımı olan birçok ikili ve kompleks bileşiği bulunmaktadır. Özellikle rodyumun klor ve sülfat ile yaptığı ikili bileşikleri ve kompleks bileşikleri rodyum metalurjisine hakim olabilmek için oldukça önemli yer tutmaktadır. Rodyumun basit bileşikleri bir çok değerlik ve formda olabilir. Kompleksleşmedeki genel eğilimi ise $[M^{3+}X_6]L_3$ şeklindedir (X: H_20, Cl, Br, I, SCN, NO_2 vb.)[2,10,23].

Rodyumsülfatın– susuz ($(Rh_2SO_4)_3$) ve sulu ($(Rh_2SO_4)_3 .XH_2O$) olmak üzere iki tür bileşiği vardır.

Sulu rodyumsülfatın, 3-4-7-12-14-15 gibi farklı sulu bileşikleri ve [1,4,24] iki farklı modifikasyonu bulunmaktadır, bunlar renkleri de dahil olmak üzere tüm özellikleri

ile birbirlerinden ayrılırlar. Birinci tür modifikasyon sarı renklidir. Rh_2O_3'ün sülfürik asitte çözümlendirilmesi ve daha sonra çözeltinin buharlaştırılması ile elde edilir bu modifikasyonun dissosiasyon reaksiyonu 2.1'de verilmiştir;

$$(Rh_2SO_4)_3 \rightarrow [Rh(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^- \qquad (2.1)$$

Rodyumsülfatın ikinci modifikasyonu ise kompleks yapılıdır. Suda $[Rh(SO_4)_6]^{3+}$ şeklinde dissosiye olur yani, ligandda su molekülleri yerine sülfat kökünü koordinasyon köprüsünde tutarak koordinasyon sisteminde soy gaz konfigürasyonunu sağlar. Bu modifikasyonun rengi kırmızıdır ve bu modifikasyondan çöktürülen $Rh(OH)_3$ bileşiği ile farklı rodyum bileşiklerine geçmek için yapılan tüm kimyasal prosesler başarısız olmaktadır. Yapılan bir deneysel çalışmada Şekil 2.2' de gösterilen oktahedral kompleksin varolduğu çözeltiye $BaCl_2$ gibi baryum bileşiklerinin ilavesi ile baryumsülfat çöktürülmek istenmiş ancak bu kompleks yapı bozulmamış ve baryumsülfat çökmesi gözlenememiştir [4].

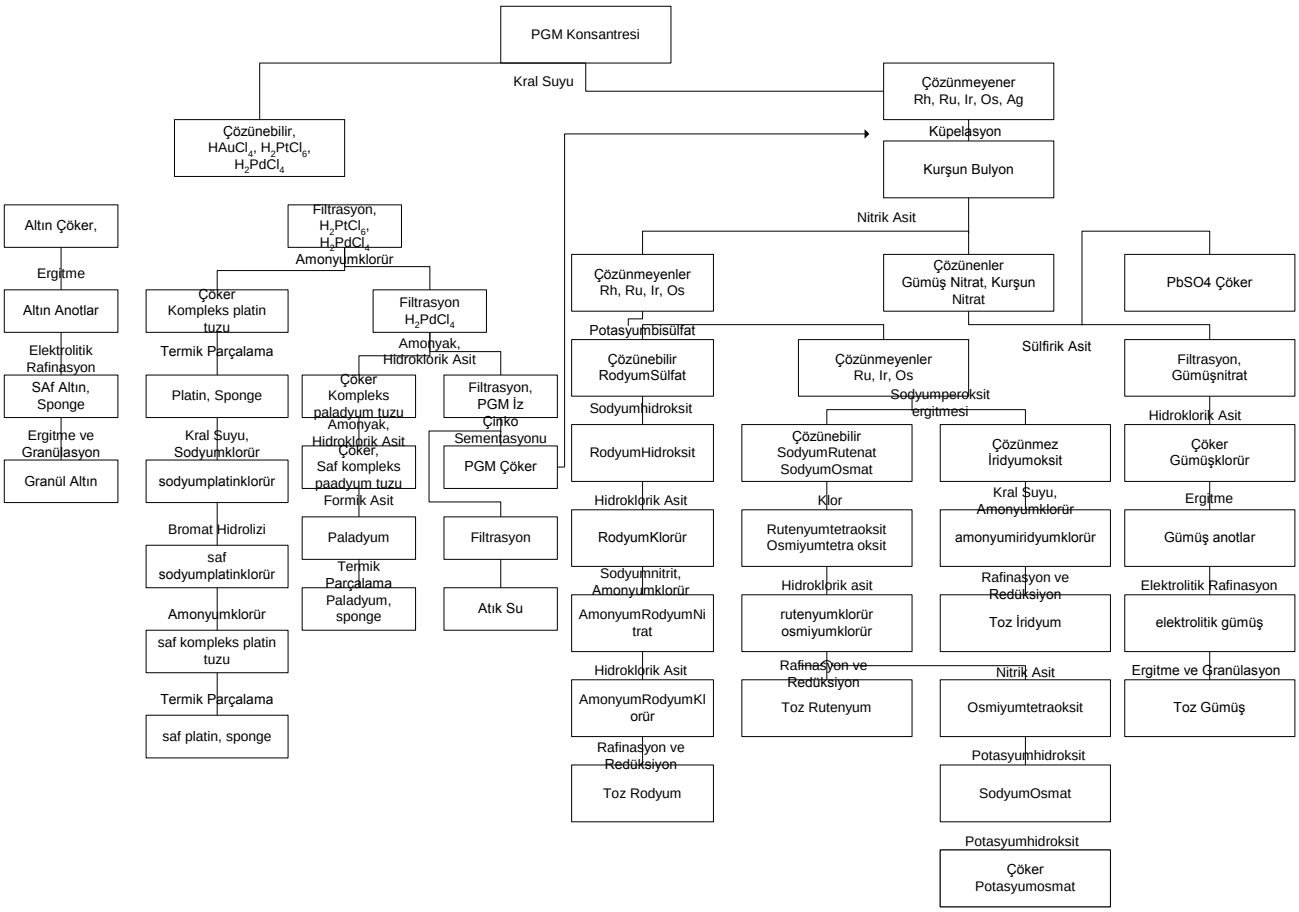
Bu yapı endüstriyel anlamda kullanılabilirliği olmayan ve istenmeyen bir rodyumsülfat modifikasyonudur [1,4]. Rodyum tuzları üretiminde özellikle bu modifikasyonun oluşmaması için maksimum çaba harçanmalıdır.

2.3. Platin Grubu Metallerin Üretim Prosesleri

2.3.1. Platin Grubu Metallerin Üretimi

Platin grubu metallerin üretimi oldukça karışık proses adımları içermektedir ve bu altı metal çok farklı metalurjik prosesler yardımıyla üretilmektedir.

Platin grubu metallerin üretimine ait genel akış şeması Şekil 2.3'de verilmiştir. Bu akış şeması acton nickel rafineride platin grubu metallerin üretiminde izlenen prosesleri genel hatları ile göstermektedir [3]. Platin grubu metallerin üretimi aslında rafinasyon prosesleri gibi düşünülebilir. Platin grubu metalleri içeren katı veya sıvı başlangıç hammadesinden sonra yapılan, üretimi istenen elementin diğerlerinden izolasyonudur. Bölüm 2.3.2'de ise rodyumun üretimi ve saflaştırılması prosesleri ayrıntılı olarak incelenmiştir.



Şekil 2.3. Platin grubu metallerin üretim akış şeması [3]

2.3.2. Rodyum Üretimi

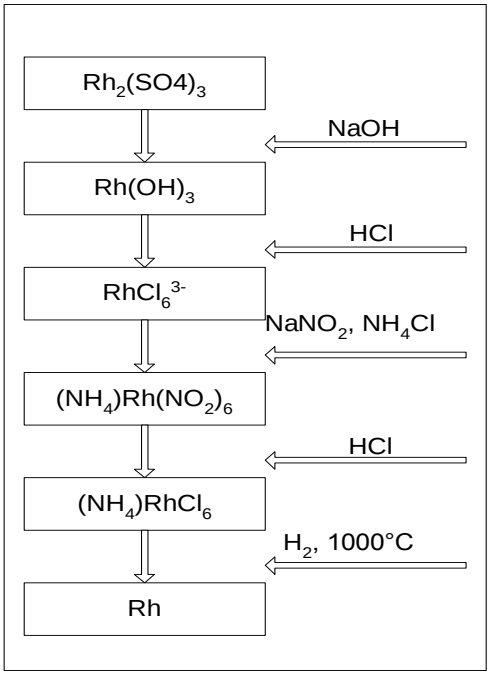
Rodyum üretimi/saflaştırılmasındaki prosesler, öncelikle klasik ve yeni teknolojiler olarak ikiye ayrılabilir. Klasik yöntemlerde hidrometalurjik rodyum üretimine yönelik çöktürme ve geri çözme adımları sırasıyla takip edilmekte ve metale gerek pirometalurjik gerekse sulu fazdan redüksiyon ile ulaşılmaktadır. Bu çöktürme ve geri çözme adımları hem metalurjik prosesler gereği hem de ara kademelerde selektif çöktürme işlemlerini içerecek şekilde dizayn edilmektedirler.

Günümüzde yeni teknolojiler olarak nitelendirilen prosesler ise, selektif çöktürme yerine, solvent ekstraksiyon ile yapılan zenginleştirme tekniklerini kapsamaktadır.

Rodyumun, yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasından ve soy metal olduğu için empürüte metallerinde soy metal olması nedeniyle, sadece pirometalurjik yöntemler kullanılarak üretimi/rafinasyonu yapılamamaktadır.

Rodyumun gerek cevherden başlayarak üretilmesinde ve gerekse ikincil hammaddelerden üretiminde Şekil 2.4'de basitleştirilmiş olarak gösterilen üretim yöntemi kullanılmaktadır.

Platin Grubu metalleri içeren konsantre ilk olarak kral suyunda çözümlendirilmektedir, soy metallerden altın, paladyum ve platin çözünürken, Rh; Ru, Ir, Os ve Ag çözünmezler. Bu çözünmeyen kısım filtre edilir ve küpelasyon yapılır. Küpelasyon sonucu elde edile bulyon nitrik asitte çözümlendirilerek gümüş çözeltiye alınır. Gümüşten temizlenen çökelek potasyumbisülfat ile ergitilir ve sülfirik asitte çözümlendirilir. Çözümlendirme sonucunda yalnızca rodyum, $Rh_2(SO4)_3$ olarak çözeltiye geçer.Şekil 2.4'de görülen akış şeması ise buradan başlayarak metalik rodyuma giden proses adımlarını göstermektedir [3,10].

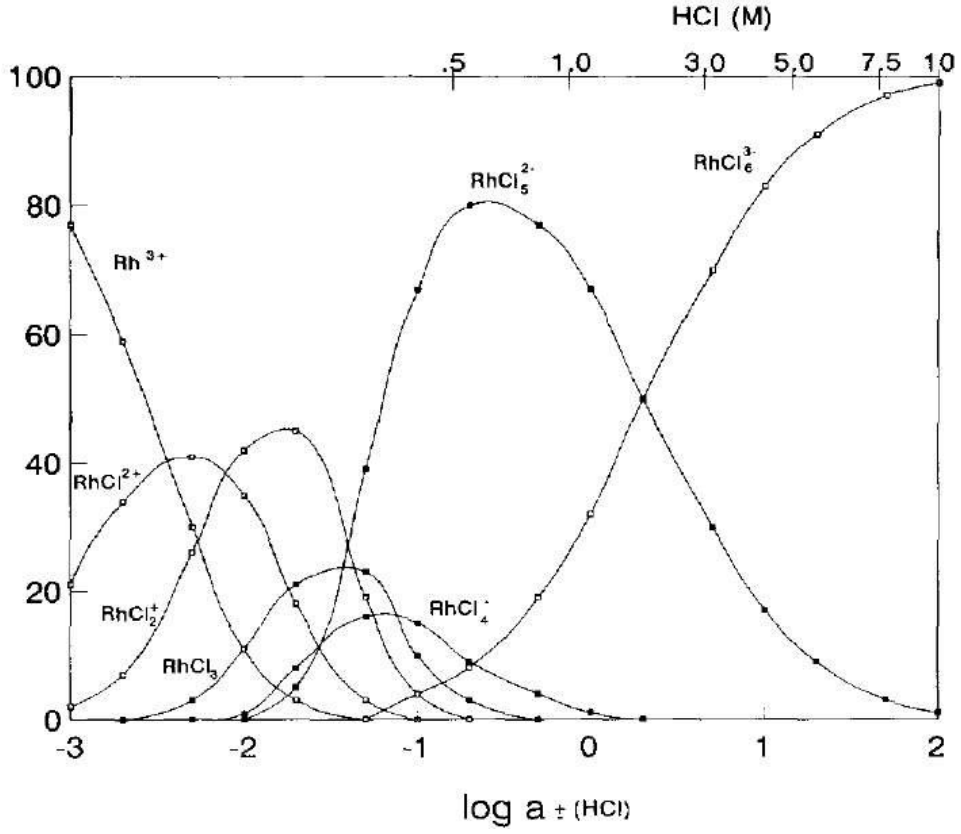


Şekil 2.4. Rodyum Üretimi Akış Şeması[3,10]

Ancak üretim prosesinin en son kademeleri olan bu akış şemasının da her adımı azami dikkat ve özenle seçilmiş proses şartları gerektirmektedir. ve ne yazik ki rodyumun kritik kullanım alanları ve oldukça pahalı fiyatı nedeni ile bu akış şemalarına ait işletme verilerine ulaşmak mümkün olmamaktadır ve bu tür veriler gizli tutulmaktadır [2,3,10,15,25].

Şekil 2.4'de görülen akış şemasının birinci adımı olan nötralizasyon; bir çok metalurjik proseste uygulanan ve mekanizmaları hakkında oldukça fazla bilimsel verinin olduğu bir işlem adımıdır. Buna rağmen rodyumhidroksit çöktürmenin yanlış pH, ve sıcaklıkta yapılması durumunda geri çözünmesi mümkün olmayan modifikasyonlara geçiş yapılabilir ki bu da tüm prosesi kilitleyebilir. [2,4] Nötralizasyonun doğru yapılması durunda ise, bir sonraki proses adımına geçiş için rodyumhidroksitin hidroklorik asitte geri çözünmesi gerekmektedir. İşte bu adım prosesin akıbetini etkileyecek en önemli noktadır. Daha öncede belirtildiği gibi rodyum kompleksleşme eğilimi yüksek olan, ayrıca birden fazla oksidasyon kademesine sahip olan bir metaldir. Bu noktada geri çözmede kullanılacak asidin konsantrasyonu çok büyük önem taşımaktadır. Şekil 2.5'den görülebileceği gibi asit konsantrasyonunun değişmesi ile çözeltideki kompleks iyon değişiklik

göstermektedir. Benguerel ve arkadaşları [10] yaptıkları çalışmada her şartta en az iki farklı rodyum/klorür kompleks anyonunun varlığını tespit etmişlerdir.



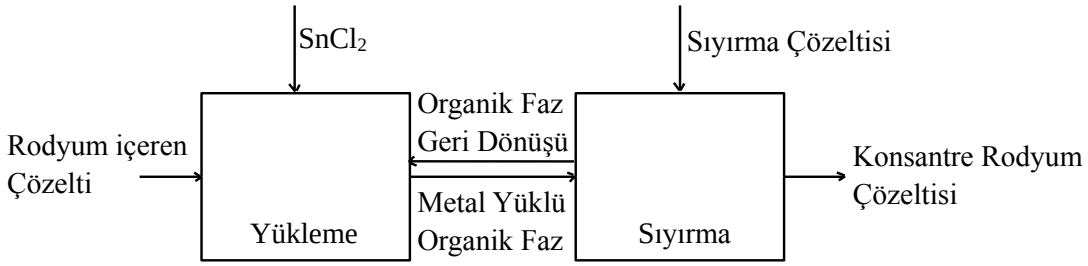
Şekil 2.5. Rodyumun klorürlü ortamdaki kararlılık diyagramı [10]

Rodyumunun hem üretimi hemde diğer rodyum bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılan en önemli endüstriyel bileşiği $[Rh(Cl)_6]^{3-}$ dir. Eğer bu bileşik direkt olarak sentezlenmediyse ve geçiş, sülfatlı ortamdan yapılacaksa, nötralizasyon sonrası $Rh(OH)_3$'ün geri çözünmesi 6M veya daha yüksek HCl konsantrasyonlarındaki çözeltiler ile yapılmaktadır. Aksi takdirde rodyumun farklı yapı ve oksidasyon derecesine sahip olacağı klorokompleksler üretilmiş olur ki bu bileşiklerden de diğer endüstriyel bileşiklerin sentezlenmesi mümkün görünmemektedir [3,10]. $[Rh(Cl)_6]^{3-}$ eldesinden sonra çözeltiye $NaNO_2$ ilavesi ile suda çözünür $Rh(NO_2)_6$ kompleksi elde edilmektedir ve daha sonra çözeltiye nötralizan ilavesiyle hidroksit çöktürme işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemde rodyum dışındaki metaller çökerken, $Rh(NO_2)_6$ bileşiği çözeltide kalır. Böylece rodyum dışında çözeltide bulunan diğer metaller hidroksit olarak çöktürülüp filtre edilerek prosesin dışına alınırlar. Bir sonraki proses adımında ise, çözeltiye HCl ilave edilerek rodyuma bağlı NO_2 nin Cl^- iyonu ile yer değiştirmesi sağlanır ve oluşan yeni tuz kompleks olarak çöker [2-5,10]. Burada gerçekleşen yer

değiştirme reaksiyonu (NO_2 ile Cl^- arasında) değil ligand değişimidir. Ancak başta Benguerel ve arkadaşları [10] olmak üzere pek çok literatürde bu reaksiyon serisinin 6-9 ay gibi uzun zamanlarda tamamlandığını, ve temiz rodyum içeren komplekslerin elde edilmesi için bu reaksiyonların tekrar tekrar gerçekleştirilmesinin gerekliliğini savunulmaktadır [23]. Elde edilen kompleks bileşiğe termik parçalanma işleminin uygulanmasının ardından hidrojen redüksiyonu ile metalik rodyum elde edilmektedir.

Rodyum üretimde yeni teknolojiler olarak direkt sulu fazdan metalik rodyum çöktürmeye yönelik redüktanlar [2,3,5,26] ve özellikle saflaştırma ve zenginleştirme amaçlı solvent ekstraksiyon prosesleri geliştirilmiştir. Ancak bu prosesler şimdilik laboratuvar/pilot ölçekte denenmekte olup endüstriyel uygulamalarına geçilmemiştir ama eğer bu türde endüstriyel çalışmalar varsa da günümüzde saklı tutulmaktadır. Uygulanan solvent ekstraksiyon proseslerine kısaca bakacak olursak;

Solvent ekstraksiyon sadece geri kazanım proseslerinde değil, cevherlerdeki platin grubu metallerin miktarlarının tayini ve platin grubu metallerin birbirlerinden ayırılmasında da kullanılmaktadırlar. Rodyuma yönelik solvent ekstraksiyon çalışmaları, özellikle geri kazanım proseslerinde uygulanmaktadır. Solvent ekstraksiyon prosesleri Şekil 2.6' da görüldüğü gibi iki temel adımdan oluşmaktadır.



Şekil 2.6. Şematik olarak solvent ekstraksiyon prosesi

Sırasıyla bunlar organik faza yükleme ve geri sıyırma adımlarıdır. Organik faza yükleme aşamasında endüstride bulunan bir çok solvent kullanılmaktadır. Daha önceki yıllarda geliştirilmiş olan çeştili organik solventler, rodyum ekstraksiyonunda da kullanılmaktadır. Sisteme $SnCl_2$ ilavesiyle rodyum, Rh^{3+}'dan bir değerlikli rodyuma redüklenir çünkü rodyum, organiklerle yaptığı bileşiklerde genelde bir değerlikli olarak bulunmaktadır. 1+ değerlikli rodyum içeren çözeltilerle yükleme kademesinde %80 yükleme verimine ulaşılmaktadır. Fakat prosesin ikinci kademesi olan rodyumun sıyrılması, yükleme kademeleri kadar kolay olmamaktadır. Bir çok

farklı çalışmada farklı sıyırma çözeltileri denemiş ancak çok fazla verim alınamamıştır. Halen rodyumun solvent ekstraksiyonunda sıyırma kademesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [28].

2.4. Rodyum Kaplamalar

Rodyum altın ve gümüşten sonra kaplama sektöründe en yaygın olarak kullanılan soy metaldir. Kuyumculuk sektörünün dışında, kontaktör ve yansıtıcı olarak kullanılacak malzemelerde de rodyum kaplamalar yapılmaktadır. Gerek fosfatlı gerekse sülfatlı banyolardan rodyum kaplama yapabilmek mümkündür. Tablo 2.5' de bu kaplamalara ait temel özellikler verilmiştir.

Tablo 2.5. Rodyum kaplama banyolarının ve kaplamaların özellikleri

	BanyoTipi				
Kaplama Özellikleri	**Sülfat**	**Sülfat**	**Sülfat**	**Fosfat**	**Fosfat**
Serbes Asit	Sülfürik	Sülfürik	Sülfürik	Fosforik	Fosforik
Alaşım Metali	-	Mg	Ru	Pt	-
Sıcaklık (°C)	40	50	50	40	40
Akım Yoğunluğu (A/dm^2)	1	1.5	2	3	2
Rodyum Konsantrasyonu (g/l)	2	5	5	2	2
Kalınlık	İnce	Kalın	Kalın	İnce	İnce
Görünüm	Parlak	Mat	Parlak	Parlak	Parlak
Sertlik (HV)	900	900	1100	800	900
Kaplama Saflığı	99.9	99.9	90	95	99.9
Kaplama Ağırlığı (mg/cm^2)	1.24	1.24	1.24	1.3	1.24
Elektrik Direnci (mΩ)	1.1	0.8	1.0	0.8	1.0
Kullanım	Kuyumculuk	Konnektör	Kuyumculuk ve elektrik	Kuyumculuk	Reflektörler

Rodyum kaplamalar, yaklaşık 2 gRh^{3+}/l ve 20 ml/l serbest sülfürik asit içeren çözeltilerde, 100-500 A/m^2 akım yoğunluğunda ve 30 sn kaplama süresinde yapılmaktadır. Kaplama kalınlığı 2-3 μm civarında olmaktadır. Dünyada bir kaç şirket tarafından üretilen (Degussa, leg-Or, Riedel de Haen) kaplama çözeltilerinde yüzey düzgünleştirici organik katkılar da bulunmaktadır [14,28].

2.5. Rodyum İçeren Endüstriyel Sulu Atıklar

Rodyum içeren atıklar temel olarak katı ve sıvı atıklar olarak ikiye ayrılabilir. Rodyumun en önemli tüketim kaynağı olan katalitik konvertörler aynı zamanda rodyum içeren en önemli atıklardır. Bunun yanında kimya tesislerinde katalizör olarak kullanılan platin grubu metallerde atık olarak çıkabilmektedir [29]. Ülkemizde ise rodyum içeren en önemli atık, rodaj banyoları nedeniyle oluşmaktadır. Kuyumculuk sektöründe kullanılan bu kaplama çözeltileri; içerdikleri Rh^{3+} konsantrasyonunun belirli konsantrasyonların altına düşmesine halinde kaplama kalitesinin düşmesine ve bozuk yüzeyli kaplamaların yapılmasına neden olurlar. Dolayısıyla bu çözeltilerin değişitirilmesi gerekmektedir. Peki ne kadardır bu çözeltilerin miktarı ve ekonomik karşılığı;

Ülkemizde yılda 270 ton altın takı üretilmektedir. Son yıllarda artan bir trendle özellikle ülkenin batısında yer alan genç kuşak tüketiciler beyaz renkli takıları tercih etmektedirler. Diğer taraftan özellikle japonya ve avrupalı tüketicilerin takı tercihleri genellikle beyaz renkli takılar yönündedir. Bunun sonucu her ne kadar resmi bir istatistik mevcut değilse de, yıllık beyaz renkli takı üretiminintoplam içinde % 15 lik bir pay aldığını kabul edersek, yıllık üretilen beyaz renkli takı miktarı 40,5 ton (40500 kg) dur. 1 kg takının rodyum kaplanmasında 2 g/l Rh^{3+} içeren banyodan, 1 litre kullanılmaktadır. Yani yıllık olarak tüketilen rodyum banyo çözeltisi miktarı 81.000 litredir. Rodaj banyo atıklarının ortalama olarak 0,2 g/l Rh^{3+} içerdikleri zaman kullanılamadığını kabul edersek, yıllık olarak rodaj banyo atıkları ile atılan rodyum miktarı 16200 g = 521 ons rodyuma tekabul etmektedir. 1 ons rodyum 1200 USD olduğuna göre, yıllık atılan rodyumun maddi değeri **625.000 USD** seviyelerine ulaşmaktadır.

Yaklaşık 81.000 litre hacmindeki bu sıvı atıklara şu anki koşullarda ülkemizde yapılabilecek çok fazla bir şey bulunmamaktadır. Ortalama 0.1-0.4g Rh^{3+} / l içeren bu çözeltiler ya kanalizasyona deşarj edilmekte yada toplandıktan sonra ülkemize rodyum kaplama banyoları satan yabancı şirketlere geri gönderilmektedir. Bu sıvı atıkları ucuza alan yabancı şirketler atıkların içerdiği değerli metalleri geri kazandıktan sonra çok büyük paralara tekrar geri satmaktadırlar.(2 g Rh içeren 100 ml kaplama çözeltisinin Mart 2002 fiyatı 125E'dir.) Dolayısıyla ülkemizden önemli ölçüde bir değerli metalik değer ülke dışına çıkmaktadır. Aslında bu atıkların

yurtiçinde işlenmesi görevini üstlenebilecek yetenekte kurum ve kuruluşlar bulunmaktadır. Üretim ve geri kazanım teknolojisi, fiyatı yüzünden saklı tutulan rodyum ve diğer platin grubu metallerin araştırmasına yeterli maddi kaynakların aktarılması ve konu üzerinde ciddiyetle durulması durumunda bu teknolojiler elde edilebilir. Burada belirtilmesi gereken bir diğer önemli hususta rodyum geri kazanımının yapılmasında çevresel kaygıların ön planda olmadığıdır. Çünkü rodyumun canlılar üzerinde herhangi bir zararlı etkisi olmamakla birlikte atık sularda rodyum konsantrasyonunu belirten üst sınırlarda bulunmamaktadır. Yani rodyum geri kazanılması tamamen ekonomik nedenler yüzünde olmaktadır [10, 29-31].

3. KONUYLA İLGİLİ DAHA ÖNCE YAPILAN ÇALIŞMALAR

Platin grubu metallerin geri kazanılmasına yönelik yayınlar bulunmaktadır. Yayınlar solvent ekstraksyion ağırlıklı olmak üzere, hidrometalurjik geri kazanım ve rodyum elektrolizi konularındadır.

A.Saric ve arkadaşları [32], rodyumnitrat çözeltilerinden NaOH, NH_3 ve ürotropin ilavesi ile rodyumhidroksit çöktürüp ürünün kimyasal karakterizasyonunu yapmışlardır. Çalışmada incelenen parametreler; pH, süre, sıcaklık, reaktif, ve atmosfer koşullarıdır. Elde edilen ürün üzerinde de XRD, DTA/TG , FT-IR çalışmaları yapılmıştır. Çöktürülen rodyumhidroksitin termal parçalanma deneyleri 300-1000°C arasında yapılmıştır.amnonyak ile pH ~10.4 değerinde yapılan çöktürme deneyleri sonrasında 500°C'de kalsine edilmiştir. Elde edilen malzemeye yapılan XRD çalışmalarına göre α-Rh_2O_3 ve RhO_2 olmak üzere iki kristal yapı tespit edilmiştir. Sıcaklığın arttırılması ile birlikte RhO_2'nin azaldığı ve 650°C'de nin tek faz olarak kaldığı, 1000°C nin geçilmesi durumunda da β- Rh_2O_3'nin oluştuğu belirtilmiştir. Aynı çöktürme deneyleri pH 9 değerinde NaOH ile yapılmıştır. Çöken hidroksit amorf yapılıdır. Ancak 400°C'nin üzerinde kristalleşmektedir. Amonyak ile yapılan çöktürme deneylerinde olduğu gibi 600°C üzerinde α-Rh_2O_3 tek faz olarak kalmaktadır. Farklı olarak 900°C üzerinde yapılan kalsinasyonlarda β- Rh_2O_3 fazı, α-Rh_2O_3 ile birlikte görülmektedir. Elde edilen rodyumhidroksitler, ürotropin ile karıştırılarak 300°C'de bir gün bekletilerek metalik rodyum elde edilmiştir. Ancak deneyler esnasında patlama gözlenmiştir.

Soy metalleri içeren atık çözeltilerde Zn sementasyonuna alternatif olarak kimyasal redüktanların kullanıldığı çalışma 2001 yılında H.G. Julsing ve arkadaşları [31] tarafından yapılmıştır. Dieteilentriamin fabraikasının atık sularında platin grubu metaller ortalama 1026$\mu g.cm^{3-}$ Pt, 292$\mu g.cm^{3-}$ Pd, 224$\mu g.cm^{3-}$ Ir, 201 $\mu g.cm^{3-}$Rh, 25$\mu g.cm^{3-}$ Ru içermektedir. Çalışmada kimyasal redüktanın konsantrasyonu, proses sıcaklığı, proses başlangıç pH değeri, çökme zamanı ve çöktürmede kullanılan

flokülant ilavesinin etkileri incelenmiştir. Atık sulardan platin grubu metalleri geri kazanmaya yönelik olan bu proses özellikle platin, paladyum ve rodyum için %80'in üzerinde verimlerle çalışmaktadır. Ancak iridyum çöktürmede proses zayıf kalmaktadır. Proses optimizasyon deneyleri sonucunda, başlangıç pH değeri 1.5 olarak belirlenmiş, 30 g/l'lik ve 100°C sıcaklıkta en iyi sonuçların elde edildiği tespit edilmiştir. Platin grubu metallerin çinko ile sementasyonu yerine geliştirilen bu yöntem ile aynı maliyet %53 oranında düşürülmüştür. Yukarıda verilen optimimum şartlarda Rodyum için çökme verimi %82 olarak tespit edilmiştir.

1996 yılında E.Benguerel ve arkadaşları [10] rodyum metalurjisi ve geri kazanım proseslerinin anlaşılmasında büyük rol oynayacak çok önemli bir çalışmalarını yayınlamışlardır. Çalışma rodyum üretim ve geri kazanımını bir hayli zor kılan kimyasal mekanizmaların açıklanması ve rodyumun klorür komplekslerine ait teorik ve kinetik kararlılık diyagramlarının ayrıntılı irdelenmesi ile tamamlanmıştır. Rodyum üretiminde klasik kimyasal çöktürme/geri çözme teknolojisini kullanan bir firmanın akış şeması üzerinde prosesin zorlukları anlatılmış ve son yıllarda oldukça güncel olan solvent ekstraksiyon tekniklerinin kullanımı hakkında önemli bilgiler vermişlerdir.

T.Angeldis [33] 2001 yılında gerçekleştirdiği çalışmada otomobil katalitik konvertörlerinden laboratuvar boyutta Rodyum ve Platin geri kazanımı konusunda bir çalışma gerçekleştirmiştir. Çalışma iki kademeli liç ile başlamaktadır. İkinci liç kademesi oksitleyici kimyasallar içermektedir. Bu sayede rodyum ve platin çözeltiye geçmektedir. Bir sonraki proses adımı, sementasyondur. Asidik çözeltiler öncelikle nötralize edildikten sonra, Alüminyum döner disk ile sementasyon yapılmakta ve rodyum ve platin metalik halde çöktürülmektedir. Sementasyon 500 rpm ile dönmekte olan alüminyum disk üzerinde, $PbCH_3COO$ varlığında, 30 mg / $h.m^2$ hızında gerçekleşmektedir.

L.Benner ve arkadaşları [34] kaplama çözeltilerinden rodyum geri kazanımına yönelik çalışmada redükleyici reçine kullanmışlardır. Amborane 345 isimli redükleyici reçine ile çözeltinin reçine içerisinden geçirilmesi ile metalik rodyum elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda, farklı anyonların etkisi(sülfat ve fosfat), anyon konsantrasyonları, pH değeri ,sıcaklık ve reçine / Rh oranı incelenmiştir. Amborane 345 ile sülfat ve fosfat ortamından rodyum geri kazanımının kolayca

yapılabildiği sülfat ve fosfat anyonlarının 15 g/l'ye kadar sistemi etkilemediği tespit edilmiştir. Çözelti pH değerinin artması geri kazanma oranını arttırmaktadır, pH 3 değeri optimum noktadır. Aynı şekilde sıcaklığın artışıda verimin artmasına neden olmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda pH değeri ve sıcaklığın rodyum geri kazanımını etkileyen en önemli iki parametre olduğu tespit edilmiştir. Deney sistemlerinin optimizasyonu sonucu pH 3 değerinde 24 saat deney süresi, 1:10 Reçine/rodyum oranında ve 50 °C 'de rodyumun %100 oranında geri kazanıldığı tespit edilmiştir.

C.Jing ve arkadaşları [35] rodyum ve iridyumun rafinasyonuna yönelik dört bölümden oluşan bir çalışma yapmışlardır. Çöktürme, redüksiyon, solvent ekstraksiyon ve iyon değişimi yöntemleri ile ilgili deneyler yapılmıştır. Rodyum tozlarının sodyumbisülfat ile ergitilmesi ile rodyumsülfat eldesine çalışan araştırıcılar, 0.015-0.007 mm boyutlarındaki tozları 500°C'de 8 saat tutarak rodyumun %89.4'ün çözünebilir rodyumsülfat bileşiği oluşturmasını sağlamışlardır.

M. Shafiqul ve arkadaşları [27] platin grubu metallerin arasından rodyumun solvent ekstraksiyon ile ayrılmasını ilişkin deneysel çalışmalarını 1997 yılında hydrometallurgy dergisinde yayınlamışlarıdır. Çalışmada organik solvent olarak KELEX100 ticari ismi ile bulunan organik yükleyici olarak kullanılmıştır.proses klorür ortamında çalışmaktadır. Ve yükleme kademesinde incelenen parametreler, çözeltideki hidroklorik asit konsantrasyonu ve sisteme kalayklorür ilavesinin yapılmasıdır. Rodyum için kalayklorür ilavesi ile çok yüksek %100'e yakın yükleme verimi elde edilmiştir. Ancak sıyırma kademesiden aynı verimleri yakalayamamışlardır. Tek başlarına denenen sıyırma çözeltileri rodyumun en fazla %15'ini çözeltiye geri alabilmiştir. Sisteme oksitleyicilerin katılması ile denenen otuzüç farklı sıyırma çözeltisi ile yapılan sıyırma çalışmaları sonucunda sıyırma verimi max. %67 olmuştur.

Benzer bir çalışma 1998 de L.Zou ve arkadaşları [36] tarfında yapılmış bu kez Tribütilfosfat kullanılmıştır. Redükleyici ajan olarak kalayklorür kullanılan solvent ektstraksiyon prosesinde, 60°C sıcaklık, 6M HCl konsantrasyonu, 5 dakika temas süresi ile 1:1 solvent/çözelti oranı iki saat dinledirme sonunda 4M HCl ile %100 verimle sıyrılmıştır.

Rodyumun solvent ekstraksiyonu ve adsorpsiyon özellikleri üzerinde J.M.Sanchez ve arkadaşlarının [37], Kovalev ve arkadaşlarının [38], E.R. Els ve arkadaşlarının [25], M.S.Alam ve arkadaşlarının [39], C.Nowottny ve arkadaşlarının [40], A.A.Mhasake ve arkadaşlarının [41], J. Kramer ve arkadaşlarının [42] yayınları bulunmaktadır.

4. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

4.1. Başlangıç Hammaddesi

Deneylerde, başlangıç hammaddesi olarak çeşitli kuyumculuk firmalarından temin edilşmiş olan atık rodaj banyo çözeltileri kullanılmıştır. başlangıç çözeltisinin kimyasal kompozisyonu verilmiştir.

Tablo 4.1. Atık Çözeltinin Rodyum [Rh3+] Konsantrasyonu ve pH değeri

Atık Çözelti Rodyum Konsantrasyonu	0,4 g / l
pH	<1

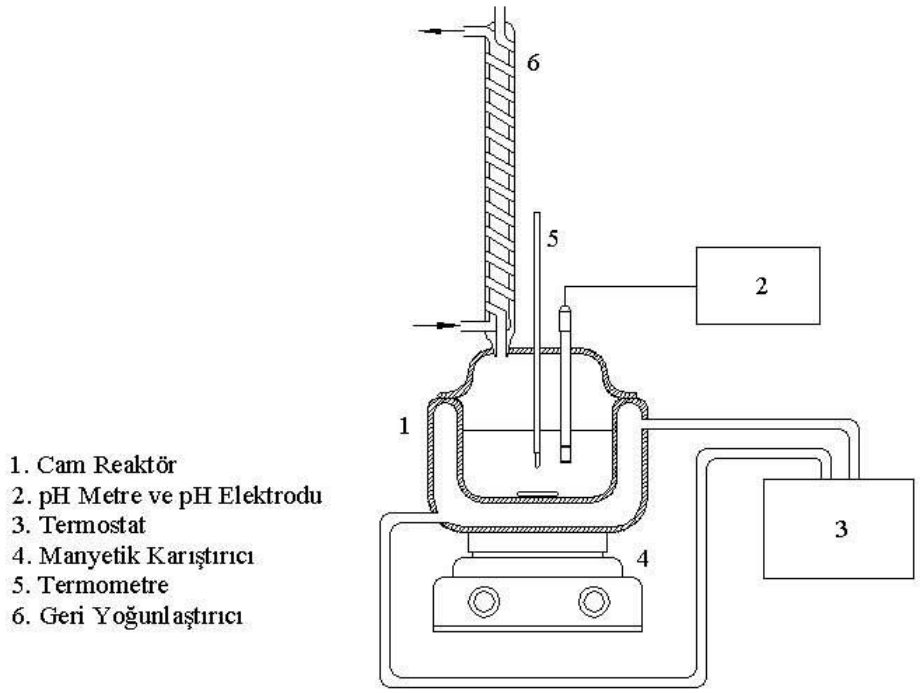
4.2. Deneylerde Kullanılan Malzeme ve Cihazlar

Hidrometalurjik yöntem ve prensiplerin kullanıldığı deneysel çalışmalarda ve numunelerin karakterizasyonunda çözelti analizleri için Perkin Elmer 3030 atomik absorpsiyon fotospektrometresi kullanılmıştır. Numunelere ait görüntüler JEOL 5010 Taramalı elektron mikrskobu ile EDS analizleri Noran EDS ünitesi ile gerçekleştirilmiştir. Termogravimetrik analizler ve DTA için Rigaku DTA-TG cihazı kullanılmıştır. Numunlerin kurutulmasında Nüve marka etüv kullanılmıştır. Numunelerin X ışınları difraksiyonları Philiphs XRD cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

Deneysel çalışmalarda sıcaklık kontrolü ± 0,1 ^{o}C hassasiyetle HAAKE D8 termostatla sağlanmıştır. pH ölçümleri NEL marka pH metre ve INGOLD pH elektrodu ile gerçekleştirilmiştir.

4.3. Deneylerin Yapılışı

Deneysel çalışmalar **Şekil 4.1**'de şematik olarak verilen düzenekte gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.1. Deney düzeneğinin şematik gösterimi

4.3.1. Hidroksit Çöktürme Deneyleri

Rodyum geri kazanımında hidroksit çöktürme deneyleri oldukça önemli yer tutmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar ile rodyumun hidroksit olarak çökme davranışları, maksimum verim sağlamaya yönelik koşulların belirlenmesi yanısıra teknolojk uygunluk kriterleri (süzülebilirlik, kolay ve ucuz kimyasal reaktif, çalışan ve çevre sağlığına zararsızlık vd.) de gözönüne alınarak çalışmalar yürütülmüştür.

4.3.1.1. Çöktürme pH değeri Deneyleri

Nötralizasyon olarak da adlandırılan hidroksit çöktürme birinci derecede pH değerine bağlı bir prosestir. Optimal pH değerinin tespiti amacıyla, çift cidarlı reaktörde, 250 ml başlangıç çözeltisi ile farklı pH değerlerinde çöktürmeler yapılmıştır. Farklı pH

değerlerinde yapılan deneylerde bazı deneylerde ilk dakikalarda sık aralıklarla olmak üzere genelde sistemden yarım saatlik periyotta numune alınarak çözeltide kalan Rh^{3+} iyon konsantrasyonundan hareketle çökme verimi hesaplanmıştır. Çözelti pH değeri ± 0.1 hassasiyetle ayarlanmıştır.

4.3.1.2. Çökme Süresi Deneyleri

Sürenin rodyumhidroksit çöktürme verimine etkisinin incelenmesi için yapılan deneyde pH değeri ayarlandıktan sonra çözeltilden 24 saat, 1 hafta ve 1 ay sonunda numune alınarak çökme hızının zamana bağlı değişimi incelenmiştir. Deney süresinin bu kadar uzun seçilmesinin nedeni deneysel sonuç bölümünde ayrıntılı olarak ele alınacaktır.

4.3.1.3. Çöktürme Sıcaklığı Deneyleri

Sıcaklık deneyleri için oda sıcaklığından başlanarak, 30-40-50-55-60-65-70-75 °C sıcaklıklarında sabit koşullarda deneyler yapılmış ve çözeltilerden yarım saat sonunda numune alınarak analiz edilmiştir. Sıcaklık deneylerinde çözelti sıcaklığı termostatik banyo ile ±0.1°C hassasiyet ile ayarlanmıştır.

4.3.1.4. Çöktürme Reaktifleri Deneyleri

Farklı bazik reakstifler kullanılarak yapılan hidroksit çöktürme deneylerinde reaktif türlerinin çökme verimine etkisi incelenmiştir. Bu kısımda kullanılan reaktifler; NaOH, KOH, $Ba(OH)_2$, NH_3, $NaHCO_3$'tür. Deneyler esnasında analitik kalite kimyasallar kullanılmıştır.

4.3.1.5. Çökmeye Flokülantların ve Aşılayıcıların Etkisi

Flokülantların etkisinin incelenmesi için iki ayrı flokülant denenmiştir deney şartları olarak optimum şartlar seçilmiştir.

Rodyum hidroksit deneylerinden 1 – 2 – 3 ve 5 kat oranında aşılayıcı ilavesinin çökme verimi üzerine etkilerinin incelenmesi için bu deneyler gerçekleştirilmiştir.

4.3.1.6. Geri Çözme Deneyleri

Farklı deneysel şartlarda elde edilen ve sabit sıcaklık / sabit sürede kurutulan rodyumhidroksitlerin sülfürik asit içerisindeki geri çözünme miktarlarınının oranına göre geri çözünme davranışları incelenmiştir.

4.3.2. Rodagal ile Metalik Rodyum Çöktürme Deneyleri

Rodagal ile çöktürme deneylerinde pH değerini, reaktif konsantrasyonu ve sıcaklık değişimlerinin etkileri incelenmiştir.

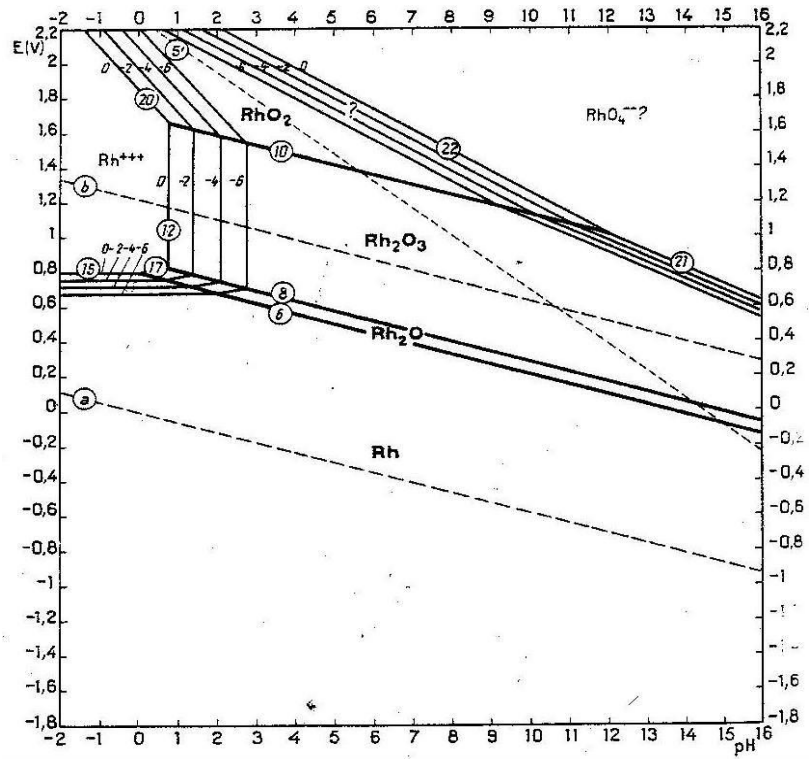
5. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Bu bölümde yapılan deneysel çalışmaların sonuçları temel metalurjik ve kimyasal yaklaşımlar ve karakterizasyon prensipleri ile yorumlanmıştır.

5.1. Çöktürme pH değeri Deneyleri Sonuçları

Hidroksit çöktürme, hidrometalurjik uygulamalarda; kimyasal bileşikler arasında geçiş, rafinasyon, ayırma ve geri kazanım vb. amaçlı olarak kullanılan vazgeçilmez bir proses adımıdır. Metalhidroksitler suda çözünürlüğü bulunmayan ve optimum çökme pH değeri metalden metale değişen ince taneli, jel yapıya yakın, amorf veya kristalin kimyasal bileşiklerdir. En önemli karakteristikleri filtrasyonlarının güçlüğü ve ince taneli olmalarıdır [43-45]. Metal-su sistemlerinde hidroksit oluşum koşulları ve buna bağlı olarak da hidroksit çöktürme pH değerlerini teorik olarak çözünürlük katsayılarından ve termodinamik prensiplerden hareketle hesaplanabilmektedir. Ancak pratikte bir metal-su sisteminde hidroksit oluşum koşulları Pourbaix diyagramlarından tespit edilebilmektedir.

Hidroksit çöktürme sistemlerinin yorumlanmasında ve genel koşullarda stabil faz alanlarının tespit edilmesimnde kullanılan temel diyagram olan Pourbaix diyagramı Rh-H_2O sistemi için, **Şekil 5.1**'de verilmiştir.



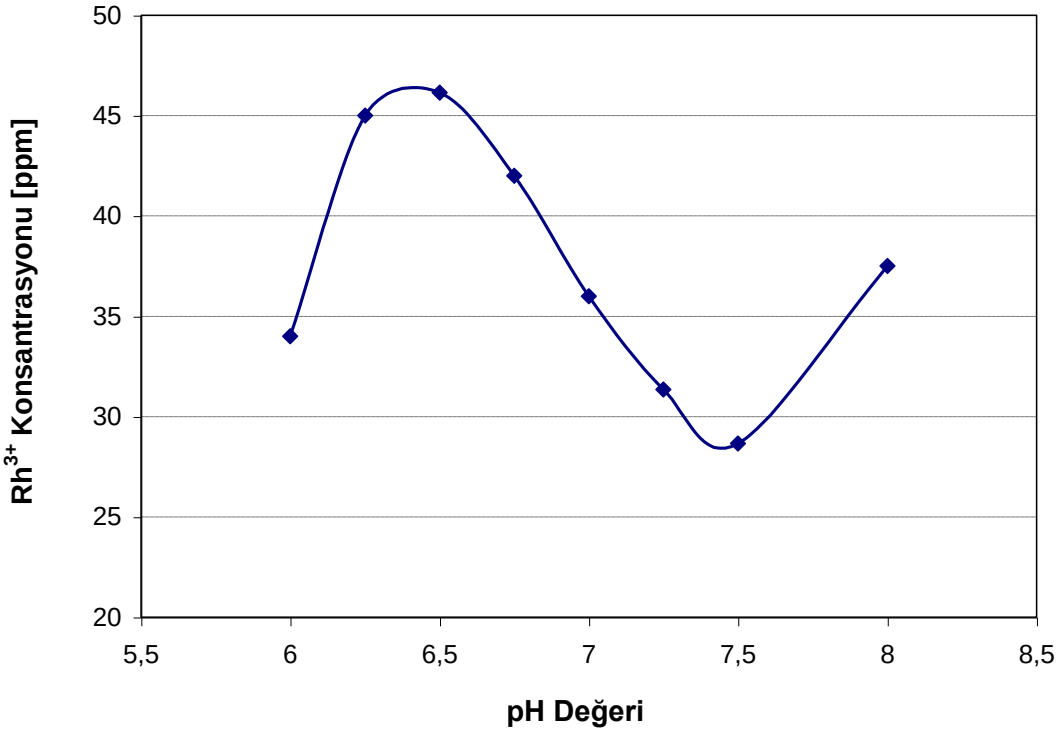
Şekil 5.1. Rodyum-Su sistemine ait Eh-pH diyaramı

Rh-H_2O sistemi incelendiğinde, Rh $^{3+}$ bölgesinden $Rh(OH)_3$'e geçiş, reaksiyon 5.1 de verilen reaksiyon uyarınca gerçekleşmekte ve reaksiyon dengesi çözelti pH değerine ve Rh^{3+} iyon konsantrasyonuna bağlı olduğundan dolayı çözeltide mevcut Rh^{3+} konsantrasyonuna bağlı olarak pH 1 – 2 arasında olmaktadır .

$$2Rh^{3+} + H_2O = Rh_2O_3 + 6H^+ \qquad \log(Rh^{3+}) = 2.56 - 3pH \qquad (5.1)$$

Ancak Eh-pH diyagramlarının termodinamik verilerle elde edildiği ve kinetik faktörleri içermediği de gözden kaçırılmamalıdır. Deneysel çalışmalar esnasında pH 1 – 4 aralığında sistemde gerek gözle görülebilir gerekse kimyasal analiz sonuçlarına göre herhangi bir değişiklik olmamaktadır, yani termodinamik hesaplamaların aksine hidroksit oluşumu gerçekleşmemektedir. Ancak pH 4'ten sonra sistemde çökme başlamaktadır ve çökme verimi çok düşüktür. Literatürde [2,4,5] düşük pH değerlerinde (4 – 5,5) oluşturulan hidroksitlerin geri çözünme davranışlarının çok zayıf olduğu ve bu aralıkta oluşan rodyumhidroksit lapasının geri çözünme eğiliminin diğer bir deyişle oluşan rodyumoksitin (rodyumhidroksit) asitlere karşı dayanımının yüksek olduğu belirtilmektedir. Bu çalışmada elde edilen lapalar rodyum geri kazanımı amacıyla tekrar geri çözündürüleceğinden dolayı, oluşacak

çökeleğin asidik çözeltilerde geri çözünme davranışı önem taşımaktadır. Bu nedenle bu tez çalışmasında gerek geri kazanım randımanın düşüklüğü gerek ise geri çözünme davranışının negatif etkilerinden dolayı Ph 4-6 aralığında çöktürme verimi ve oluşan çökelekle ilgili çalışmalar yapılmamıştır ve rodyumhidroksit içeren çözeltilere uygulanan pH değerine bağlı çökme verimini gösteren grafik Şekil 5.2' de verilmiştir.



Şekil 5.2. pH değerinin çökme verimine etkisi

Bir metal sistemi için hidroksit çöktürme reaksiyonlarını genel olarak ele alırsak;

$$Me^{n+} + n\ H_20 \rightarrow Me(OH)_n + n\ H^+ \qquad (5.2)$$

Hidroksit oluşum reaksiyonu reaksiyon 5.2 deki gibi gösterilmektedir. Rodyum için bu reaksiyonu yazarsak;

$$Rh^{3+} + 3H_20 \rightarrow Rh(OH)_3 + 3H^+ \qquad (5.3)$$

Çözeltiye nötralizasyon amaçlı olarak bazik reaktif ilavesi yapıldığından dolayı, hidroksit çöktürme deneylerinde gerçekleşen reaksiyon ise aşağıdaki gibidir.

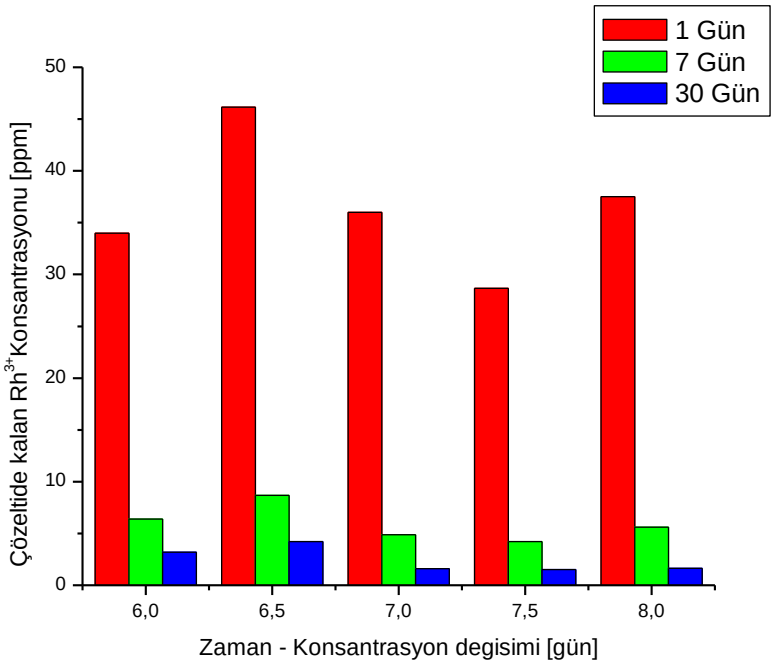
$$Rh_2(SO_4)_3 + 6Na0H \rightarrow 2Rh(OH)_3 + 3Na_2(SO_4) \quad (5.4)$$

Şekil 5.2' den görüldüğü gibi rodyumhidroksit çöktürmede en düşük çözeltide kalan rodyum miktarına pH değeri 7.5 değerinde ulaşılmaktadır. Hidroksit çöktürme sonuçlarının verildiği Şekil 5.2 incelendiği zaman, pH 6.5 değerinde görülen gayri nizami çıkış tekrarlı deneyler sonucunda elde edilmiş bir veri olup düşük pH'larda görülen olayın benzeridir. Bu pH değerinde oluşturulan bileşiğinde geri çözünmesi mümkün olmamaktadır.

Rodyumun sülfat kökü ile olan kompleks yapma eğiliminin pH 6.5 değerinde sistemin kimyasal ve fizikokimyasal dengesinde meydana gelebilecek bir değişim bu tür bir etkiye yol açabileceği tahmin edilmektedir. Eğrinin beklenin aksine davranış sergilemesinden dolayı pH 6 ve 6.5 değerinde elde edilen deney sonuçları üç tekrarlıdır ve verilen sonuçlar bu üç deneyin ortalamasıdır.

$Rh(OH)_3$ oluşumu reaksiyonu 5.2'de gösterildiği gibi gelişmekte ve oluşan hidroksitin genel yapısı, $Rh_2O_3 \cdot 5\ H_2O$ şeklindedir [15]. Ancak, farklı pH'larda üretilen $Rh(OH)_3$ farklı sayıda kristal suyu içerir ve kristal suyundaki bu farklılıklar çöktürülen tuzların geri çözünme davranışlarını belirlemektedir [4]. Oluşan çökeltinin çökme şartlarına bağlı olarak çok kolay çözünebilen veya asidik çözeltilerde hiç çözünmeyen bileşimlere ulaşmak mümkün olmaktadır.

Şekil 5.2'de elde edilen deneysel sonuçlar 24 saatlik çökme süresi sonunda elde edilen sonuçlardır: hidroksit çöktürme proseslerinde dinlendirme süresinin uzatılması çoğu zaman çökme miktarının artması, bir başka değişle çözeltideki metal iyon konsantrasyonunun düşmesi anlamına gelmektedir. Ancak burada tekno-ekonomik analizler bu dinlendirme süresine direkt olarak etki etmektedir çünkü sürenin uzatılması, 24 saat çalışan sistemler için hacimlerin dinlenmede bulunan çözeltiler kadar artması ve zaman kaybı anlamına gelmektedir. Buna rağmen rodyumhidroksit lapasının pH değerine bağlı olarak bazen çok uzun sure askıda kalması ihtimaline karşı, çökme zamanının hidroksit oluşum zamanına etkisini 1, 7 ve 30 gün sonunda sabit pH koşullarında çözeltide kalan rodyum konsantrasyonu üzerinden tespit edilerek Şekil 5.3'de gösterilmiştir.



Şekil 5.3. Zamanın hidroksit çöktürme prosesinde konsantrasyona etkisi

Şekil 5.3'den görüldüğü gibi dinlendirme zamanının arttırılması ile birlikte hidroksit çökme verimi arttırılabilmektedir. 1 - 7 gün arasında konsantrasyonda 7 kat civarında düşme gözlenirken, 7 gün ila 30 gün arasında ancak 2 kat fark gözlenebilmektedir. Konsantrasyonun zamana bağlı olarak düşmesi iki türlü açıklanabilir. Birinci yaklaşım, ince taneli, askıda kalmış taneciklerin zamanla çökmesi, ikinci yaklaşım ise hidroksit çökme reaksiyonun yavaş geliştiği ve bu süre içinde devam ettiğidir. Deneysel çalışmalar esnasında bu sorunun cevabını bulabilmek için hidrosit çöktürme deneyi yapıldıktan sonra, çözelti 2 filtreden analitik huni yardımıyla süzülmüştür. 1 hafta ve daha uzun zaman deneylerinden sonra süzülmüş çözeltide, askıda tanecikler ve joje dibinde birikmiş hidroksit jelleri gözlenmiştir. Buna rağmen 1 hafta ve 30 gün sonunda inilen oldukça düşük konsantrasyonları göz önüne alıp hidroksit çöktürme kademesi için bu kadar uzun süre beklenmesi teknolojik uygulamada mümkün değildir.

Şekil 5.2'de çözelti pH değerininde 6,5 olduğu durumda 24 saat deneylerinde gözlenen pik, Şekil 5.3 görüldüğü gibi uzun süreli çökme koşullarında da gözlemlenmektedir. Yani pH değerinin 6,5 olduğu koşullarda gözlenen yükseliş oluşan hidroksitin çökme hızı veya yapısına bağlı olarak oluşan fiziksel bir durum

değil, literatür verileriyle de uyumlu olarak oluşan fazın karakteristik farklılığından kaynaklanmaktadır.

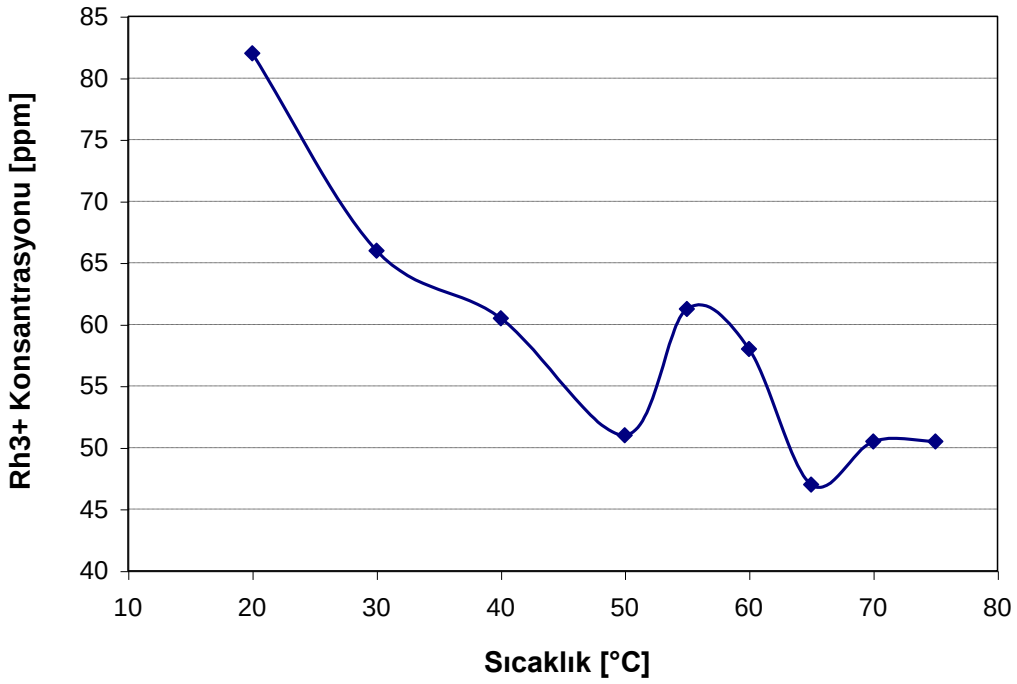
Hidroksit çöktürmenin temel etkin parametrelerinden bir taneside çözelti başlangıç konsantrasyonunun değeridir. Ancak bu çalışmada kullanılan atık çözeltiler zaten oldukça düşük konsantrasyona sahip oldukları için konsantrasyon değişiminin hidroksit çökme verimi üzerindeki etkileri incelenmemiştir.

5.2. Hidroksit Çöktürme Sıcaklığı Deney Sonuçları

Hidroksit çöktürme proseslerinde sıcaklığın artması ile çökme veriminin artması beklenen bir durumdur. Çünkü çöktürme proseslerinde; ulaşılmak istenen hedef nötralizasyon işlemi ile oluşan hidroksit jellerinden, (çözelti içinde bulunan çok küçük kolloidal kristalcikleri) taneciklerin bir araya gelerek büyümelerdir. Çözelti içinde bulunan çok küçük kolloidal bir kristalciğe çözeltide bulunan aşırı metal iyonlarının adsorpsiyonu ile kristal tanecik pozitif yüklenmiş durumdadır. Bu durumda yüzey etrafında bulunan iyonlardan – yüklü iyonları çekerken + yüklü olanları itecektir. Dolayısıyla kolloidal haldeki iki kristalciğin bir araya gelmesi için çarpışmalarının sağlanması gereklidir. Eğer tanecikler, etrafında ki negatif iyonik atmosferden dolayı çarpışamıyorlarsa bu elektrostatik kuvveti yenmek için,yuağılabilecek ilk müdahale çözelti sıcaklığının arttırılması ve böylelikle kristallerin çarpışma olasığının artırılmasıdır.

Diğer taraftanda artan sıcaklık, iyonun çözünme miktarlarını arttırmasına rağmen Ek= ½ mV^2 kinetik enerji denklemine gore, artan sıcaklık oluşan taneciklerin ve parçacıkların ortalama kinetik enerjilerini de arttırmakta ve sonuç olarak taneciklerin çarpışma ihtimallerinin yükselmesi ile sağlanan etki daha büyük olduğundan hidroksit çöktürme sistemlerinde artan sıcaklık ile çöken hidroksit miktarı ve oluşan taneceklerin ortalama çapı artmaktadır.

Özellikle rodyum gibi, katalitik özellikleri üstün ve kompleksleşme eğilimi yüksek bir metal ile çalışılıyorsa, sıcaklık deneylerinin önemi bir kat daha artmaktadır. Şekil 5.4‘de yarım saatlik deney süresinde farklı sıcaklıklarda yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar görülmektedir.

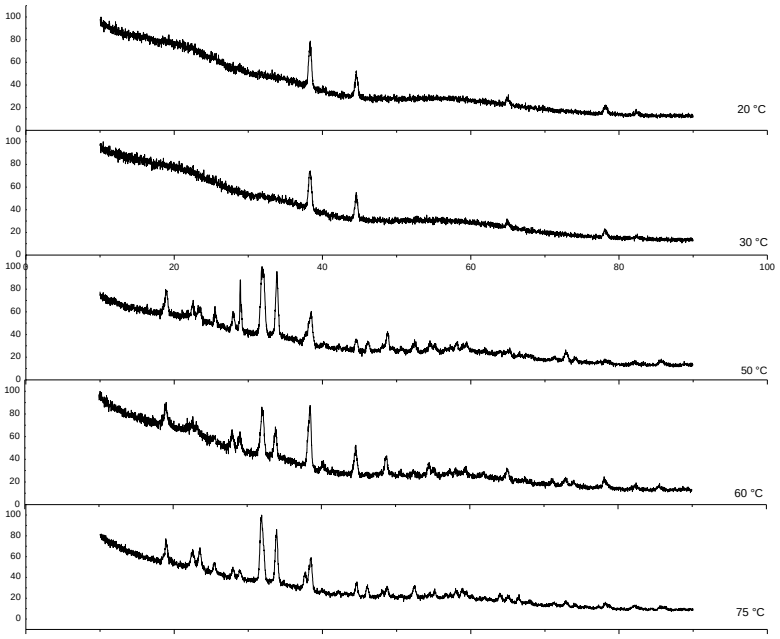


Şekil 5.4. Sıcaklığın çökme verimine etkisi

Deneysel çalışmalara 20°C sıcaklık ile başlanmış ve 50°C'de yapılan deneylere kadar sistemde teorilere ters düşen herhangi bir sonuç yada gözlem ile karşılaşılmamıştır ve 20 °C'de çözeltide 30 dakika sonunda 82 mg/l Rh^{3+} kalırken, 50°C'de Rh^{3+} konsantrasyonu 51 ppm'e inmiştir. Ancak 50°C-65°C arasında üç tekrarlı yapılan deneylerde teorik beklentilerin aksine sonuçlar elde edilmiştir. Bu sıcaklık aralığında hidroksit çöktürme sonrası, Rh^{3+} konsantrasyonları sırasıyla 61 ve 58 ppm olarak analiz edilmiştir. Bu dar sıcaklık aralığından sonra sıcaklık artışı ile beraber tekrar konsantrasyon düşüşü gözlenmekte ve nihayet 75 °C'de çözelti konsantrasyonu 47- 50 ppm mertebelerine kadar düşmektedir.

50-65 °C aralığıında meydana gelen verim düşüşünün nedeni literatürde açıklanmamış olmakla beraber bazı kaynaklarda [2,5] rodyum üretim ve rafinasyon proseslerinde 50°C'nin aşılmasının tavsiye edilmediği belirtilmektedir. Bu sıcaklıklar arasında $Rh(OH)_3$ yapısında meydana gelen değişikliklerin nedenlerinin bulanabilmesi için numuneler üzerinde DTA-TG ve XRD çalışmaları yapılmış, ayrıca numuneler taramalı elektron mikroskobunda da incelenmiştir. Ancak yapılan bu çalışmalarda belirgin bir farklılık kaydedilmemiş olmasına rağmen, 50°C üzeri sıcaklıklarda, $Rh[SO_4]_6^{3-}$ kompleks anyonu oluştuğu ve bu anyon rodyumhidroksit

çökme veriminin düşmesine neden olduğu tahmin edilmektedir. 50 – 65 ºC sıcaklıkları aralığında sisteme baryumklorür ilave edildiğinde, daha düşük ve daha yüksek sıcaklıklarda gözlemlenen $BaSO_4$ oluşumu ve buna bağlı olarak $Rh(OH)_3$ oluşumu bu sıcaklık aralığında gözlenmemektedir. Bu reaksiyonun gerçekleşmemesi bu sıcaklık aralığında koordinasyon değişimine bağlı olarak çözünmüş rodyumun, $Rh[SO_4]_6^{3-}$ kompleks anyonu haline geldiğine delil sayılabilir.



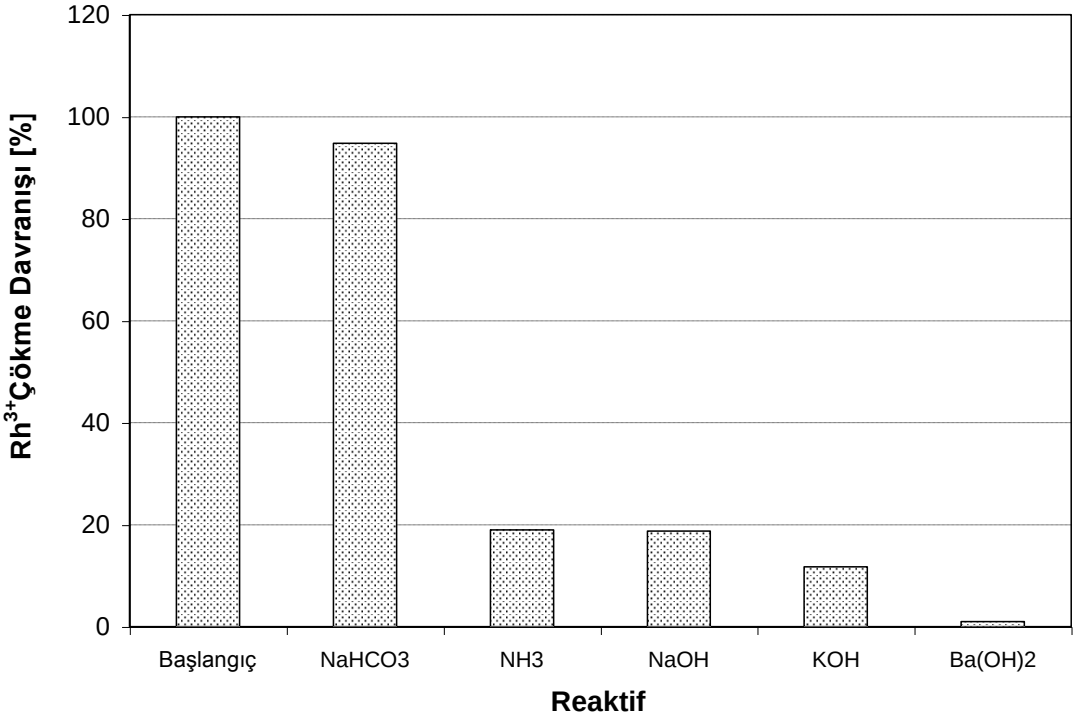
Şekil 5.5 Farklı sıcaklıklarda elde edilşmiş $Rh(OH)_3$ lere ait X-ışınları difraksiyon paternleri

Şekil 5.5 ten görüldüğü gibi 20 ve 30 °C ta elde edilen modifikasyonlar aynı iken 50°C tan itibaren difraksiyonun sağ tarafında yeni pikler ortaya çıkmaktadır. X-ışınları difraksiyon paternlerinden hareketle yapılan incelemede 50ºC tan önce oluşan hidroksitin α-Rh_2O_3 H_2O, 50°C'tan sonra oluşan hidroksitin ise β- Rh_2O_3 H_2O olduğu görülmektedir.

5.3. Farklı Reaktiflerle Yapılan Çöktürme Deney Sonuçları

5.3.1. Nötralizasyon Esaslı Çalışan Reaktifler ile gerçekleştirien $Rh(OH)_3$ Deney Sonuçları

Farklı bazik reaktifler kullanılarak aynı şartlarda yapılan hidroksit çöktürme deneyleri sonrasında farklı sonuçlarla karşılaşılmıştır. Sonuçlar toplu olarak Şekil 5.6' da verilmiştir.



Şekil 5.6. Farklı reaktiflerle yapılan çöktürme deney sonuçları

pH değeri 7.5 ve oda sıcaklığında yapılan deneylerden elde edilen sonuçlar, başlangıç çözeltisinin konsantrasyonu 100 birim kabul edilerek karşılaştırılmıştır. Deneylerde kullanılan farklı reaktiflerin çökme verimlerine etkilerini tek tek ele alırsak; sisteme bazik reaktif olarak sodumbikarbonat ilave edilmiş ve pH değerini 7.5 olarak ayarlanmıştır. Yapılan deney sonucunda rodyumhidroksit çökme verimi yok denecek kadar azdır.

İkinci deney aynı şartlarda çözeltiye amonyak ilavesi ile gerçekleştirilmiştir. Zayıf bir baz olan amonyak, metalurji sektöründe hidroksit çöktürme proseslerinde kullanılan aktif bir reaktiftir ve amonyak ile yapılan rodyumhidroksit çöktürme

deneylerinde çökme verimi %81' ulaşmıştır. Ancak rodyum gibi kompleks oluşturma eğilimi yüksek olan bir metalin amonyak ile çöktürülmesi durumunda prosesin ileriki adımlarını etkileyecek reaksiyonlar meydana gelmesi olasıdır. Bu nedenle literatürde rodyumhidroksit çöktürme proseslerinde amonyak kullanımına ait herhangi bir veriye rastlanılmamıştır. Amonyak kullanılarak yapılan nötralizasyonda elde edilen rodyum çöktürme verimi kabul edilebilir sınrlar dahilinde olmasına rağmen, çözeltide bulunması muhtemel diğer metallerin (Cu, Zn) amonyak ile amin kompleksi oluşturacakları ve nihai çözeltide kullanılamadığı için kalacak aşırı anonyaktan dolayı çöktürme sonrası kalan atık çözelti izin verilen kanalizasyona deşarj edilebilir atık su limitlerini zorlayabileceği gözönünde bulundurularak önerilmemektedir.

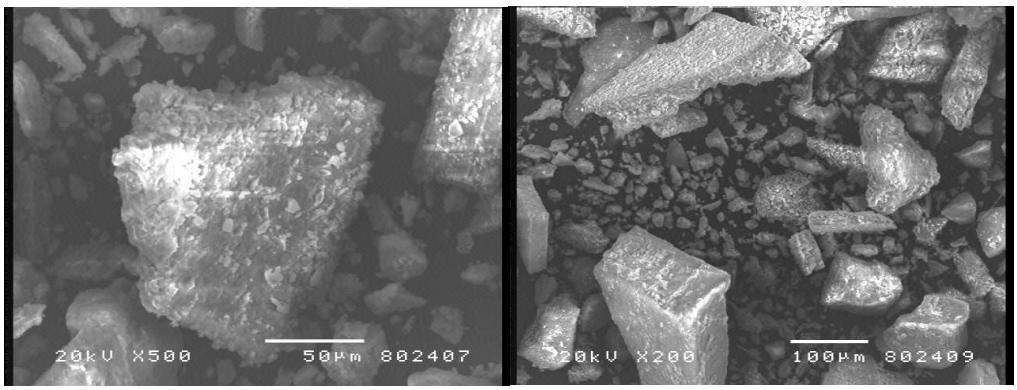
Nötralizasyonu gerçekleştirmek için diğer bir bazik reaktif olarak sodyumhidroksit seçilmiştir. Aynı şartlar ve süreler sonunda sodyumhidroksit ile de %81.25 lik çökme verimine ulaşılmıştır. Ulaşılan rodyum çöktürme randımanı amonyak ile elde edilen verime çok yakındır. Aynı deneyler potasyumhidroksit ile de tekrar edilmiştir. Bu reaktif ile %88'lik verimle rodyum çöktürme gerçekleştirilmiştir. Ancak potasyumhidroksitin, sodyumhidroksite nazaran çok daha pahalı ve korozif etkileri bulunmasından dolayı rodyumhidroksit çöktürme deneylerinde endüstriyel uygulama koşulları da düşünülerek optimal nötralizasyon reaktifi olarak sodyumhidroksit kullanılmasına karar verilmiştir.

5.3.2. Ligand Değiştirici Yapılan $Rh(OH)_3$ Çöktürme Deneyi Sonuçları

Son deneysel çalışmalar baryumhidroksit kullanılarak nötralizasyon deneyleri ile aynı şartlarda gerçekleştirilmiştir. Baryumhidroksit ile yapılan çöktürme deneyleri mekanizma olarak diğerlerine göre önemli bir farka sahiptir. Diğerlerinde çözeltinin nötralizasyonuna bağlı olarak oluşan sodyumsülfat yapısına bağlı olarak sülfat kökünden koparılan rodyum, $Rh(OH)_3$ olarak çöktürülürken, Bu tür sistemlerde rodyumhidroksit oluşumu çözeltinin pH değerinin bir fonksiyonu olarak değişen çözünürlük katsayısı üzerinden gerçekleşmektedir. Buna karşın çözeltiye periyodik cetvelin ikinci grubuna ait bir elementin tuzunun ilave edilmesi, çözünmeyen sülfat bileşiğinin oluşumunu zorunlu kılacaktır. Bilindiği gibi toprak alkali metallerin sülfat tuzu oluşturma afiniteleri çok yüksektir ve oluşturdukları sülfat tuzunun çözünürlük değeri ihmal edilecek seviyede çok düşüktür. (Örneğin $CaSO_4 \cdot 2H2O$ Kç =,4,93x10^{-5}

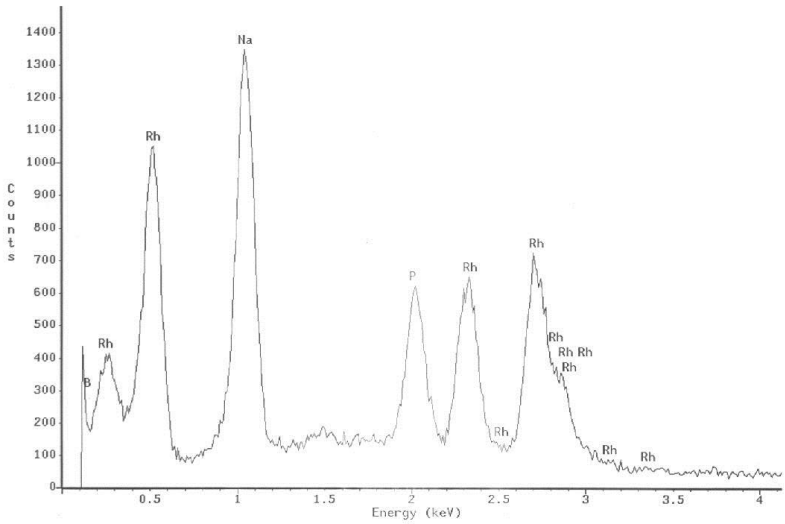
$BaSO_4 \cdot XH2O$ Kç $=1,1x10^{-10}$). Sisteme ilave edilen baryumhidroksit dissosiye olmakta ve baryum iyonu süratle sülfata bağlanarak sülfat tuzu halinde çökmektedir ve bu arada rodyumun sülfirik asitte çözünmesini yada potasyumbisülfat eritişi ile çözeltiye alınabilmesini sağlayan solvat tabakasındaki sülfat kökü de baryuma olan afinitenin yüksekliği nedeni ile baryum ile reaksiyona girmekte yani rodyum iyonu etrafındaki SO_4^-'den oluşan solvatın ve sülfat kaybına paralel olarak gelişen ligandın parçalanmasına bağlı olarak çözeltideki rodyum artık kompleks yapıda kalamadığından çözünürlüğünü kaybetmekte dolayısı ile suda çözünmeyen hidroksit oluşturarak çökmektedir. Bu reaksiyonlar gerçekleşirken çözeltide dissosiye olan baryumhidroksitten kaynaklanan serbest OH^- aynı zamanda çözeltinin nötralizasyonunu da sağlayarak rodyumun çözünürlük değerinin iyice düşmesine de yol açar. İki farklı çözünürlük azaltıcı mekanizmanın etkisi ile elde edilen rodyum geri kazanım verimi Şekil 5.6' dan görüldüğü gibi % 98 seviyelerindedir.

Ancak baryumhidroksit ile yapılan çöktürme deneyi sonrasında yapılan süzme işlemi sonucu tüm baryumsülfatta filtre de kaldığı için, baryumsülfat – rodyumhidroksit ayırımı için ayrı bir çaba gerekmektedir. Yani gerçekleştirilen çöktürme işleminde kullanılan tuz ile rodyum aynı anda katı faza geötiklerinden dolayı seperasyon sağlanamamaktadır. Hidroksit çöktürme kademesinin bir sonra ki adımı olan rodyumunklorür oluşturara geri çözme için, filtre üstü %37'lik HCl ile yıkanmıştır. Ancak burada baryumsüfat-rodyumhidroksit karşımından rodyumun geri çözünme oranı %70'ler mertebesinde olmakta ve $Rh(OH)_3$ yapısının %30'u baryumsülfat içersinide hapis kalarak çözünememektedir. Bu kayıbın giderilmesi için, HCl ile filtre yıkama işleminin birden fazla kere tekrar edilmesi gerekmektedir. Filtrasyon kademesi sadece baryumhidroksit ile yapılan deneyler sonucunda değil, tüm hidroksit çöktürme prosesleri için oldukça kritik bir proses adımıdır.



Şekil 5.7. Filtrasyon sonrası kurutulumuş $Rh(OH)_3$ bileşiklerinin SEM görüntüleri

Şekil 5.7'da verilen SEM görüntüleri, filtrasyon kademesi sonrasında yıkama yapılmadan numunelerin kurutulması sonucu elde edilmiştir. Şekil 5.8'de yukarıda verilen SEM fotograflarına ait EDS analiz sonuçları verilmiştir.EDS analizinden görüldüğü gibi tozların genel görüntüsü içerisindeki büyük kristaller $NaSO_4$ kristalleridir.



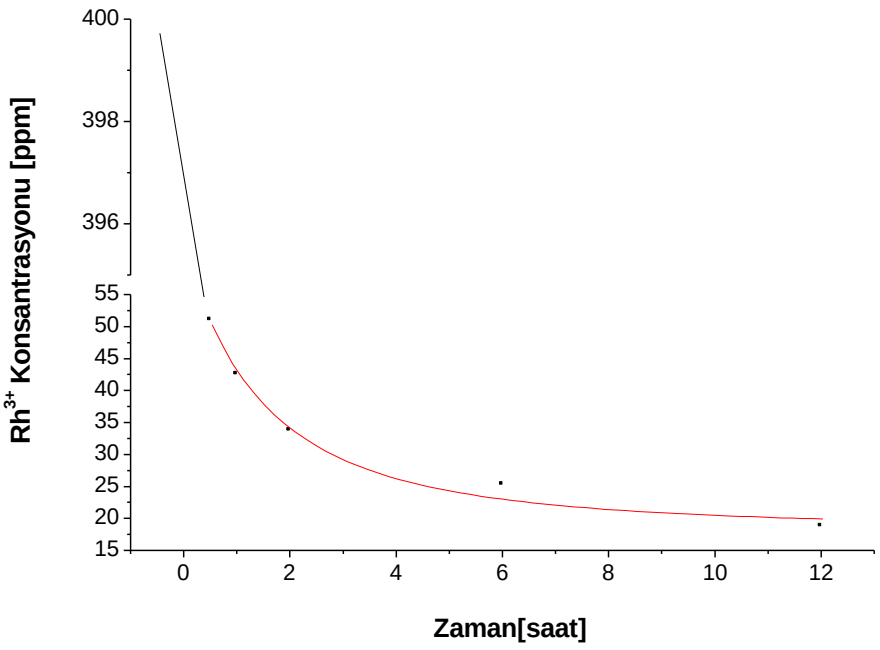
Şekil 5.8. Şekil 5.6.daki görüntüye ait EDS analiz sonucu

$NaSO_4$ kristallerinin oluşmasının nedeni zamana bağlı olarak rodyumhidroksitte meydana gelen modifikasyon değişimden kaçınmak için numunelerin mümkün olduğunca en kısa zamanda analize tabi tutulması kaygısı ile yeterince yıkanmamasından kaynaklanmaktadır. Ancak benzer problem rodyumhidroksitlerin geri çözünme davranışlarının zamana ve kuruma derecesine bağlı olarak değişmesi nedeniyle endüstriyel uygulamada da ortaya çıkmaktadır. Yetresiz yıkama nedeniyle

çökelekte kalan sodyumsülfat diğer proses adımlarına geçiş yapıldığında sistemin SO_4^{2-} ile kirletilmesi anlamına gelmektedir.

5.4. Optimum Şartlar , Kinetik ve Termodinamik Çalışma

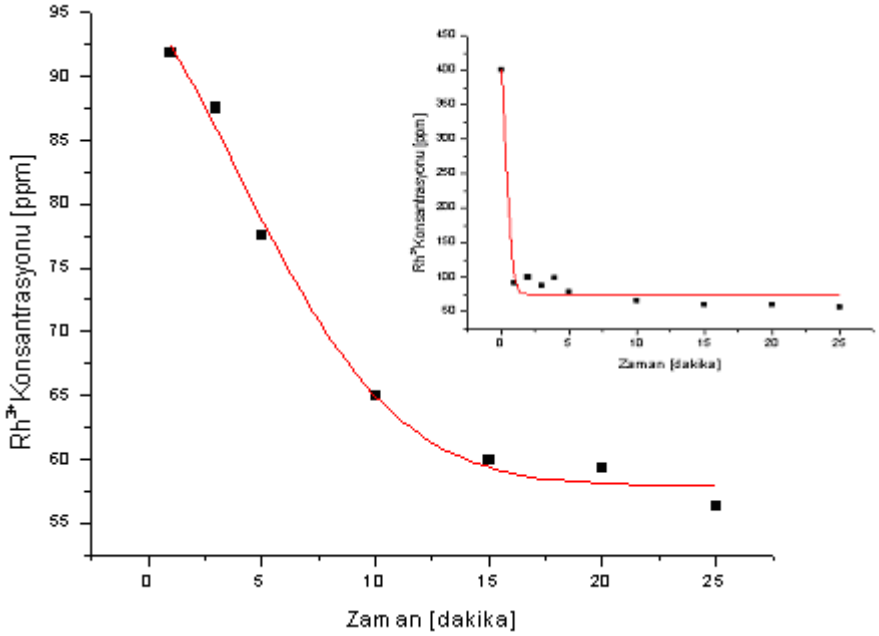
Aşılama ve flokülant ilavesinin rodyumhidroksit çökme verimine etkilerini incelemeden önce optimum şartlarda gerçekleştirilmiş deneylerde kinetik çalışmalar için toplanmış verilerin değerlendirilmesi ve reaksiyon kinetiğinin ortaya konması uygun görülmüştür. **Şekil 5.9**'da bu çalışmalar için elde edilen analiz sonuçları görülmektedir. Deneysel çalışma, 250 ml başlangıç çözeltisi kullanarak, pH 7.5, sıcaklık : 50°C ve reaktif olarak NaOH kullanılmıştır.



Şekil 5.9. 50°C için ilk oniki saat içerisinde konsantrasyon değişimi

Şekil 5.9'da elde edilen grafik yardımıyla hidroksit çökme reaksiyonunun ilk 1 saat içinde büyük ölçüde tamamlandığı tespit edilmiştir. Deneyler esnasında, pH değeri ayarlandıktan sonra sabit hızda karıştırma devam ederken sistemden belirlenen sürelerde numune alınmış, çift filtrede süzüldükten sonra çözelti analiz edilmiştir. Deneysel çalışma boyunca çözelti sıcaklığı 50 ± 0,1 °C'de tutulmuştur. Çalışmanın tamamlanabilmesi ve ilk beş dakika da gerçekleşen reaksiyonların ve kolloidal

tanelerde oluşan değişimlerin anlaşılabilmesi için, ilk beş dakikada birer dakika ve sonra da yarım saate ulaşılıncaya kadar beşer dakika arayla numune alınmış ve sonuçları Şekil 5.10'da gösterilmiştir.

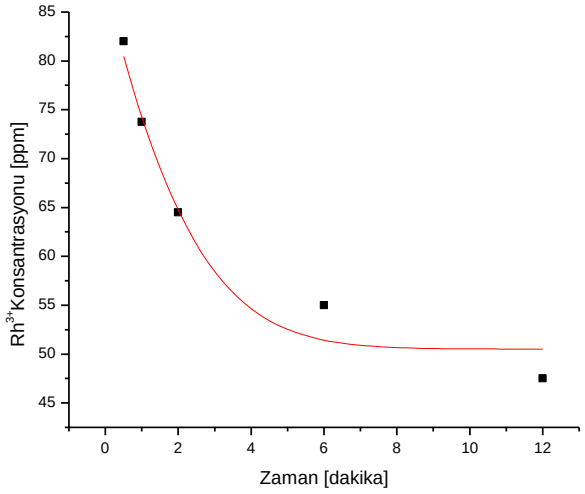


Şekil 5.10. 50° için ilk 25 dakika içinde konsantrasyon değişimi

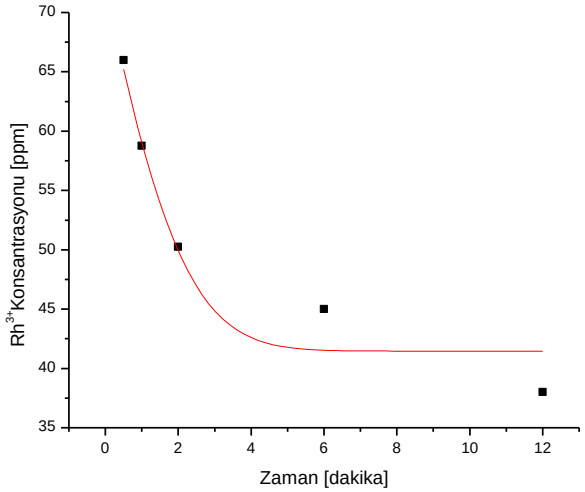
Şekil 5.10' da iç bölgede gösterilen ilk 25 dakikaya ait geğişim grafiğinden görüleceği gibi belirlenen optimum şartlarda yapılan deneysel çalışmada pH değerinin ayarlanmasından sonra ilk dakikada çözeltideki rodyum hidroksit konsantrasyonu yaklaşık 4 kat düşmektedir. İlk dakikadan sonra ise ilk yarım saate ortalama 50 ppm konsantrasyonla ulaşılmaktadır. İlk yarım saatte ulaşılan değerler kritik değerlerdir ve farklı ve daha düşük konsantrasyonlu çözeltilerden yapılan deneyler sonucunda da ilk yarım saat sonunda inilebilen mimimum konsantrasyon yaklaşık 50 ppm seviyesindedir.

Şekil 5.10' un içerisinde görülen küçük grafik başlangıç konsantrasyonuda eklenerek çizilmiştir. Grafiğin bu şekilde yorumlanması daha gerçekçi olacaktır. Sistem pH değerinin ayarlanması ile birlikte ilk dakika içinde çözelti içinde maksimum çökme hızı görülmektedir. Daha sonra ise zamana bağlı olarak konsantrasyon değişim hızı giderek düşmektedir.

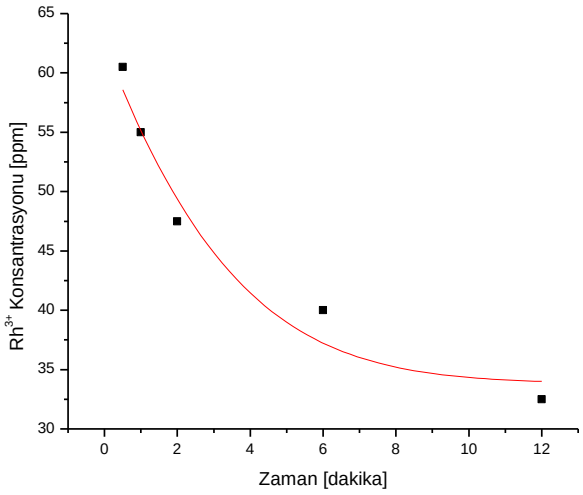
Kinetik çalışmanın tamamlanabilmesi için ilk oniki saat içinde ulaşılan konsantrasyon değerleri 20,30,40°C'ler için de tespit edilmişir.



Şekil 5.11. 20°C için ilk oniki saat içerisinde konsantrasyon değişimi

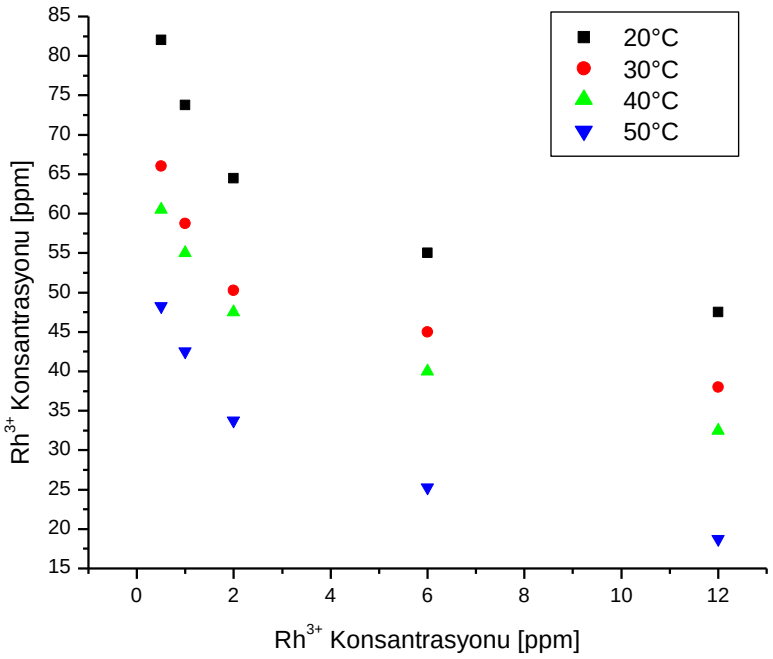


Şekil 5.12. 30° için ilk oniki saat içerisinde konsantrasyon değişimi

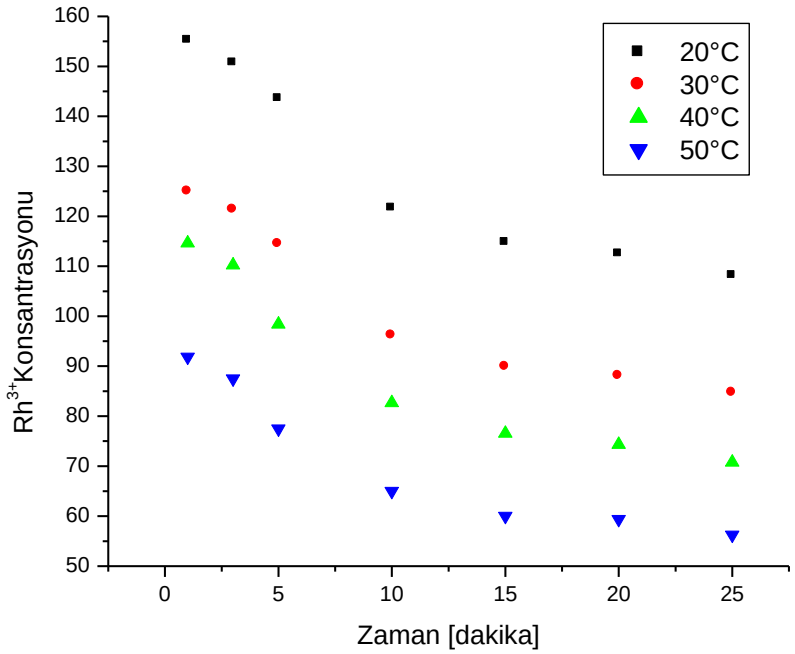


Şekil 5.13. 40°C için ilk on iki saat içerisinde konsantrasyon değişimi

Şekil 5.11, Şekil 5.12 ve Şekil 5.13'den görüldüğü gibi, sıcaklık sadece nihai konsantrasyon üzerinde etkili olmaktadır. Zamana bağlı çökme karakteristiği ise tüm sıcaklıklar için aynı olmaktadır.



Şekil 5.14. Farklı sıcaklıklarda çözeltide Rh^{3+} konsantrasyon değişimleri

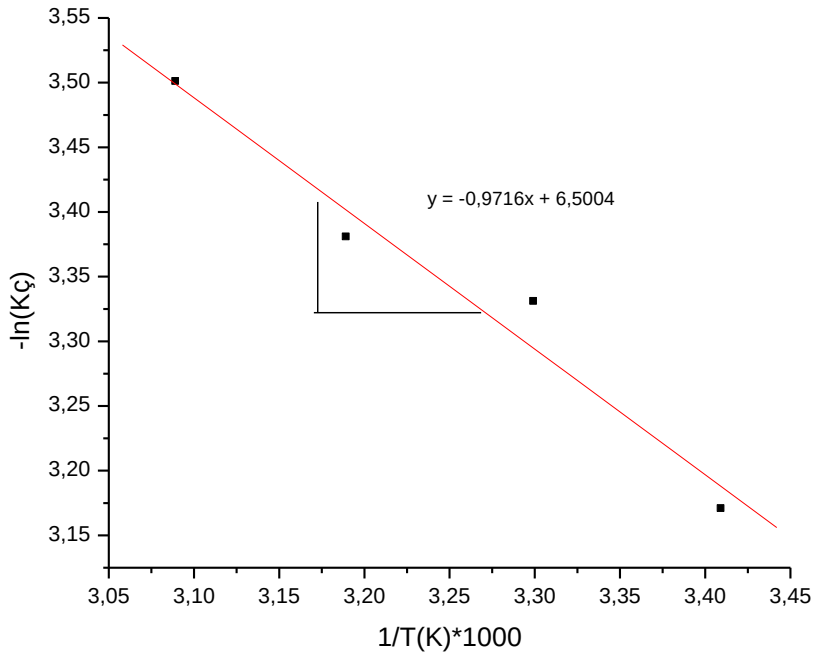


Şekil 5.15. Farklı sıcaklıklarda ilk 25 dakikada çözeltide kalan Rh^{3+} konsantrasyon değişimleri

Şekil 5.14 ve Şekil 5.15'de değerler toplu olarak kinetik çalışma yapılması ve aktivasyon enerjisinin hesaplanması amacıyla çizilmiştir. Ancak bir çok hız kanuna göre verilerin değerlendirilmesine karşın, hiçbir tanesine uygunluk sağlanamamıştır. Bunun nedeni ilk dakika içinde reaksiyonun büyük oranda gerçekleşmiş olmasıdır. Metalurjik proseslerde hızlı gelişen reaksiyonlar bazı durumlarda kontrol altına alınamaz, ancak hidroksit çöktürme reaksiyonu gibi, hızlı gelişen reaksiyonlar sistemde negatif etkilere yada sistem kontrolünün kaybolmasına yol açmazlar. Dolayısıyla bir dakika içinde tamamlanan reaksiyon hidroksit çöktürme proseslerinde istenen bir durumdur. Ancak çökme reaksiyonlarının bu kadar hızlı tamamlanması, ince taneli yapı oluşumuna neden olmaktadır. Kısa zamanda tamamlanan reaksiyona karşın, askıda kalan tanelerin çökmesi için belirli sürelerde beklemek gerekmektedir ki rodyumhidroksit için 6 saat kadar beklemek yapının çökmesi için yeterli olmaktadır. Bilindiği gibi hidroksit çöktürme esaslı çalışılan üretim proseslerinde ($Al(OH)_3$ üretimi) küçük taneli ve zor süzülen tanecik oluşmasına engel olmak için çökecek hidroksit miktarının 4 katı kadar aşılama yapılmakta ve nötralizasyon için gerekli hidroksit ilavesi zamanın fonksiyonu olarak

sisteme ilave edilmektedir. Rodyumhidroksit çöktürme deneylerinde aşılayıcının etkisi ilerleyen bölümlerde ele alınacaktır.

5.4.1. Çökme Reaksiyon Isısının Hesaplanması



Şekil 5.16. Çözünürlük çarpımının sıcaklık ile değişimi (20-30-40-50°C, pH 7.5 değerinde yapılan deneylere ait sonuçlardan hareketle çizilmiştir.)

Çözünürülük çarpımı deneysel sonuçlardan hareketle farklı sıcaklıklar için tespit edilmiştir. Denklemi 5.1'de verilen Vant Hoff bağıntısından hareketle[46-48], çözünürlük çarpımları ile sıcaklık arasındaki ilişkinin belirlenmesi için aşağıdaki hesaplamalar yapılmıştır.

$$\frac{d\ln(Kç)}{d\left(1/T\right)} = -\frac{\Delta H_R}{R} \qquad (5.1)$$

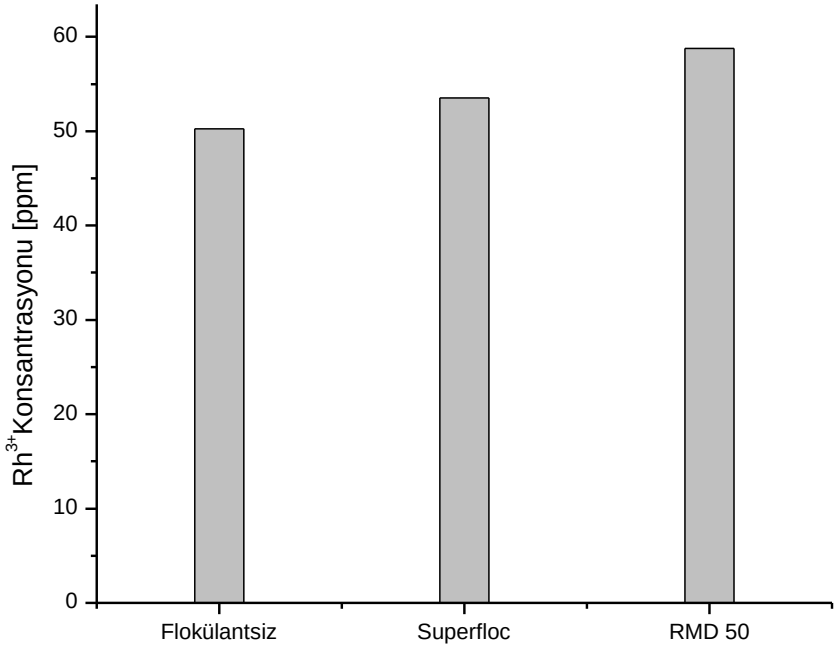
ln(Kç)'nin 1/T'ye karşı eğimi, $\frac{\Delta H_R}{R}$' değerini verir, R gaz sabitidir. Çözünürlük çarpımının sıcaklıkla olan değişimi,

$$\mathbf{-ln(Kç) = -0{,}9716 \times 10^3 / T + 6{,}5} \qquad (5.2)$$

bağıntısı ile ifade edilebilir. Denklem 5.2'de belirtilen bu ifade deneysel verilerin değerlendirilmesi elde edilmiştir. Bundan sonraki rodyumhidroksit çöktürme deneylerinin gerçekleştirilmesi durumunda çalışma sıcaklığına göre çözünürlük çarpımı bu ifade ile hesaplanacaktır. Bu sayede farklı sıcaklık ve konsantrasyondaki rodyum içerikli çözeltilerden rodyumhidroksit çöktürme proseslerinde termodinamik hesaplamalar ışığında sistemin göstereceği davranış tahmin edilebilinir.

5.5. Flokülant ve Aşılayıcı Deney Sonuçları

Sistemde optimum şartlarda iki farklı flokülant ilavesi ile deneyler yapılmıştır. Flokülant olarak Superfloc 127 ve Superfloc Plus RMD 50 kullanılmıştır. Flokülantlar 0,01g ve suda çözünmüş olarak sisteme pH 4 değerinden sonra ilave edilmiştir. Elde edilen sonuçlar yarım saatlik deneyler sonucunda elde edilmiştir.



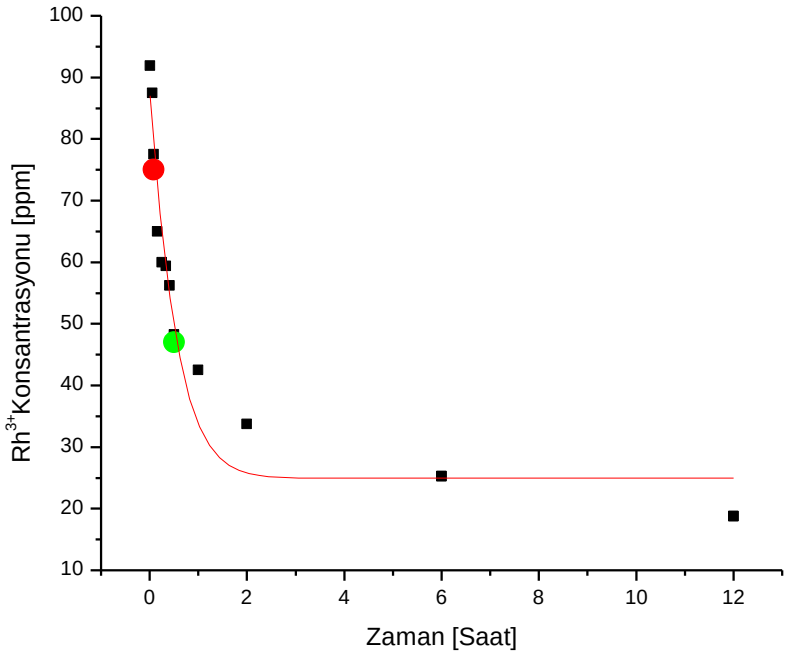
Şekil 5.17. Flokülant ilavesinin etkileri

Şekil 5.17'de flokülant ilavesi sonrası elde edilen sonuçlar görülmektedir. Flokülant ilavesi ile birlikte hidroksit çökme veriminde düşüş gözlenmektedir. Ancak bu sonuçlar ya analiz hatası yada gereğinden fazla flokülant kullanılması nedeni ile askıda iken küçük tanelerin çökmesine bağlı olarak yeterli tane büyümesi

sağlanamadığından dolayı çözeltida jelimsi formda rodyumhidroksitin kalmasından kaynaklanmaktadır.

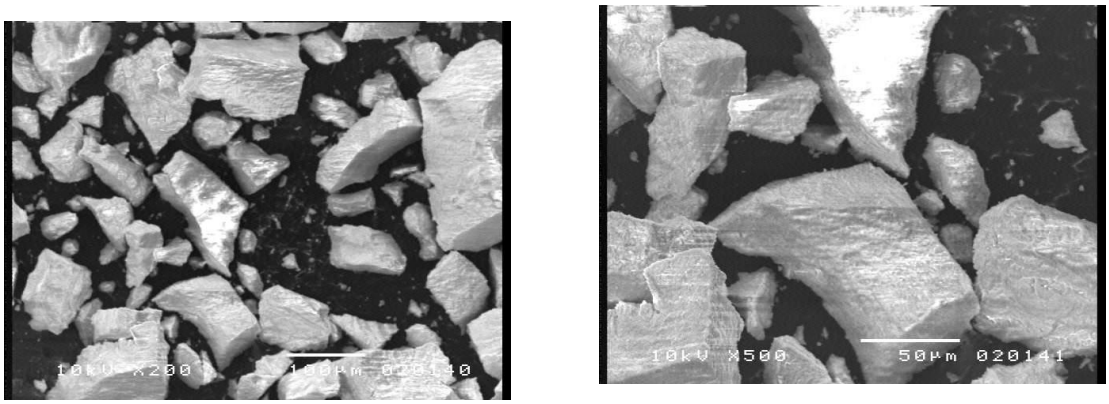
Flokülant ilavesinin esas etkileri filtrasyon kademesinde ortaya çıkmaktadır. Flokülant ilaveli deneysel çalışma sonucunda oluşturulan hidroksitler, flokülant ilavesi yapılmamış olanlara göre belirgin farklar göstermektedir. Temel olarak askıda kalan ve çökemeyen kolloidal parçacıkların birbirlerine tutunarak topaklanmalarını ve bu sayede çökmelerini sağlayan flokülantlar aynı zamanda sebep oldukları topaklanma sayesinde filtrasyonda önemli kolaylık sağlamaktadırlar. Flokülant ilavesinin yapılmadığı deneysel çalışmalar sonucunda yapılan filtrasyonlarda, filtre kağıdı üzerinde –temizlenemeyen- bir miktar rodyumhidroksit bileşiği kalmaktadır ve ancak filter kağıdının asit ile yıkanması ile temizlenebilmektedir. Buna karşın, flokülantların ilavesi ile önemli ölçüde büyüyen taneciklerin filtrasyonu ve sıyrılmasında bu türde herhangi bir negative etki gözlenmemiştir. Dolayısıyla rodyumhidroksit çöktürme proseslerinde sisteme flokülant ilavesinin yaralı olacağı görülmektedir.

Aşılama hidroksit çöktürme proseslerinde herzaman başvurulan bir işlemidir. Daha önceden çöktürülmüş metalhidroksit, sisteme ilave edilerek, çekirdeklenme için hazır yüzeyin sisteme ilavesi böylelikle, hızlı ve kolay filtre edilebilir bir metalhidroksitin oluşması sağlanır. Şekil 5.18’de aşılamanın rodyumhidroksit çökme verimine etkisi görülmektedir.



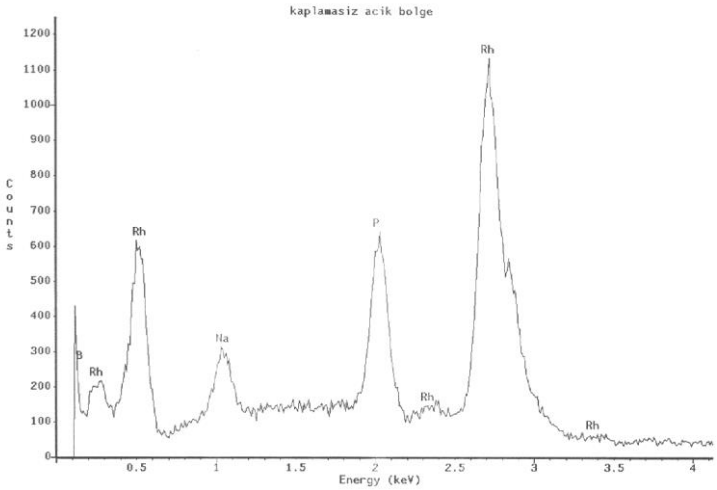
Şekil 5.18. Aşılamanın çökme verimine etkisi 50°C, pH:7.5, Aşılama Oranı:5

İlk yarım saat için farklı aşılama oranlarında deneyler yapılımıştır. Yukarıdaki figürde görülen kırmızı ve yeşil noktalar, çöktürülecek rodyumhidroksitin 5 katı aşılamanın (437 mg) 5. ve 30. ve dakikalarda 75 ve 47 ppm konsantrasyona ulaşılmıştır ve aşılama yapılmadan elde edilen deney sonuçlarına yakın değerler elde edilmiştir.Ancak, aşılamanın yapıldığı deneyler sonucunda elde edilen rodyumhidroksitlerin filtrasyonu kolaylaşmakta ve çökelek kolay süzülebilir hale gelmektedir. Bunun nedeni ise, aşılama ilavesi yada flokülant ilavesi olmadan yapılan deneylerden elde edilen hidroksit yapısına göre daha büyük tanelidir ve kolaylıkla süzülmektedir.



Şekil 5.19. Aşılama yapılmış ve yapılmamış rodyumhidroksitlere ait SEM görüntüleleri

Şekil 5.19'da görülen büyük ve temiz taneler 50°C'de oluşturulmuş hidroksitlerden aşılama yapılarak aynı şartlarda çöktürülen rodyumhidroksitlerin, filtrasyon sonrasında sıcak ve soğuk suyla yıkanması sonrasında elde edilmiştir. Tane boyutları ve yüzeylerinde kristallenmeler olmaması nedeniyle Şekil 5.7'de görülen yapıdan daha farklı yapıdadırlar. Nitekim bu numuneye ait EDS analizlerine bakıldığında(Şekil 5.20) Na oranının %5'e düştüğü görülmektedir.

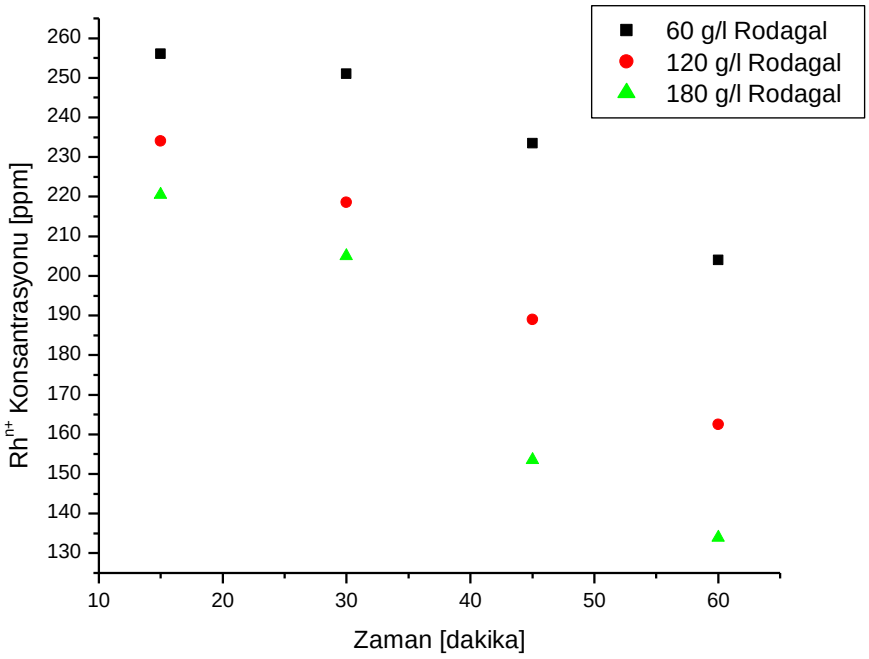


Şekil 5.20. Şekil 5.19'de görülen numuneye ait EDS analiz sonucu

Şekil 5.20' den görüldüğü gibi aşılama yapılan deneylerden elde edilen hidroksit çökeleklerin tane boyutu daha büyüktür. Bu da süzme işleminin kolaylaşmasını ve dolayısı ile çökeleğin daha etkin yıkanmasına bağlı olarak da sodyumsülfat oranının azalmasını açıklamaktadır.

5.6. Rodagal ile Rodyum Çöktürme Deney Sonuçları

Günümüzde piyasada rodagal ticari ismi ile satılan metalik rodyum çöktürme tuzu ile sıcaklık ve konsantrasyon deneyleri yapılmıştır. Yöntem yaklaşık 100 mV'luk bir standart potansiyel farklı yaratarak, sülfatlı banyolardan direkt olarak platin grubu metallerin çöktürülmesi için geliştirilmiştir. Rodagal ile yapılan deney sonuçları aşağıda verilmiştir.



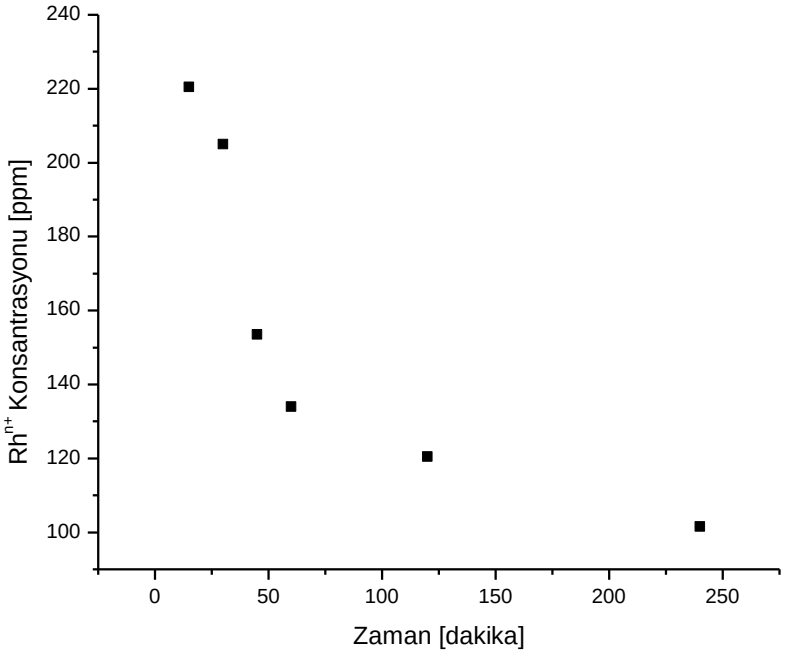
Şekil 5.21. Rodagal Konsantrasyonunun Rodyum Çöktürme Verimine Etkisi

75 °C sıcaklıklarda yapılan deneyler sonucunda Şekil 5.21' de görülen grafik elde edilmiştir. Deneysel çalışmalarda başlangıç pH değeri Julsing ve arkadaşlarının [31] yapmış olduğu çalışmada ki optimum değer olan 1.5 olarak seçilmiştir. Konsantrasyon çökme veriminde doğrudan etkili değerlerden bir tanesidir. 75°C ve 60 g/l Rodagal konsantrasyonu ile yapılan deneylerde bir saat sonunda 204 ppm değerine inilebilirken aynı sıcaklıkda 120 g/l Rodagal ilavesi ile yapılan deney sonucunda bir saat sonunda 162.5 ppm değerine kadar düşülmüştür. Tuz konsantrasyonun 180 g/l yükseltilmesi ile 134 ppm değerine ulaşılmıştır. başlangıç Rodagal ilavesi ile sarı olan çözelti rengi zamana bağlı olarak yeşile dönmektedir. Bunun nedeni rodyumun 1+ ve 2+ değerliklerinin renginin yeşil olmasıdır. 75 °C'de

en iyi sonuçların 180 g/l rodagal ile elde edilmesinden sonra, aynı şartlarda daha uzun süreli deney yapılarak zamana bağlı konsantrasyon düşüşü Şekil 5.22'de verilmiştir. 1 saat sonunda 134 ppm'e düşmek mümken 1 saati aşan sürelerde çökme hızı giderek azalmakta ve 2.saatin sonunda çözeltideki rodyum konsantrasyonu120,5 ppm'e düşmektedir. 4. saat sonunda ise konsantrasyon 101 ppm olmaktadır. Tablo 5.1'de 75°C ve 180 g/l rodagal konsantrasyonu için zamana bağlı rodyum çökme verimi yüzde olarak verilmiştir.

Tablo 5.1. Rodyum çökme veriminin zamana bağlı değişimi

Zaman [saat]	Çökme Verimi [%]
1	66
2	70
4	75



Şekil 5.22. 75°C, 180 g/l Rodagal oranında rodyum konsantrasyonu değişimi

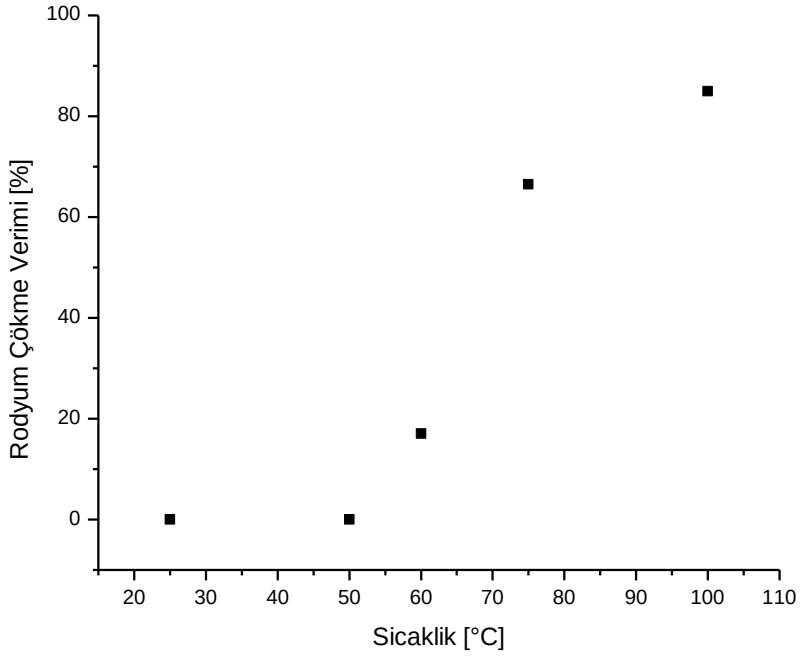
Şekil 5.23'de sıcaklığa bağlı olarak çökme verimi grafiği verilmiştir. Oda sıcaklığında ve 50°C'lerde yapılan deneylerde, 180 g/l rodagal kullanılmış ancak 1 saat sonunda çözeltilerde herhangi bir çökme ve renk değişimi gözlenmemiştir. 60°C'de aynı şartlarda yapılan deneysel çalışmada, ilk 15 dakika içinde herhangi bir

çökme gözlenmemiş ancak 15. dakika ve sonrasinda çökme başlamıştır. Tablo 5.2'de bu şartlarda yapılan deney sonuçlarının zamana bağlı değişimi verilmiştir.

75°C ve üzeri sıcaklıklarda ise çökme veriminde büyük bir artış gözlenmiştir. 100°C'de ulaşılan 85'lik verim literatürede uygundur[31].

Tablo 5.2. 60°C, 180 g/l Rodagal oranında zamana bağlı konsantrasyon değişimi

Zaman [dakika]	**Çözeltide kalan Rh Konsantrasyonu[ppm]**
15	-
30	350
45	336,5
60	231,5



Şekil 5.23. Rodyum çökme yüzdesinin sıcaklığa bağlı değişimi

SONUÇLAR ve ÖNERİLER

1. $Rh(OH)_3$ çöktürmeye pH değerinin etkisini incelenmiş ve yarım saatlik deney sonucunda pH 7.5 değerinde 28 ppm ile en iyi çöktürme verimi elde edilmiştir. Diğer bir değişle yarım saat içerisinde çözelti Rh^{3+} konsantrasyonun % 93 oranında azaltılmıştır.

2. Dinlendirme zamanına bağlı olarak konsantrasyon değişimleri analiz edilmiş ve pH 7.5 değeri için 1 hafta sonunda çözelti iyon konsantrasyonun 4.41 ppm ve 30 gün sonunda ise 1.52 ppm'e düştüğü tespit edilmiştir.

3. Hidroksit çökme reaksiyonlarının sıcaklığa bağlı değişimlerinin gözlenebilmesi için 20-30-40-50-55-60-65-75 °C'lerde deneyler gerçekleştirilmiş ve $Rh(OH)_3$ için 50 °C'de gerçekleştirilen deney 51 ppm ile optimum noktayı oluşturmuştur.

4. Farklı bazik reaktifler kullanılarak yapılan deneyler sonucunda NaOH %80'lik çökme verimiyle en iyi sonuçlardan birtanesini vermiştir. $Ba(OH)_2$ kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde daha iyi sonuçlar elde edilmesine karşın, filtrasyon probleminden dolayı NaOH en uygun reaktif olarak tespit edilmiştir.

5. 50°C ve 7.5 pH değerinde gerçekleştirilen deneylerde sistemden ilk 1-2-3-4-5-10-15-20-25-30-60-120-360-720 dakikalar sonunda numune alınarak analiz edilmiştir ve $Rh(OH)_3$ çöktürme prosesinde optimum reaksiyon süresinin yaklaşık 4-6 saat olduğu tespit edilmiştir. Ancak analiz sonuçlarına göre ilk dakika sonunda çözelti konsantrasyonundaki düşüş %77 mertebelerindedir (91.87 ppm).

6. Aşılama yapmanın ve oranlarının $Rh(OH)_3$ oluşturulmasında önemli olduğu tespit edilmiş, aşılama yapmanın çökme verimine ve çöken yapının formuna olan etkileri analiz sonuçları ve taramalı elektron mikroskobu yardımı ile

tespit edilmiştir. Aynı amaçla sisteme ilave edilen flokülantlarında benzer etkileri gösterdikleri tespit edilmiştir.

7. Hidroksit çöktürme prosesi sonrasında bir sonraki proses adımına geçmeden önce mutlak suretle yıkama yapılması gerekmektedir. Yıkama yapılmış ve yapılmamış numunelerde yapılan EDS analiz sonuçlarında sırasıyla %5 ve % 70 Na'ya rastlanmıştır ki bu da hidroksitle beraber bir miktar sodyumsülfatın hidroksit lapası üzerinde kaldığının işaretidir. Dolayısıyla yıkama yapılarak bu sorum giderilebilir.

8. $Rh(OH)_3$ çökme deney sonuçlarından hareketle çökme prosesi üzerinde termodinamik ve kinetik çalışmalar yapılmıştır. Çökme reaksiyonu büyük oranda ilk 5 dakika içinde gerçekleştiği için kinetik model ortaya konmamıştır. Çözünürlük çarpımının sıcaklıka değişimine ilişkin ifade termodinamik kanunların ışığında $-\ln(K_ç) = -0{,}9716 \times 10^3 / T + 6{,}5$ olarak tespit edilmiştir.

9. Rodagal ile yapılan metalik rodyum çöktürme deneyleri sonucunda çökme optimum şartlarının 1.5 başlangıç pH değerinde, 180 g/l Rodagal konsantrasyonunda ve 100 °C ' de olduğu tespit edilmiştir.

Öneriler

Rodyum geri kazanımına yönelik yapılan deneylsel çalışmalar sonunda önemli aydınlatıcı bilgilere ulaşılmıştır, ancak bu tez çalışmasında rodyum geri kazanımına yönelik tüm yöntemler ve şartlar denenmemiştir.

1. $Rh(OH)_3$ çöktürme sonrası proses adımı olan kompleks $Rh(NO_2)_6$ oluşturma ve $NH_4[Rh(Cl_6)]$ kompleks bileşiğinin çöktürülme şartlarının optimizasyonu bilimsel çalışmalar yapılması, atık çözeltilerden Rodyum geri kazanımı prosesinde temiz rodyum bileşiklerinin yada metalik rodyumun üretilmesi açısından önem arzetmektedir.

2. Düşük konsantrasyonlu çözeltilerin işlenmesine yönelik tasarlanmış olan özel hücre tasarımlarnda demetalizasyon elektrolizi, rodyum içeren sıvı atıklardan metalik değerlerin geri kazanılması konusunda kullanılabilecek alternatif bir tekniktir.

3. Rodagal ile yapılan deney sonuçlarına göre prosesin iki önemli dezavantajı vardır. Birincisi reaksiyon yavaş yürümekte ve ikincisi ise çözeltide bulunan tüm metalik değerlerin bu proses sonucunda çökmesidir. Dolayısıyla selektif bir çöktürme yapılamamaktadır. Bu nedenle nötralizasyon, kimyasal çöktürme ve geri çözme tekniklerine dayalı geri kazanım tekniklerinin araştırılması ülkemiz için bilimsel ve ekonomik yönden daha faydalı olacaktır.

4. Son yıllarda yapılan bilimsel çalışmalarda, platin grubu metallerin solvent ekstraksiyonu araştırılmaktadır. Solvent ekstraksiyon proseslerine yönelik bilimsel çalışmaların yapılması da rodyum geri kazanımı konusunda önemli bir adımdır.

Rodyum içeren katı ve sıvı atıkların değerlendirilebilmesi ülkemiz için bilimsel, teknolojik ve ekonomik sahada önem arz etmektedir. Bu nedenle rodyum ve platin grubu metallerin geri kazanımına yönelik bilimsel araştırmaların teknik ve metodik olarak yapılması ve desteklenmesinde fayda mütalaa edilmektedir.

KAYNAKLAR

[1] Benner, L.S., Suzuki, T., Meguro, K. and Tanaka, S., 1991. Precious Metlas Science and Technology, International Precious Metals Institute, USA.

[2] Remy, H., Anderson, J.S. and Kleinberg, J., 1956. Treatise On Inorganic Chemistry, Volume II, Walter deGruyter, New York.

[3] Straschril, H.K. and Cohn, J.G.,1980, "Platinium Goup Metals, Alloys and Compounds" in *ECT* 2nd Ed., **15**, pp. 861-878

[4] Cotton, F.A. and Wilkinson, G., 1980. Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text, John Wiley and Sons, New York.

[5] Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, **15**

[6] Matthey, J., 1998. Uses of Platinum and Palladium, http://www.members.iinet.net.au

[7] Rao, C.R.M. and Reddi, G.S., 2000. Platinum group metals (PGM); occurence, use and recent trends in their determination, *Trends in Analytical Chemistry*, **19,** 9, 565-585.

[8] Anon., 2000. Periodic Table-Rhodium, http://pearl1.lanl.gov/periodic/elements/45.html

[9] McNamara, B., 2000. Rhodium, http://www.fordhamprep.pvt.k12.ny.us/gcurran/3rdquart/rhelm.htm

[10] Benguerel, E., Demopoulos, G.P. and Harris, G.B., 1996. Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: a critical review, *Hydrometallurgy*, **40**, 135-152.

[11] Wollaston, W.H., 2000. The Columbia Encyclopedia, Sixth Edition, Columbia University Press, Columbia.

[12] Hilliard, H.E., 1998. Platinium-Group Metals, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/recycle/index.html

[13] Anon., 2000. Rhodium Investment Market Outlook, http://www.kitco.com/charts/rhodium_all.html

[14] Morrissey, R.J., 1997. Rhodium plating, *Plating and Surface Finishing,* **August,** 71.

[15] Muylder, J.V. and Pourbaix, M., 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions

[16] Bard, A.J., Parsons, R. A, and Jordan, J., 1985. Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, Inc., New York.

[17] Gündüz, T., 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.

[18] Barnard, C.F.J. and Weston, W., 1999. The chemistry of the platinium metals, *Platinium Metals Rev.,* **43,** 4, 158-165.

[19] Russell, M.J.H., 1988. Water soluble Rhodium catalysts, A hydroformylation system for the manufacture of aldehydes for the fine chemicals market, *Platinium Metals Rev.,* **32,** 4, 179-186.

[20] Anon., 1987, The chemistry of the platinum group metals, a review of the third international conference, *Platinium Metals Rev.,* **31,** 4, 186-193.

[21] Barnard, C.F.J., 1990. The chemistry of the platinum group metals, a review of the fourth international conference, *Platinium Metals Rev.,* **34,** 4, 207-214.

[22] Fulford, A., 1996. The chemistry of the platinum group metals, *Platinium Metals Rev.,* **40** 4, 161-168.

[23] Holleman, A.F. and Wiberg, E., 1995. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter de Gruyter, Berlin.

[24] Latimer, W.M. and Hildebrand, J.H., 1958. Reference Book of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, New York.

[25] Els, E.R., Lorenzen and Aldrich, C., 2000. The adsorption of precious metals and base metals on a quaternary ammonium group ion exchange resin, *Minerals Engineering,* **13,** 4, 401-414.

[26] Patrushev, V.V., 1998. Reduction of platinum group metals in phosphoric acid solutions by farmalin, *Hdrometallurgy,* **50**, 89-101.

[27] Alam, M.S. and Inoue, K., 1997. Extraction of rhodium from other platinium group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin, *Hydrometallurgy,* **46,** 373-382.

[28] Miu, W.S. and Fung, Y.S., 1986. Pulsed current electrodeposition of rhodium, *Plating and Surface Finishing,* **March,** 58-61.

[29] Taştekin, M., 1994. Nitrik Asit Tesislerinin Asit Tanklarında Toplanan Tozlarındaki Platin, Rodyum ve Paladyumun Geri Kazanılması, *Doktora Tezi,* Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara

[30] Dierks, S., 1994. Rhodium Material Safety Data Sheet.

[31] Julsing, H.G. and McCrindle, R.I., 2001. The use of sodium formate for the recovery of precious metals from acidic base metal effluents, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology,* **76,** 349-354.

[32] Saric, A., Popovic, S., Trojko, R. and Music, S., 2001. The thermal behavior of amorphous rhodium hydrous oxide, *Journal of Alloys and Compounds,* **320,** 140-148.

[33] Angelidis, T.N., 2001. Development of a laboratory scale hydrometallurgical procedure for the recovery of Pt and Rh from spent automotive catalysts, *Topics in Catalysis,* **16,** 17, 419-423.

[34] Benner, L., Manziek, L. and Epstein, P., 1998. Recovery of Rhodium from Rhodium plating operations, *12th International Precious Metals Conference,* Boston, June, s. 413-430.

[35] Jing, C., Ning, C. and Yongzhu, Z., 1998. The method and principle for separation of Rhodium and Iridium, *Precious Metals 1994,* Canada, June, s. 281-287.

[36] Zou, L., Chen, J. and Pan, X., 1998. Solvent extraction of rhodium from aqueous solution of Rh (III)-Sn (II)-Cl^- system by TBP, *Hydrometallurgy,* **50,** 193-203.

[37] Sanchez, J.M., Obrezkov, O. And Salvado, V., 2000. Separation of some platinium group metal chelates with 8-hydroxyqunoline by various high-performance liquid chromatographic methods, *Journal of Chromatography A,* **871,** 217-226.

[38] Kovalev, I.A., Bogacheva, L.V., Ysysin, G.I., Formanovsky, Zolotov and Y.A., 2000. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinium and rhodium in alloys and ores, *Talanta,* **52,** 39-50.

[39] Alam, M.S., Inoue, K. and Yoshizuka, K., 1998. Ion exchange/adsorption of rhodium (III) from chloride media on some anion exchangers, *Hydrometallurgy,* **49,** 213-227.

[40] Nowottny, C., Halwachs, W. And Schügerl, K., 1997. Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction, *Separation and Purification Technology,* **12,** 135-144.

[41] Mhaske, A.A. and Dhadke, P.M., 2001. Extraction separation studies of Rh, Pt and Pd using Cyanex 921 in toluene-a possible application to recovery from spent catalyst, *Hydrometallurgy,* **61,** 143-150.

[42] Kramer, J., Scholten, A., Driessen, W.L. and Reedijk, J., 2001. Recovery of rhodium-containing catalyst by silica-based chelating ion exchangers containing N and S donor atoms, *Inorganica Chimica Acta,* **315,** 183-190.

[43] Rosenqvist, T., 1983. Principles of Extractive Metallurgy, International Student Edition, McGraw-Hill, Inc., Auckland.

[44] Biswas, A.K., Davenport, W.G., 1980. Extractive Metallurgy of Copper, Pergamon Press, Oxford

[45] Jackson, E., 1986. Hydrometallurgical Extraction and Reclamation, John Wiley and Sons, New York.

[46] Moore, J.J., 1981. Chemical Metallurgy, Butterworths, London-Boston

[47] Habashi, F., 1969. Principles of Extractive Metallurgy II, Science Publishers, Paris.

[48] Gilchrist, J.D., 1989. Extraction Metallurgy Third Edition, Pergamon Press, Oxford.

ÖZGEÇMİŞ

1976 yılında İstanbul'da doğan Aybars GÜVEN, Ankara Atatürk Lisesi'nden mezun olduktan sonra 1994 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Metalurji Mühendisliğine girmiştir. Bir yıl Dil ve Inkilap Tarihi bölümünde ingilizce hazırlık okuduktan sonra 1995 yılında lisans eğitimine başlamış ve 1999 yılında mezun olmuştur. Aynı yıl İTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Ana Bilimdalı, Üretim Metalurjisi Programında yüksek lisans eğitimine başlayan Aybars GÜVEN halen İTÜ Kimya – Metalurji Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü'nde araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.