

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATIK RODYUM KAPLAMA ÇÖZELTİLERİNDEN METAL
SEMENTASYONU İLE RODYUM KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Malzeme Müh. Emre YAVUZ

Anabilim Dalı: METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

Programı: ÜRETİM METALURJİSİ VE TEKNOLOJİLERİ

MÜHENDİSLİĞİ

OCAK 2008

**ATIK RODYUM KAPLAMA ÇÖZELTİLERİNDEN
METAL SEMENTASYONU İLE RODYUM KAZANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Malzeme Müh. Emre YAVUZ
(506051207)**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24 Aralık 2007
Tezin Savunulduğu Tarih: 29 Ocak 2008**

**Tez Danışmanı : Prof.Dr. M. Ercan AÇMA (İ.T.Ü.)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Okan ADDEMİR (İ.T.Ü.)
Prof.Dr. Fatma ARSLAN (İ.T.Ü.)**

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım sırasında benim üzerimden ilgi ve alakasını hiç esirgemeyen, bilgi, beceri ve tecrübelerini daima benimle paylaşan, hayata başka açılardan da bakmamı sağlayan, yeri geldiğinde hocalık, yeri geldiğinde de bana ağabeylik yapan değerli Hocam Prof. Dr. Ercan AÇMA'ya teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmalarına başlamamda benden yardımlarını esirgemeyen, deney çalışmalarımı yakından ilgilenen, zor zamanlarımızda maddi ve manevi destekleriyle bizi rahatlatan, sıcak ilgisini ve hoşgörüsünü üzerimizden esirgemeyen sevgili ağabeyim Dr. Serdar AKTAŞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Yaptığım deneysel çalışmalar süresince titizlik ve dikkatle analizlerimin yapılmasını sağlayan, bilgi ve tecrübeleriyle bana her konuda yardım eden, çalışmalarımda büyük emeği geçen Kimya Müh. Zehra İnci KOL'a, Yüksek Kimyager Mehmet Hakan MORCALI'ya ve Kimyager Bihter ZEYTUNCU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımda benden yardımlarını esirgemeyen Yük. Kimya Müh. Neslihan ALEMDAR'a, Yük. Met. Müh. Mustafa GÖKTEPE'ye, Met. Müh. Alp ERSÖZ'e, Ümit ŞERBETÇİ'ye ve bölümümüzün en parlak öğrencilerinden Özgün KÜÇÜKOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

Lisans öğrenimimden bu yana beni yalnız bırakmayan, sevincimin yanında üzüntümü de paylaşan, çıkmaza girdiğimde beni aydınlığa ulaştıran, maddi, manevi her türlü desteğini bana karşılıksızca sunan, bu desteğin yanında sevgisini de benden esirgemeyen ve çok değerli bir insan olan Met. Müh. Burcu GÜRDAL'a teşekkürü bir borç bilirim.

Bana doğru yolu gösteren, yardımlarını hiç esirgemeyen, bana kendilerinden çok değer veren, hatalarıma hoşgörüyle yaklaşır, başarılarımı yücelten, beni bu günlere getirmek için durmadan çalışır didinen, varını yoğunu önüme seren, ne yapsam da haklarını ödeyemeyeceğim canımdan çok sevdiğim annem Hasibe YAVUZ ve babam İbrahim YAVUZ'a saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Beni her zaman maddi ve manevi destekleyen, zor zamanlarımda yanımda olan, bana dünyalar güzeli iki yeğen veren canım ablam Özlem ABANOZ ve ağabeyim Hasan ABANOZ'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca zor zamanlarımda bana bütün sevgilerini vererek her şeyi unutmamı sağlayan sevgili yeğenlerim Elif ve Selçuk ABANOZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Tez çalışmamda ve hayatımda emeği geçen burada isimlerini yazamadığım herkese teşekkürlerimi sunarım.

Ocak, 2008

Malzeme Müh. Emre YAVUZ

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	ii
İÇİNDEKİLER	iii
TABLO LİSTESİ	v
ŞEKİL LİSTESİ	vi
ÖZET	ix
SUMMARY	x
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK İNCELEME	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	6
2.2.2 Rodyum bileşikleri	8
2.3 Platin Grubu Metallerin Üretim Prosesleri	10
2.3.1 Rodyum üretimi	12
2.4 Rodyum Kaplamalar	16
2.4.1 Rodyum kaplama banyoları	17
2.4.2 Kusurlu rodyum, platin ve paladyum kaplamaların sökülmesi	19
2.4.3 Rodyum kaplamacılığında dikkat edilmesi gereken noktalar	20
2.5 Rodyum İçeren Endüstriyel Sulu Atıklar	21
2.6 Sementasyon Yolu İle Metallerin Geri Kazanımı	23
2.6.1 Sementasyonun teknolojik uygulamaları:	26
3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1 Başlangıç Hammaddesi	27
3.2 Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Aletler	27
3.3 Deneylerin Yapılışı	28
3.3.1 Çinko tozu ile sementasyon deneyleri	28
3.3.2 Demir tozu ile sementasyon deneyleri	30
4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER	32
4.1 Çinko Tozu İle Sementasyon Deneyleri	32
4.1.1 Çinko tozu miktarının sementasyon verimine etkisi	32
4.1.2 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi	34
4.1.3 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi	38
4.1.4 Karıştırma hızının sementasyona etkisi	42
4.2 Demir Tozu İle Sementasyon Deneyleri	47
4.2.1 Demir tozu miktarının sementasyon verimine etkisi	47
4.2.2 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi	48
4.2.3 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi	54
4.2.4 Karıştırma hızının sementasyon verimine etkisi	59

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER	66
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	72

TABLO LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1: Platin grubu metallerin genel özellikleri.....	3
Tablo 2.2: Rodyum içeren cevherler	5
Tablo 2.3: Rodyumun temel fiziksel özellikleri.....	7
Tablo 2.4: Rodyuma ait önemli kimyasal davranışlar.....	8
Tablo 2.5: Rodyum kaplama banyolarının ve kaplamaların özellikleri	18
Tablo 2.6: Emf serisi ve elektrot potansiyeli.....	24
Tablo 3.1: Atık Rodyum Kaplama Çözeltisinin Rodyum [Rh ³⁺] Konsantrasyonu ve pH değeri	27
Tablo 4.1: Çinko tozu miktarının sementasyona etkisi	33
Tablo 4.2: Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi.....	34
Tablo 4.3: Karıştırma süresinin sementasyona etkisi.....	38
Tablo 4.4: Karıştırma hızının sementasyon verimine etkisi.....	43
Tablo 4.5: Demir tozu miktarının sementasyon verimine etkisi	47
Tablo 4.6: Demir tozu miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen % sementasyon verimleri.	49
Tablo 4.7: Demir tozu miktarı ve süreye bağlı olarak elde edilen % sementasyon verimleri.	54
Tablo 4.8: Demir tozu miktarı ve karıştırma hızının % sementasyon verimine etkisi	60

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1: Rodyum atomuna ait kabuk modeli	5
Şekil 2.2: Rodyumun temel kullanım alanları ve dağılımları.....	6
Şekil 2.3: Rodyumun kristal yapısı.....	7
Şekil 2.4: Platin grubu metallerin üretim akış şeması	11
Şekil 2.5: Rodyum Üretimi Akış Şeması.....	13
Şekil 2.6: Rodyumun klorürlü ortamdaki kararlılık diyagramı	14
Şekil 2.7: Şematik olarak solvent ekstraksiyon prosesinin şematik gösterimi	15
Şekil 2.8: Son otuz günlük rodyum fiyatı değişim grafiği	22
Şekil 2.9: Son beş yıllık rodyum fiyatı değişim grafiği.....	23
Şekil 4.1: Çinko tozu miktarı değişiminin sementasyon verimine etkisi.(30 dakika, oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti).....	33
Şekil 4.2: Sıcaklığın 12 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi.(30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)	35
Şekil 4.3: Sıcaklığın 24 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi.(30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)	35
Şekil 4.4: Sıcaklığın 36 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)	36
Şekil 4.5: Sıcaklığın 48 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)	36
Şekil 4.6: Sıcaklığın 96 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)	37
Şekil 4.7: Sıcaklık ve çinko tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimi değişimi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)	37
Şekil 4.8: Sementasyon süresi değişiminin 12 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti) ...	39
Şekil 4.9: Sementasyon süresi değişiminin 24 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti) ...	40
Şekil 4.10: Sementasyon süresi değişiminin 36 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti) ...	40
Şekil 4.11: Sementasyon süresi değişiminin 48 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti) ...	41
Şekil 4.12: Sementasyon süresi değişiminin 96 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti) ...	41
Şekil 4.13: Çinko tozu miktarı ve süreye bağlı olarak sementasyon verimi değişimi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti).....	42
Şekil 4.14: Karıştırma hızı değişiminin 12 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti). 43	
Şekil 4.15: Karıştırma hızı değişiminin 24 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti). 44	

Şekil 4.16: Karıştırma hızı değişiminin 36 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti).	44
Şekil 4.17: Karıştırma hızı değişiminin 48 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti).	45
Şekil 4.18: Karıştırma hızı değişiminin 96 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)..	45
Şekil 4.19: Karıştırma hızı ve çinko tozu miktarına bağlı olarak sementasyon veriminin değişimi (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)	46
Şekil 4.20: Demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon veriminin değişimi.(oda sıcaklığı, 3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)	48
Şekil 4.21: Sıcaklığın 50 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi.(3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	49
Şekil 4.22: Sıcaklığın 100 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	50
Şekil 4.23: Sıcaklığın 150 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	50
Şekil 4.24: Sıcaklığın 200 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	51
Şekil 4.25: Sıcaklığın 250 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	51
Şekil 4.26: Sıcaklığın 300 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	52
Şekil 4.27: Sıcaklığın 350 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	52
Şekil 4.28: Sıcaklığın 400 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	53
Şekil 4.29: Sementasyon veriminin sıcaklık ve demir tozu miktarına bağlı olarak değişimi (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)	53
Şekil 4.30: Sementasyon süresinin 50 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti).....	55
Şekil 4.31: Sementasyon süresinin 100 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	55
Şekil 4.32: Sementasyon süresinin 150 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	56
Şekil 4.33: Sementasyon süresinin 200 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	56
Şekil 4.34: Sementasyon süresinin 250 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	57
Şekil 4.35: Sementasyon süresinin 300 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	57
Şekil 4.36: Sementasyon süresinin 350 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	58
Şekil 4.37: Sementasyon süresinin 400 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	58
Şekil 4.38: Sementasyon veriminin süreye ve demir tozu miktarına bağlı olarak değişimi (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)	59
Şekil 4.39: Karıştırma hızının 50 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti).....	60
Şekil 4.40: Karıştırma hızının 100 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	61

Şekil 4.41: Karıştırma hızının 150 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	61
Şekil 4.42: Karıştırma hızının 200 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	62
Şekil 4.43: Karıştırma hızının 250 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	62
Şekil 4.44: Karıştırma hızının 300 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	63
Şekil 4.45: Karıştırma hızının 350 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	63
Şekil 4.46: Karıştırma hızının 400 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	64
Şekil 4.47: Karıştırma hızının demir tozu miktarının bir fonksiyonu olarak % sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)	64

ATIK RODYUM KAPLAMA ÇÖZELTİLERİNDEN METAL SEMENTASYONU İLE RODYUM KAZANIMI

ÖZET

Rodyum (Rh) platin grubu metaller arasında yer alıp, genellikle mücevher kaplamacılığında, optik, yansıtıcı ve katalitik özelliklerinden dolayı otomotiv ve uzay sanayinde, elektronik sanayinde, ilaç sanayinde, organometalik alaşımların üretiminde ve ayrıntıları bilinmeyen gizli bazı proseslerde kullanılmaktadır. Yer kabuğunda çok az miktarda bulunmasından ve önemli endüstrilerde kullanılmasından dolayı rodyum bir hayli pahalı bir metaldir.

Ülkemizde rodyum genellikle kuyumculuk sektöründe kaplama amaçlı kullanılır ve bu endüstri kolunun atıklarının büyük bir kısmı kanalizasyonlara verilmektedir. Rodyum kaplama (rodaj) elektrolitlerinden kaynaklanan rodyumlu atık çözeltilerden rodyum geri kazanımı ve tekrar kaplama çözeltisi haline getirilmesi, ülkemiz kaynaklarının boşa harcanmaması ve dışa bağımlılığın azalması açısından büyük önem taşımaktadır.

Özellikle altın mücevherlerin gümüş rengi ve parlaklığı kazanması amacıyla kullanılan sülfat esaslı 2 g/l Rh^{3+} içeren çözeltilerin işletme koşullarına bağlı olarak konsantrasyonlarının 0,05-0,4 g/l Rh^{3+} aralığına ulaştığında, rodyum iyon konsantrasyonunun düşüklüğü, banyo bileşiminin yükselen asit konsantrasyonu, kaplama renginin kararması, kaplama sonrasında lekelenmelerin oluşması ve bunun sonucunda kaplama elektrolitinin artık kaplama çözeltisi olarak kullanımına son verilmesini gerektirir.

Bu çalışmada atık çözelti bileşiminde bulunan rodyumun sementasyon yoluyla geri kazanılması ve proses parametrelerinin optimum aralığının belirlenmesine çalışılmıştır. Çalışma kapsamında rodyum geri kazanımına yönelik olarak, ön analizler tamamlandıktan sonra, rodyumun çinko ve demir tozlarıyla sementasyon verimleri çeşitli koşullar altında incelenmiştir.

Deneyle sonuçunda proses parametrelerinin etkileri grafiksel olarak elde edilmiş ve sonuçlar değerlendirilerek işletmelerdeki rodyum geri kazanım verimini iyileştirilmeye yarayacak tedbirler geliştirilmiştir.

Yapılan deneylerde değiştirilen parametreler; sementatör miktarı, çözeltinin sıcaklığı, karıştırma süresi ve karıştırma hızlarıdır. Çinko tozu ile yapılan deneylerde elde edilen en yüksek sementasyon verimi 96 mg çinko tozu ile, 80°C'de, 30 dakika karıştırma sonucu % 93,27 olarak belirlenmiştir. Demir tozu ile sementasyon deneylerinde ise en yüksek sementasyon verimi 400 mg demir tozu ile 80°C'de, 30 dakika karıştırma sonucu % 96,27 olarak tespit edilmiştir.

RECOVERY OF RHODIUM FROM WASTE PLATING SOLUTIONS BY CEMENTATION WITH METALS

SUMMARY

Rhodium is a member of platinum group metals (PGM's), and generally used in jewelery plating, automotive and space industry due to it's excellent optical, reflective and catalytic properties, electronic industry, medical industry, production of organometallic alloys, and in secret applications of which details have not been known. Rhodium is currently the most expensive metal because of the low concentration on earth crust, and its applications in a very important processes.

Rhodium is generally used in jewellery plating industry in Turkey and the wastes are draining to the sewerage systems. To protect the source of our country and to reduce the dependence on foreign resources, recovery of rhodium from waste plating solutions, and use them again for a plating solution is very crucial.

Especially for the purpose of getting white and shiny surface, the sulfate based rhodium solutions which have 2 g/l Rh^{3+} concentration, are used. However, if the concentration of these plating solutions decreases to 0.05-0.4 g/l Rh^{3+} and the acid concentration increases then the plated rhodium become darker and covered with stains. Thus the plating solution is discarded.

In this project, the recovery of rhodium by sementation method, and the optimum parameters were investigated. After the preliminary experimentation, the sementation of rhodium were investigated in detail.

The effect of parameters on rhodium sementation were determined according to the data obtained from the experiments and attempted to enhance the recovery efficiency in some recycling facilities.

Parameters that have been investigated during the experimentation are quantity of the cementator, temperature of solution, agitation time and agitation rate. The highest precipitation efficiency were found to be 93.27 % with 96 mg zinc powder at 80°C after 30 minutes. And the highest precipitation efficiency achieved using 400 mg iron powder was found to be 96.27% at 80°C after 30 minutes.

1. GİRİŞ

Platin grubu metaller (PGM) içinde en pahalı olanı rodyum metalidir. Ülkemizde genellikle kuyumculuk sektöründe gümüşten daha beyaz bir renge ve parlaklığa sahip olmasının yanında altına göre çok sert olması nedeni ile takıların aşınmaya karşı dirençlerini arttırmak amacı ile kullanılmaktadır. Kuyumculuk sektöründe rodaj diye tabir edilen rodyum kaplama işlemi sülfatlı ve fosfatlı banyolarda gerçekleştirilerek elde edilen ürüne eşsiz bir beyazlık ve güzel görünüm katmaktadır. Gümüşten daha beyaz olan rodyum kaplamaların rengi gümüşün aksine kararmamaktadır. Bu da kuyumculuk sektöründe rodyum kullanımını cazip hale getirmektedir. Bunların yanında rodyum kaplamaların korozyon özellikleri diğer metallere göre daha iyi olduğundan son yıllarda yurtdışına yapılan ihracatların satış sözleşmelerinde belirtilen uyulması gereken kriterleri sağlaması nedeni ile sektörde kullanımı bir hayli artmıştır. Ancak bunun yanında özellikle günlük kullanılan ve ciltle temas halinde bulunan metallere nikel çözünürlüğüne ($0,5 \mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{hafta}$) kısıtlama getiren EN standartları 1810, 1811 nedeni ile beyaz altın alaşımlarında nikel çözünürlük sınır değerini sağlamak için beyaz ve yeşil renkli altın alaşımların bileşiminde kullanılan nikel oranı düşürülmektedir. Kuyumculuk sektöründe takı üreticileri bu negatif etkeni yüksek maliyetine rağmen rodyum kaplama ile gidermek zorunda kalmaktadırlar. Bu yönelim de kuyumculuk sektöründe gittikçe artan oranlarda rodyum kullanımına neden olmaktadır [1].

Özellikle altın takıların dekoratif kaplanmasında kullanılan sülfat esaslı 2 gr/l Rh^{3+} içeren çözeltileri işletme koşullarına bağlı olarak $0,05 - 0,4 \text{ gr/l Rh}^{3+}$ aralığına ulaştığında, gerek rodyum iyon konsantrasyonunun azalması, gerekse de banyo bileşiminde ortaya çıkan asit fazlası, kaplama renginin kararması nedeniyle elektrolit çözeltisi dışarı alınarak yeni elektrolit ilavesi ile kaplama işlemi sürdürülür.

Bazı rodyum kaplama yapan atölyeler, bilgisizlik nedeniyle kullanılması mümkün olmayan bu atık çözeltileri kanala deşarj ederek ülke ekonomisi açısından büyük bir kayba yol açmaktadırlar.

Platin grubu metaller içinde en pahalı metal olma özelliği taşıyan rodyumun ülkemizde atık rodaj banyolarından geri kazanımının çok az olma nedeni teknolojik yetersizlikler ve rodyum kimyası alanındaki bilgi eksikliğidir.

Rodyum geri kazanımı ülkemizde ve dünyada çok az sayıda firma tarafından yapılabilmektedir. Rodyum üretimi, kullanılacak sahaya göre işlenmesi ve atıklarının geri dönüşümü çok zor ve karmaşık olduğundan, bunların yanı sıra da en pahalı metaller arasında olmasından yapılan çalışmaların gizli tutulması sonucunu doğurmuştur.

Bu tez kapsamında, rodyum geri kazanımına yönelik çalışmalar, metallerin sementasyon yoluyla geri kazanımı esasına dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda iki çeşit sementatör kullanılmıştır. Bunlar ince çinko ve demir tozlarıdır. Bu metallerin tozları ile yapılan sementasyon işlemlerinde çeşitli parametreler incelenmiştir. Sementatör miktarı, çözelti sıcaklığı, karıştırma zamanı ve karıştırma hızı incelenen değişkenlerdir. Deneyler sonucunda bu değişkenler arasından seçim yapılarak optimum şartlara karar verilebilecek değerler elde edilmiştir.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 Platin Grubu Metallerin Tanımı ve Genel Özellikleri

Periyodik cetvelde geçiş elementleri grubunda bulunan platin grubu metalleri (PGM); Platin(Pt), Paladyum(Pd), Rodyum(Rh), Rutenyum(Ru). İridyum(Ir) ve Osmiyum(Os) dur. Bu metallerin kullanım alanları 1920 lerde keşfedilmeye başlanmıştır. Diğer metallere göre kullanılmaya başlamaları daha yakın tarihlere rastlansa da fiziksel ve kimyasal özellikleri dolayısıyla azımsanamaz kullanım alanlarına sahiptirler. Kullanıldıkları teknolojik alanlarda muadilleri olmaması ve sahip oldukları yüksek değerler bu metallere ilgiyi arttırmıştır. Bu metallerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kendi başlarına kullanıldıklarında eşsiz özellikler kazanmalarını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra altınla yaptıkları alaşımlarda alternatifsiz özellikler sağlamaktadır. Bu metallere ait genel fiziksel ve kimyasal özellikler karşılaştırmalı olarak Tablo 2.1 'de gösterilmiştir.

Tablo 2.1: Platin grubu metallerin genel özellikleri [1]

	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	190,20
Yoğunluk (kg/m ³)	21,45	12,00	12,40	12,20	22,40	22,50
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

Rodyum metalinin kullanıldığı başlıca alanlar:

- Cam sanayinde kullanılır.
- Düşük elektriksel direnci ve yüksek korozyon direncinden dolayı elektrik kontak malzemelerinde kullanılırlar.

- Elektrolitik kaplanan rodyum sert bir tabaka oluşturması nedeniyle optik aletlerde kullanılır.
- Kuyumculukta dekorasyon amaçlı kullanılır. Platinin ve beyaz altının üzerine kaplanan rodyum çok parlak beyaz bir görünüm kazandırır. Kuyumculuk sektöründe bu görüntüye rodyum parlaması adı verilmiştir.
- Birçok endüstriyel uygulamada katalizör olarak kullanılır.
- Mamografi sistemlerinde karakteristik X ışınları ürettiği için filtre olarak kullanılır [2-6].

2.2 Rodyum Hakkında Bilgiler

Rodyum, 1803 yılında İngiliz bilim adamı William Hyde Wollaston (1766-1828) tarafından, Güney Amerika'dan gelen ham platin cevheri içinde paladyum metalini bulmasından hemen sonra keşfedildi. William Hyde Wollaston cevheri kral suyunda çözdükten sonra asidi sodyum hidroksit ile nötralize etti ve amonyum klorürle (NHCl₄) muamele ederek platini amonyum kloroplatinat halinde çöktürdü. Daha sonra paladyumu alabilmek için cıva siyanür ile işlem yaparak paladyum siyanür bileşimini elde etti. Geriye güzel, kırmızı renkte rodyum klorür tuzları içeren parçacıklar kalmıştı. Daha sonra hidrojen redüksiyonu ile bu parçacıklardan rodyum metalini elde etmeyi başarmıştır. Rodyum metalinin ismi Yunanca da gül kelimesinin karşılığı olan *rhodon* kelimesinden gelmektedir [4,7].

Paladyum, gümüş, platin ve altın cevherleri ile beraber bulunduğu için rodyumun üretimi bir hayli zordur. Rodyum elementinin başlıca kaynakları Güney Afrika'da bulunur. Ayrıca Ural dağlarındaki nehirlerin kumlarında, Kuzey ve Güney Amerika'da ve Sudbury-Ontario'nun bakır-nikel sülfat madenciliği bölgesinde bulunur. Güney Afrika rodyumun en büyük ihracatçısı konumundadır (> % 80) ve 2. sırada Rusya gelir. Dünya çapında yıllık üretimi 25 tondur. Ekim 2007 itibariyle rodyumun değeri aynı miktarda altının 8, gümüşün 450, bakırın 27250 katıdır. 2000 yılında rodyumun yaklaşık fiyatı 1000\$/troy oz, iken yakın zamanda bu değer 6150\$/troy oz seviyelerine ulaşmıştır [2-6].

Rodyumun atomunun kabuk modeli aşağıda görülmektedir



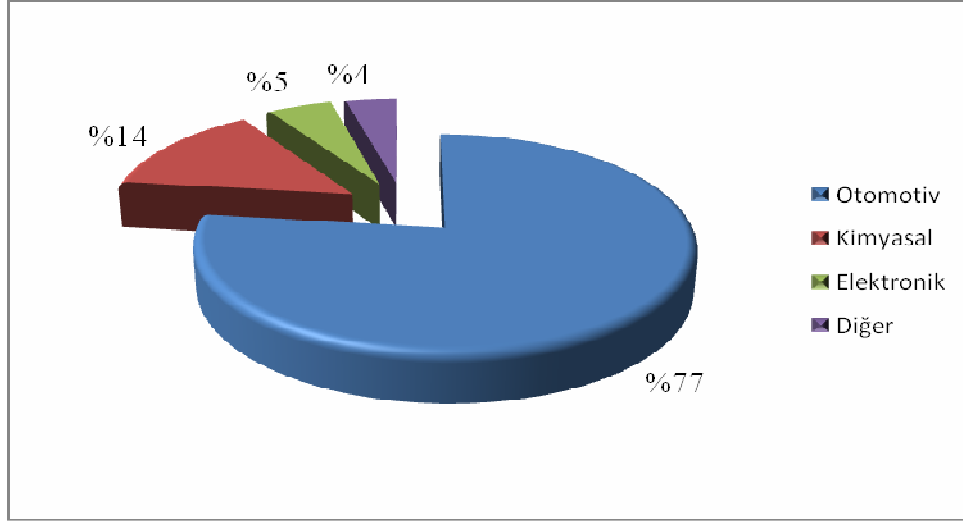
Şekil 2.1: Rodyum atomuna ait kabuk modeli [4]

Nikel üretimi en önemli ikincil rodyum üretim kaynaklarından bir tanesidir [5,9,10]. Rodyum genellikle arsen içerikli cevherlerde bulunur. Rodyum içeren cevherlerden bazıları ve kimyasal kompozisyonları Tablo 2.2’de verilmektedir [1].

Tablo 2.2: Rodyum içeren cevherler[13]

İsim	Formül	Başlıca Elementler %
Hollingworthite	(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

Üretilen rodyumun önemli bir kısmı otomotiv sektöründe katalitik konvertör yapımında kullanılmaktadır [12,13]. Şekil 2.2’de rodyumun temel kullanım alanları ve kullanım oranları görülmektedir.



Şekil 2.2: Rodyumun temel kullanım alanları ve dağılımları

İkinci en önemli kullanım alanları kimya teknolojilerindedir. Pt-Rh alaşımları termokupplarda, organometalik bileşiklerin sentezinde, üstün yüzey özellikleri nedeniyle teknolojik ve dekoratif kaplamalarda, elektrik – elektronik sanayinde, otomobil farlarında, reflektörlerde ve teleskoplarda ayna olarak kullanılmaktadır.

Rodyumun kullanıldığı en önemli sektörü ülkemizde kuyumculuk teşkil etmektedir. Altın alaşımlarının rodyum kaplanması kolay bir proses olduğundan küçük çaplı bir çok işyerinde bu işlem dekoratif amaçlı olarak yapılmaktadır. Sülfatlı ve fosfatlı banyolardan rodyum kaplama yapmanın en önemli nedeni bu kaplamaların dekoratif olarak ilgi çekici görünmesi ve çok talep edilmesidir. Gümüşün aksine rodyum kaplamalar zamanla kararmaz ve gümüşe göre daha beyaz olan rengini muhafaza eder. Bu nedenle kuyumculukta rodyum kullanımı vazgeçilmez bir hal almıştır [9, 12-15, 16,17].

2.2.1 Rodyumun fiziksel ve kimyasal özellikleri

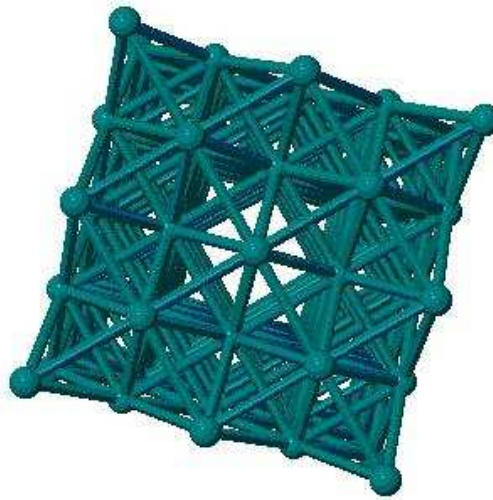
Rodyum; 45 atom numarası ve 102,9 g'lık atom ağırlığı ile periyodik cetvelin 8B grubunda bulunur. Genel fiziksel özellikleri Tablo 2.3'de verilmektedir.

Tablo 2.3: Rodyumun temel fiziksel özellikleri [4,9,11,14,15,18,19]

İsim ve Sembol	Rodyum, Rh
Kristal Kafes Yapısı	YMK
Atom No	45
Atom Ağırlığı	102,9 g
Yoğunluk	12,4 g/cm ³
Ergime Sıcaklığı	1964 °C
Buharlaşma Sıcaklığı	3695 °C
Oksidasyon Kademesi	1+,2+,3+,4+,5+,6+
Spesifik Isı	0,242 J/gK
Buharlaşma Isısı	495 kJ/mol
Ergime Isısı	21,7 kJ/mol
Young's Modülü	275 GPa
Bulk Modülü	380 GPa
Poisson Oranı	0,26
Brinell Sertliği	1100 MN m ⁻²
Elektrik Direnci	4,3 mΩ cm
Yansıtıcılığı	% 84

Rodyumun elektrot potansiyeli 0,7 V'tur ve nitrik asit, kral suyu gibi asit karışımlarında çözünürlüğü yoktur. Özel şartlar altında (yüksek asit konsantrasyonu ve yüksek sıcaklık) sülfürik asitte çözünebilir [2-5,15,16]. Rodyumu bu kadar farklı kılan neden ise kompleksleşme yeteneğinin çok yüksek olmasıdır. Koordinasyon sayısı altı olan rodyumun kompleks bileşikler oktahedral yapıdadır [1].

Rodyumun YMK şeklindeki kristal yapısı Şekil 2.3'te görülmektedir [4].



Şekil 2.3: Rodyumun kristal yapısı

Rodyumun kompleksleşme davranışları üretimini zorlaştırmakta ve kompleks yapıları proses şartlarına göre değiştiğinden dolayı bunlardan bazıları üretim adımlarını kilitlemektedir. Bu nedenle rodyum üretimi ve geri kazanımı sırasında proses parametrelerinin doğru seçilmesi ve proses sırasında oluşabilecek değişikliklerin minimuma indirilmesi gereklidir [9, 15, 20, 21].

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

Tablo 2.4: Rodyuma ait önemli kimyasal davranışlar [8,9,22]

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

2.2.2 Rodyum bileşikleri

Bu bölümde rodyumun halojenler, oksijen, hidrojen ve diğer elementlerle yaptığı bileşikler verilmiştir. Rodyumun oksidasyon numarası bileşiklerinde genellikle 3'tür.

Hidratlar

- M_xH_y formundadır

Florürler

- RhF_3 : rodyum (III) florür
- RhF_4 : rodyum (IV) florür
- RhF_6 : rodyum (VI) florür
- $[RhF_5]_4$: rodyum (V) florür

Klorürler

- RhCl_3 : rodyum (III) klorür

Bromürler

- RhBr_3 : rodyum (III) bromür

İyodürler

- RhI_3 : rodyum (III) iyodür

Oksitler

- RhO_2 : rodyum (IV) oksit
- Rh_2O_3 : rodyum (III) oksit

Sülfitler

- RhS_2 : rodyum (IV) sülfit
- Rh_2S_3 : rodyum (III) sülfit

Selenitler

- RhSe_2 : rodyum (IV) selenit

Tellürler

- RhTe_2 : rodyum (IV) tellür

Karboniller

- $\text{Rh}_2(\text{CO})_8$: rodyum (O) karbonil
- $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$: rodyum (O) karbonil

- $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$: rodyum (O) karbonil

Kompleksler

- $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$: rodyum karbonil klorür (I)
- $[\text{RhCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$: pentaamminechlororhodium (III) dichloride
- $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$: potassium hexachlororhodate (III) [23].

2.3 Platin Grubu Metallerin Üretim Prosesleri

Platin grubu metallerin üretimine ait genel akış şeması Şekil 2.4'de verilmiştir. Bu akış şeması acton nickel rafineride platin grubu metallerin üretiminde izlenen prosesleri genel hatları ile göstermektedir [9]. Genel olarak platin grubu metallerin üretimini rafinasyon proseslerine benzetebiliriz. Şekil 2.4'te ise rodyumun üretimi ve saflaştırılması prosesleri ayrıntılı olarak incelenmiştir [1].

2.3.1 Rodyum üretimi

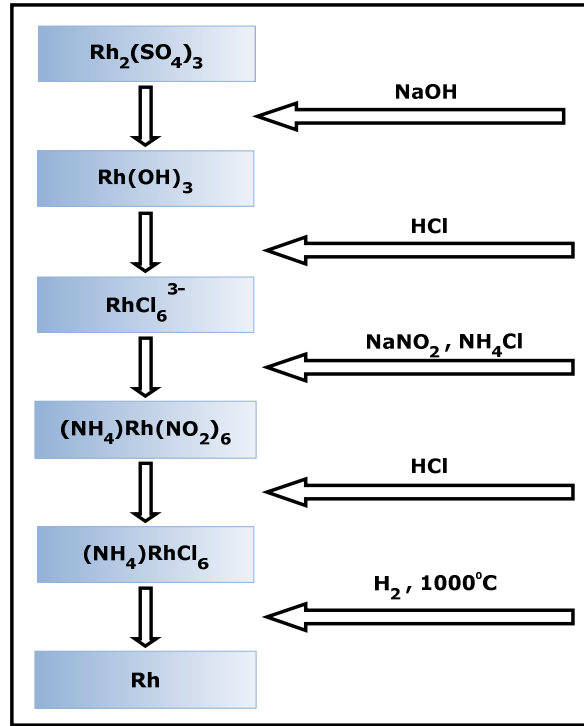
Rodyum üretimi prosesleri, klasik ve yeni teknolojiler olarak ikiye ayrılabilir. Klasik yöntemlerde hidrometalurjik rodyum üretimine yönelik çöktürme ve geri çözme işlemleri uygulanmakta ve rodyum metaline pirometalurjik veya sulu fazdan redüksiyon ile ulaşılmaktadır. Günümüzde kullanılan teknolojiler ise, selektif çöktürme yerine, solvent ekstraksiyon ile yapılan zenginleştirme tekniklerini içermektedirler.

Rodyumun soy bir metal oluşundan ve yüksek ergime sıcaklığına sahip olmasından dolayı, sadece pirometalurjik yöntemler kullanılarak üretimi veya rafinasyonu yapılamamaktadır.

Rodyumun gerek cevherden gerekse ikincil hammaddelerden üretiminde Şekil 2.4'de ana hatlarıyla gösterilen üretim yöntemi kullanılmaktadır.

Platin Grubu metalleri içeren bileşiğe ilk önce kral suyuyla işlem yapılmaktadır. Altın, paladyum ve platin çözünürken, Rh, Ru, Ir, Os ve Ag çözünmezler. Çözünmeyen kısım filtre edilir ve bu çökeleğe küpelasyon yapılır. Küpelasyondan elde edile bulyon nitrik asitle muamele edilerek gümüşün çözeltiliye geçmesi sağlanır. Gümüşten alınan çökeleğe potasyum bisülfat ile eritiş yapılır ve sülfürik asitte çözümlendirilir. Çözümlendirme sonucunda yalnızca rodyum, $Rh_2(SO_4)_3$ olarak çözeltiliye geçer.

Şekil 2.5 Rodyum Üretimi Akış Şeması [9,15]'de görülen akış şeması ise buradan başlayarak metalik rodyuma giden proses adımlarını göstermektedir [1,9,15].



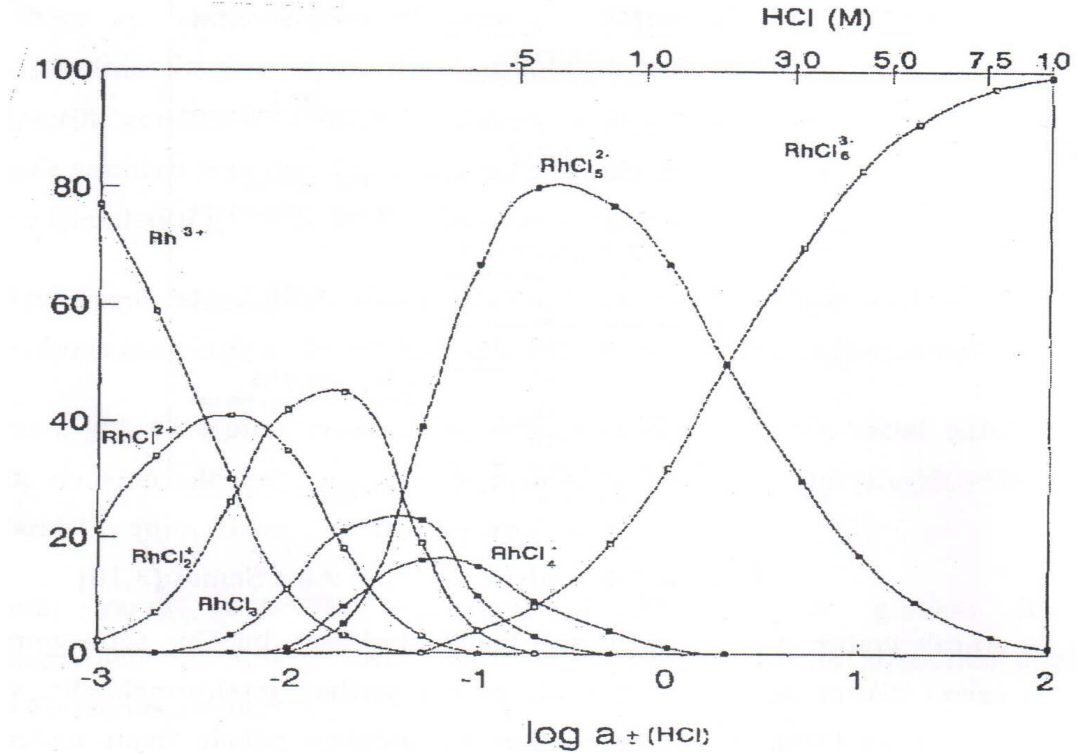
Şekil 2.5: Rodyum Üretimi Akış Şeması [9,15]

Üretim prosesinin son kademelerini gösteren bu akış şemasının her adımı maksimum dikkat ve özenle seçilmiş proses şartlarını beraberinde gerektirmektedir. Rodyumun kritik kullanım alanları ve yüksek fiyatı nedeni ile bu akış şemalarına ait işletme verileri gizli tutulmaktadır ve ulaşmak mümkün değildir [8,9,15,18,24].

Şekil 2.4'de görülen akış şemasının birinci adımı olan nötralizasyon; bir çok metalurjik proseste uygulanan ve hakkında oldukça fazla kaynak bulunan bir işlemdir. Buna rağmen hidroksit şeklinde çöktürmenin yanlış pH, ve sıcaklıkta yapılması durumunda tekrar çözümlendirilmesi mümkün olmayan modifikasyonlara geçiş yapılabilir ve bu durumda da prosesi kilitleyebilir [8,10]. Nötralizasyondan sonraki adım rodyum hidroksitin, hidroklorik asitte geri çözünmesini sağlamaktır. Bu işlemden prosenin en önemli adımlarından biri olup yanlış uygulama yapılması halinde prosesi kilitleyebilir.

Geri çözmede kullanılacak asidin konsantrasyonu bu adımda çok büyük önem taşımaktadır. Şekil 2.6'dan görülebileceği gibi asit konsantrasyonunun değişmesi ile çözeltideki kompleks iyon değişiklik göstermektedir. Benguerel ve arkadaşları [15]

yaptıkları çalışmada her şartta en az iki farklı rodyum/klorür kompleks anyonunun varlığını tespit etmişlerdir.



Şekil 2.6: Rodyumun klorürlü ortamdaki kararlılık diyagramı [15]

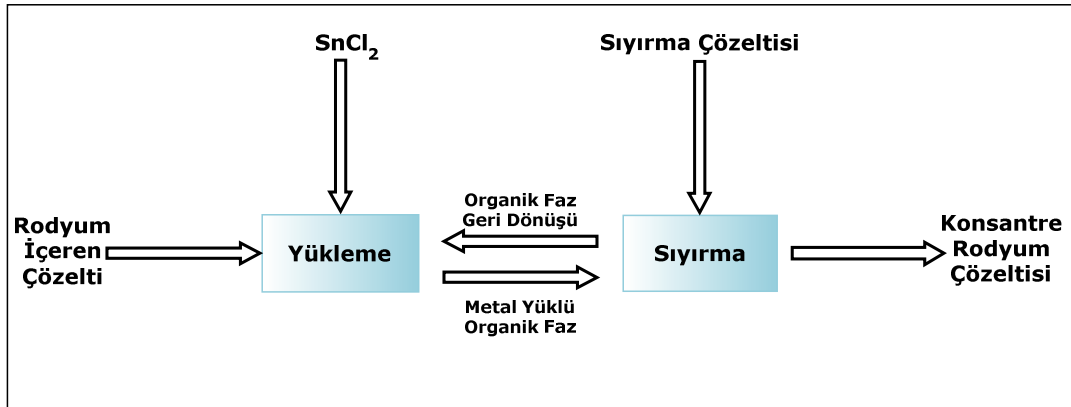
Rodyum üretimi ve diğer rodyum bileşiklerinin sentezlenmesinde kullanılan en önemli bileşik $[\text{Rh}(\text{Cl})_6]^{3-}$ dir. Eğer bu bileşik direkt olarak sentezlenmediyse ve geçiş sülfatlı ortamdan yapılacaksa, nötralizasyon sonrası $\text{Rh}(\text{OH})_3$ 'ün geri çözünmesi 6M veya daha yüksek 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 [9,15]. $[\text{Rh}(\text{Cl})_6]^{3-}$ eldesinden sonra çözeltilere NaNO_2 ilavesi ile suda çözünür $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ kompleksi elde edilmektedir ve daha sonra çözeltilere nötralizan ilavesiyle hidroksit çöktürme işlemi uygulanmaktadır. Bu işlemde rodyum dışındaki metaller çökerken, $\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$ bileşiği çözeltide kalır.

Bir sonraki proses adımında ise, çözeltilere HCl ilave edilerek rodyuma bağlı NO_2^- 'nin Cl^- iyonu ile yer değiştirmesi sağlanır ve oluşan yeni tuz kompleks olarak çöker [8-11, 15]. Burada gerçekleşen yer değiştirme reaksiyonu (NO_2^- ile Cl^- arasında) değil

ligand değişimidir. Ancak başta Benguerel ve arkadaşları [15] 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 gerekliliği savunulmaktadır [21]. Elde edilen kompleks bileşige 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 [8,9,11,25] 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 bakılacak olursa;

Solvent ekstraksiyon sadece geri kazanım proseslerinde değil, cevherlerdeki platin grubu metallerin miktarlarının tayini ve platin grubu metallerin birbirlerinden ayrılmasında da kullanılmaktadırlar. Rodyuma yönelik solvent ekstraksiyon çalışmaları, özellikle geri kazanım proseslerinde uygulanmaktadır. Solvent ekstraksiyon prosesleri Şekil 2.7' de görüldüğü gibi iki temel adımdan oluşmaktadır.



Şekil 2.7: Şematik olarak solvent ekstraksiyon prosesinin şematik gösterimi

Sırasıyla bunlar organik faza yükleme ve geri sıyırma adımlarıdır. Organik faza yükleme aşamasında endüstride bulunan birçok solvent kullanılmaktadır. Daha önceki yıllarda geliştirilmiş olan çeşitli 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 sıyırılması, yükleme kademeleri kadar kolay olmamaktadır. Birçok farklı çalışmada farklı sıyırma çözeltileri denemiş ancak çok fazla verim alınamamıştır. Halen rodyumun solvent ekstraksiyonunda sıyırma kademesine yönelik çalışmalar yapılmaktadır [26].

2.4 Rodyum Kaplamalar

Rodyum beyaz renkte, parlak sonlandırılabilme özelliği olan bir metaldir. Tüm literatürlerde zor aşınan bir metal olarak bilinir. İletkenliği platinden ve paladyumdan daha iyi olmasına rağmen gümüşün 3'te biri kadardır.

Rodyum ticari amaçla 1930'larda beyaz altının üzerine uygulanan flaş (kısa süreli) rodyum kaplamanın altının kararmasını önlediği ortaya çıktığında kaplanmaya başlandı. Kullanım alanları zamanla genişleyerek günümüzde kostüm süslemeciliğinde, som altın kuyumculuğunda ve hatta elmaslar üzerine yerleştirildiğinde daha yansıtıcı bir görüntü verdiği için yansıtıcı kaplama olarak yaygınlaştı. Rodyum ayrıca uzun süre aynı yüksek yansıtma özelliğini sürdürdüğü için, ayna ve ışıdıklardan reflektör kaplamaya kadar geniş bir alanda kullanılmaktadır. Gümüşün %90 ya da daha fazla orandaki yansıtıcı özelliğiyle karşılaştırıldığında %84 oranında yansıtma oranına sahip olmasına karşın, gümüşün aşamalı olarak kararması ve yansıtıcı özelliğini kaybetmesi rodyum kullanımını gerekli kılmaktadır. Rodyumun son 20 yılda öne çıkan bir başka geniş çaplı kullanımı da özellikle, iyi iletken özelliği, kararma yapmaması ve yüksek ergime noktasına sahip olmasından dolayı baskı devre üzerindeki elektriksel kontak yerlerinin kaplanmasıdır [27].

2.4.1 Rodyum kaplama banyoları

Rodyum, klorür ve sülfat gibi basit tuzlarla kaplanabilmesine rağmen, bu tip banyolardan elde edilen kaplama pürüzlü ve süngerimsi olduğu için tatmin edici değildir ve parlaklığı düşüktür. Rodyum kaplama günümüzde çoğunlukla rodyum kaplama konsantreleri olarak satılan, rodyum fosfat ve sülfat bileşikleriyle yapılmaktadır [27]. Tipik reçeteler aşağıdaki gibidir:

2.4.1.1 Sülfat tipi banyo

Reçete:

- Sülfürik asit 35 gram
- Bileşik olarak hazırlanmış rodyum 2 gram
- Su 1 litre

Uygulama verileri:

- Sıcaklık 43-49°C
- Akım Yoğunluğu 1,1-8,6 A/dm²
- Tank gerilimi 2,5-5 volt

2.4.1.2 Fosfat tipi banyo

Reçete:

- Fosforik asit 40 ml
- Bileşik olarak hazırlanmış rodyum 2 gram
- Su 1 litre

Tablo 2.5' de bu kaplamalara ait temel özellikler verilmiştir [1].

Tablo 2.5: Rodyum kaplama banyolarının ve kaplamaların özellikleri

Kaplama Özellikleri	Banyo Tipi				
	Sülfat	Sülfat	Sülfat	Fosfat	Fosfat
Serbest 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	99,90	99,90	90	95	99,90
Kaplama Ağırlığı (mg/cm ²)	1,24	1,24	1,24	1,30	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, genellikle yaklaşık 2g Rh³⁺/l ve 20ml/1 serbest sülfürik asit içeren çözeltilerde, 100-500A/m² akım yoğunluğunda ve 30 sn süresince yapılmaktadır. Kaplama kalınlığı 2-3 (µm civarında) olmaktadır. Dünyada bir kaç şirket tarafından üretilen (Umicore, Degussa, leg-Or, Riedel de Haen) kaplama çözeltilerinde yüzey düzgünleştirici organik katkıları da bulunmaktadır [17,26].

Sülfatlı ve fosfatlı çözeltilerin ikisi için de katot verimi, çoğunlukla düşük metal içeriği yüzünden oldukça düşüktür fakat, çok yüksek maliyetli oldukları için bu çözeltiler yüksek metal içerikli olarak kullanılamazlar.

Anotlar: Platin ve platin kaplı titanyum.

Tank: Metal kaplı payreks, polipropilen ya da teflon kaplı çelik.

Isıtma: Tankın etrafında sıcak su ceketli ya da teflon veya kuvars ceketli daldırma ısıtıcı.

Altın alaşımları, gümüş, platin ve paladyum hariç diğer bütün metallere parlak nikel ya da cilalanmış nikel astar kaplanmış olmalıdır.

Rodyum kaplamaların kalitesi kullanılan rodyum bileşiğinin üreticisi tarafından temin edilen basit bir renkölçer test aletiyle kontrol edilir. İhtiyaç duyulduğunda, bileşik olarak eklenir.

Tatmin edici bir kaplama kalitesi için her 1 dm² başına yaklaşık 15,5 mg rodyum kaplanması gereklidir. Aksi takdirde kaplama yetersiz kalınlıkta bir tabaka şeklinde olur. 1 mg/cm² kaplama yaklaşık olarak 0,82 mikron kalınlığındadır.

Bu banyolar hazırlarken asit suya daima rodyum bileşiğinden önce eklenmelidir. Bu yapılmazsa rodyum bileşiği hidrolize olur ve belli bir miktarı işe yaramayan rodyum tortusu halinde israf edilmiş olur.

Kimi esas metallerin banyoda bulunması banyoyu tamamen tahrip eder, bu yüzden rodyum kaplamada herhangi bir sebeple ortaya çıkacak kirlenmeden sakınma konusunda çok dikkatli olunmalıdır. Eğer kaplanan esas metallerden biriye, önce metale mutlaka nikel kaplama uygulanmalıdır. Kaplama tankına hiçbir şey düşürmeme özen gösterilmelidir. Banyo hazırlama ve durulama için mutlaka saf su kullanılmalı ve mümkün olduğunca tamamen yalıtılmış kaplama askıları kullanımına dikkat edilmelidir.

1 litre rodyum çözeltisinin içinde sadece 0,07 g çinko bulunması yansıtıcılık özelliğinin düşmesini sağlayacaktır. Çıplak gözle görülebilen bu değişimin yanı sıra çinkonun varlığı kaplamayı donuk hatta karanlık bir hale dönüştürecektir [27].

2.4.2 Kusurlu rodyum, platin ve paladyum kaplamaların sökülmesi

Kusurlu platin grubu metal kaplamaların sökülmesi gerektiğinde, eğer platin grubu metal ince bir tabaka halinde kaplanmış ve genelde yapıldığı gibi nikel kaplama üzerine uygulanmış ise, aşağıda içeriği verilen çözelti kaplamanın kolayca uzaklaştırılmasını sağlar.

- Sülfürik asit(konsantre) 2,85 litre
- Su 0,95 litre

Asit suya çok dikkatli bir şekilde eklenmeli ve bu işlem sırasında sürekli karıştırma yapılmalıdır.

Çözelti ahşap bir tankın içinde bulunan bir su banyosuna yerleştirilmiş kapaklı bir kabın içinde muhafaza edilmelidir. Daldırma ısıtıcı kullanılarak çözelti 38°C'ye kadar ısıtılmalı ve temizlenecek parça anot olarak yerleştirilmelidir. Katot olarak ise bakır katotlar kullanılabilir. Soyma tankında gerilim 6-7 volt olmalıdır. Bütün bağlantılar sıkıca yapılmalıdır. Akımın geçişi banyoyu yeterince ısıtacağından çözeltiyi önceden ısıtmak gerekemeyebilir. Gaz çıkışı başlamışsa veya voltmetre uygulanan gerilimin tam değerini göstermeye başlamışsa ve ampermetre çok küçük bir akım gösteriyorsa soyma işlemi tamamlanmıştır. Platin grubu metal ince soymuk taneleri halinde soyma tankının dibinde toplanacaktır. Bu tabakalar daha sonra toplanarak yıkanıp kurutulabilir ve geri kazanımı yapılarak gelir elde edilebilir. Sıradan parlak kaplamalar için soyma süresi 50-75 dakika arasında değişmektedir [27].

2.4.3 Rodyum kaplamacılığında dikkat edilmesi gereken noktalar

Aşağıda bazı temel noktalar verilmiştir:

1. Tüm banyolar kimyasal saflıktaki kimyasallardan hazırlanmalıdır.
2. Tüm durulamalar (kaplama öncesi ve kaplama sonrası) ve kaplama banyolarının kendileri saf suyla veya tamamen deiyonize (TD – Totally Deionized) suyla yapılmalıdır.
3. Durulama tankları da dâhil olmak üzere tüm tanklar temiz olmalıdır.
4. Çözelti için tercih edilen ısıtma yöntemi su ceketli olmalıdır. Eğer daldırmalı ısıtma kullanılması gerekiyorsa, o zaman teflon bobin önerilir. Kuvars kaplı elektrikli ısıtıcılar da uygundur.
5. Kullanımda olmadıkları zamanlarda hattaki tüm tanklar kapalı tutulmalıdır. Durulama tankları da buna dahildir.
6. Kaplama banyosuna giren tüm parçalar temiz, yeterli derecede nikel ve/veya gümüş kaplanmış ve aktive edilmiş olmalıdır.

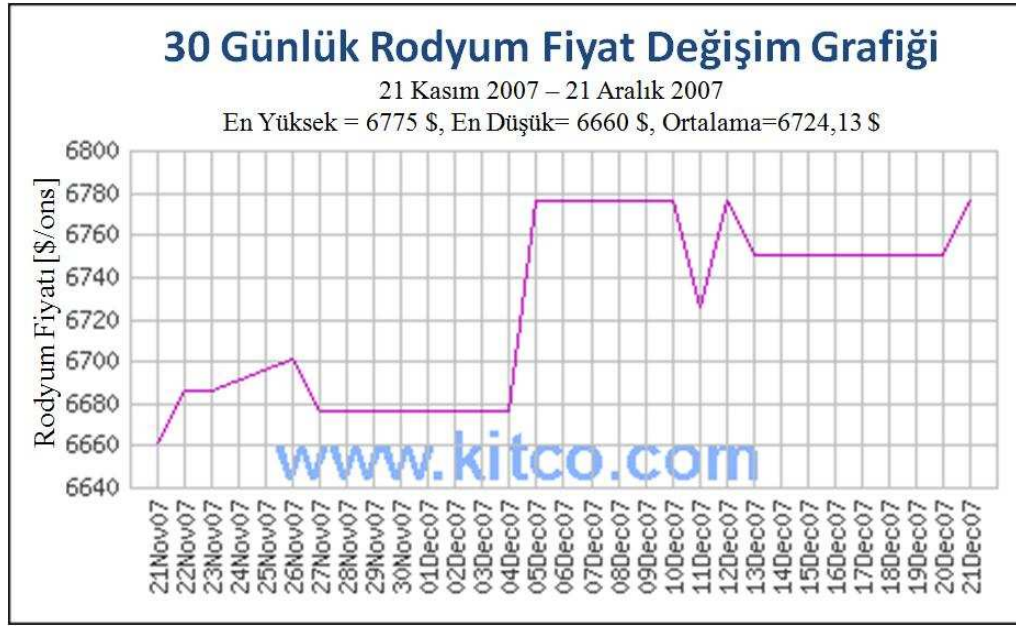
7. Kimyasal analizle kaplama çözeltisi kontrolü, katot verimi testleri ya da Hull Cell kabıyla yapılan kontroller sık aralıklarla uygulanmalıdır.
8. Bir amper-saat metre de dâhil olmak üzere doğru ölçü aletleri kullanılmalıdır.
9. Rahat bir şekilde kontrol edilebilen bir güç kaynağı kullanılmalıdır.
10. Çözeltileri aktif karbon aracılığıyla düzenli bir şekilde süzülmalıdır. (Tümüyle kullanılmış aktif karbon saklanmalıdır, bazı değerli metaller aktif karbon tarafından emilmiş olabilirler).
11. Tüm askıların gerektiği gibi kullanıldığından ve kirlenmeye neden olmayan bir kaplama maddesiyle tamamen kaplandığından emin olunmalıdır.
12. Kaplanacak alan için gerekli amper-saat miktarı ve katot verimi dikkatlice hesaplanmalıdır. Eğer gerekirse pilot testler yapılmalıdır.
13. Kaplama banyosundan sonra gelen ilk durulamadan önce malzemenin üzerinde kalan banyo sıvısının akması için en az bir süzüntü tankı kullanılmalıdır (karıştırılarak). İki tank kullanımı daha iyi sonuç verir.
14. Süzüntü suyu sıklıkla değiştirilmelidir. Süzüntü suyu kaplama banyosundan buharlaşmayla eksilen suyu ikmal etmek için kullanılır. İkinci süzüntü suyu ile birinci süzüntüye su ikmal yapılır. Kaplama banyosundan eksilen suyu ikmal ettikten sonra ilk tankta ne kadar su kalmış ise, bu dikkatlice başka bir yere aktarılmalı ve artıcıya geri götürmek için öz ortaya çıkana kadar buharlaştırılmalıdır. Bu aşamada ikinci süzüntü tankı ilk tanka boşaltılmalı ve ikinci tank tekrar taze saf su ile doldurulmalıdır. Bu işlem dikkatli bir şekilde, kaplama tankının içine giren parçanın boyutuna ve üzerinde kalan süzüntünün hacmine dayanan bir temel üzerinde muntazaman uygulanmalıdır [27].

2.5 Rodyum İçeren Endüstriyel Sulu Atıklar

Ülkemizde rodyum içeren en önemli atık, rodyum kaplama banyolarından oluşmaktadır. Kaplama özelliklerini yitirmeleri sonucu atık haline gelen banyolar çok yüksek bir ekonomik değere sahiplerdir.

Ülkemizde yılda 300 ton altın takı üretilmektedir. Beyaz renkli takılara olan ilgi rodyum kaplanmış takıların altın takı üretimindeki payını arttırmıştır. Bu pay günümüzde yaklaşık % 20 oranındadır. Bu orana göre yıllık beyaz renkli takı üretimi 60 ton civarlarındadır (60000 kg). 1kg takının rodyum kaplanmasında 2g/l Rh³⁺ içeren banyodan, 1 litre kullanılmaktadır. Yani yıllık olarak tüketilen rodyum banyo çözeltisi miktarı 60000 litredir. Rodaj banyo atıklarının ortalama olarak 0,2g/l Rh³⁺ konsantrasyonuna ulaştıklarında atıldıklarını kabul edersek, yıllık olarak rodaj banyo atıkları ile atılan rodyum miktarı 12000 g'dır. 12000 g = 385,81 troy oz (1 troy oz = 31,1034 g) rodyuma tekabül etmektedir. 1 troy oz rodyum 6724,13 \$ (21 Aralık 2007) olduğuna göre, yıllık rodyum kaplama çözeltisi artığının yaklaşık maddi değeri 2594236 \$ seviyelerine ulaşmaktadır [6].

Şekil 2.8 ve 2.9'da Rodyumun fiyat değişim grafikleri görülmektedir [6].



Şekil 2.8: Son otuz günlük rodyum fiyatı değişim grafiği



Şekil 2.9: Son beş yıllık rodyum fiyatı değişim grafiği

Yaklaşık 60000 litre hacmindeki bu atıkların geri dönüşümü ülkemizde çok az olarak yapılabilmekte ve geri kalanı kaplama çözeltileri hazırlayan ve satan yurtdışındaki şirketlere gönderilmektedirler. Bu atıkları çok düşük fiyatlarla geri alan bu şirketler değerli metalleri geri kazanarak hazırladıkları banyo çözeltilerini çok yüksek fiyatlarda ülkemize geri satmaktadırlar(2 g Rh içeren 100 ml kaplama çözeltilisinin yaklaşık Aralık 2007 fiyatı 472 Avro'dur).

Önemli olan bir diğer noktada rodyum geri kazanımının yapılmasında çevresel kaygıların ön planda olmadığıdır, çünkü atık sularda rodyum konsantrasyonunun bir üst sınırı yasalarla belirtilmemiştir ve atık rodyumun çevreye herhangi bir zararına henüz rastlanmamıştır. Bunun sonucunda rodyum geri kazanımı tamamen ekonomik nedenlere bağlıdır [15, 28-30].

2.6 Sementasyon Yolu İle Metallerin Geri Kazanımı

Sementasyon, Türkçe'deki karşılığı ile katılaşma, metallerin EMF serisinde gösterilen çerçeve içerisinde çözeltide bulunan herhangi bir metal iyonunun, kendisinden daha negatif oksidasyon potansiyeline sahip bir başka metali çözeltiye alma yolu ile redükleme işlemine denir.

Sementasyon iki türlü yapılabilir. Bunlardan ilki reaksiyon kontrollüdür. Reaksiyon kontrollü sementasyon işleminde malzemenin sementasyon yapılacak bölgesi,

sementasyon maddesini içeren bir katı, sıvı ya da gaz ortamda yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Yüzeyinden içeriye doğru katılaşılan malzemenin bu bölümünde yeni bir alaşım oluşur. Burada reaksiyon hızı arttırılmak isteniyor ise çözelti ısıtılır, böylece artan sıcaklık ile elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon engelli aşılır. Sementasyon işleminin ikinci türü ise difüzyon kontrollü olanıdır. Burada esas karıştırmadır.

Tablo 2.6'da Emf serisi ve elektrot potansiyeli görülmektedir.

Tablo 2.6: Emf serisi ve elektrot potansiyeli

EMF Serisi	Elektrot Potansiyeli
$Au \rightarrow Au^{+3} + 3e^{-}$	+1,50
$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^{+} + 4e^{-}$	+1,23
$Pt \rightarrow Pt^{+4} + 4e^{-}$	+1,20 Katodik
$Ag \rightarrow Ag^{+} + e^{-}$	+0,80
$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2e^{-}$	+0,34
$H \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$	0,00 Referans
$Pb \rightarrow Pb^{+2} + 2e^{-}$	-0,13
$Sn \rightarrow Sn^{+2} + 2e^{-}$	-0,14
$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^{-}$	-0,44 Anodik
$Cr \rightarrow Cr^{+2} + 2e^{-}$	-0,74
$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$	-0,76
$Al \rightarrow Al^{+2} + 2e^{-}$	-1,66

Prensip itibarı ile elektrokimyasal bir yer değiştirme reaksiyon olan sementasyon işleminde çözeltiye katılan bazik metale sementatör, çözülden kazanılan metale sement adı verilir.



Örnek olarak bakırın sementasyon yoluyla üretilmesi, yığma liç işleminden sonra başvurulan bir yöntemdir. Elde edilen bakır konsantrasyonu elektrolitik kullanıma uygun olmadığı durumlarda çözümlerden bakır redüksiyonu hurda demir ilavesi ile gerçekleştirilir. Alüminyum, çinko, kadmiyum gibi metallerde bakırı redükleyebilirler, ancak ucuz olmasından dolayı sementatör olarak demir kullanılır.

Endüstriyel uygulamada bakırlı çözelti hurda demir veya demir talaşı yığınları üzerinden geçirilerek bakır, demir üzerinde çöktürülür. Genelde toz halinde çöken

sement bakır %85-90 Cu, %0,2-2 Fe, %0,5 SiO₂+Al₂O₃, değişken miktarlarda oksijen ve cevherden gelen diğer katışkılıarı içerir. Bu nedenle seiment bakırın rafine edilmesi gerekir. En çok kullanılan yöntemler, bu ara ürünü rafineyona veya konvertörlere geri döndürmektir. Pek nadir olmakla birlikte, seiment bakırı zndrdkten sonra basıncılı hidrojenle redükleyerek saflaştıran proseslerde vardır.

zltide elementer halde katılan ve daha yüksek znme potansiyeline sahip metal iyon haline geçerken bıraktığı elektronlar zltideki iyonun redklenmesinde kullanılır. Birbirleriyle yer değiştirmekte olan iki elementin standart potansiyelleri arasındaki fark seimentasyon reaksiyonunun itici gücüdür. Bir Cu-Fe sistemi için denge halinde ortaya çıkacak son konsantrasyonlar:

$$E_{Cu} = E_{Cu}^0 + (RT / nF) \ln(Cu^{+2}) \quad (2.2)$$

$$E_{Fe} = E_{Fe}^0 + (RT / nF) \ln(Fe^{+2}) \quad (2.3)$$

Nernst denklemleri ile bulunur. Burada ;

E = Denge Potansiyeli ,

E⁰ = Standart Potansiyel (E_{Cu} = +0,34 ; E_{Fe} = -0,44),

R = 1,97 cal/K,

T = 298 K,

F = 23066 cal/Volt,

lnx = 2,303 logx,

n = 2

alınır ve denge halinde E_{Cu}⁰ = E_{Fe}⁰ eşitliği sağlanırsa;

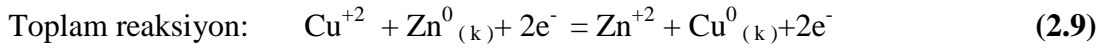
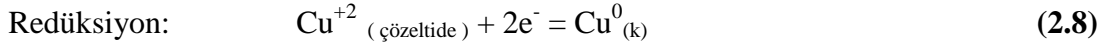
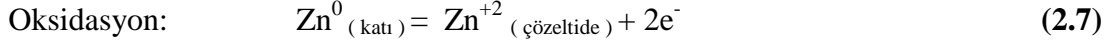
$$E_{Cu}^0 + (RT / nF) \ln(Cu^{+2}) = E_{Fe}^0 + (RT / nF) \ln(Fe^{+2}) \quad (2.4)$$

$$0,34 + 0,0295 \log(Cu^{+2}) = -0,44 + 0,0295 \log(Fe^{+2}) \quad (2.5)$$

$$\frac{(Fe^{+2})}{(Cu^{+2})} = \frac{10^{27}}{1} \quad (2.6)$$

bulunur.

ΔE potansiyel farkının sıfıra ulaşması ile sementasyon durur ve buradan görülür ki bakırlı bir çözeltiliye metalik Fe ilave edildiğinde çözeltilide 10^{27} demir iyonuna karşılık bir bakır iyonu redüklenmeden kalabilir. Ayrıca buradan, iki metalin uygun sementasyon çifti olup olmadığı söylemek için konsantrasyon oranlarının 10^6 'dan büyük olması gerektiği sonucuna da varılabilir [31-33].



2.6.1 Sementasyonun teknolojik uygulamaları:

Sementasyon yöntemi; bakır üretiminde, bir metali sulu çözeltilerinden kazanımında, metal çözeltilerinden istenmeyen empürilerin giderilmesinde, bir metali çözünmeyen tuzlarının süspansiyonundan kazanımında, iki metalin çözeltilide ayırımında, çeliğin karbürleşmesinde (karbon emdirme), demirli ve demir dışı metallerin kalorizasyonunda (alüminyum emdirme), nikel, kobalt ya da vanadyum temelli alaşımların korunmasına ya da metallerin çok yüksek sıcaklıklarda yükseltgenmesini önlemeye yönelik seramik kaplama yapımında kullanılır [31]. Yapılan deneylerde rodyum metali ince çinko ve demir tozlarıyla semente edilmiştir. Çinko ve demir metalleri rodyuma göre daha aktif olduğundan rodyumun yerine çözeltiliye geçerler.



Sementasyon işleminin başarılı olabilmesi için konsantrasyon oranlarının 10^6 'dan büyük olmasının yanında basitçe çöktürülen metal ile sementatörün elektrot potansiyellerinin farkının 0,3V'tan büyük olması da gerekir ($1,46 > 0,3$).



3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Yapılan tez çalışmasında düşük konsantrasyonlu rodyum kaplama çözeltilerinden rodyum metalinin geri kazanılması ve optimizasyonu amaçlanmıştır. Deneysel çalışmalarda bu amaca yönelik olarak atık rodyum çözeltilerindeki rodyumun, çinko ve demir tozuyla sementasyonunu optimize eden deney serileri ve elde edilen sementasyon ürünlerinden rodyumun geri kazanımını amaçlayan deneyler gerçekleştirilmiştir. Bu deneylerde kullanılan malzemeler, cihazlar ve aletler, deneylerin yapılış tarzı ve analiz yöntemleri ile temel deney parametreleri aşağıda verilmektedir.

3.1 Başlangıç Hammaddesi

Deneysel kuyumculuk firmalarından temin edilen atık rodyum kaplama çözeltileri kullanılmıştır ve başlangıç çözeltisinin özellikleri Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1: Atık Rodyum Kaplama Çözeltisinin Rodyum [Rh^{3+}] Konsantrasyonu ve pH değeri

Atık Çözeltinin Rodyum Konsantrasyonu	52,48 mg/l
pH	2,42

3.2 Kullanılan Malzemeler, Cihazlar ve Aletler

Tez çalışmalarında atık rodyum çözeltilerinden sementasyon yolu ile rodyum geri kazanımı ve optimizasyonu amacıyla yapılan deneylerde piyasadan temin edilen atık rodyum kaplama çözeltisi kullanılmıştır. Kullanılan çözeltideki rodyum konsantrasyonu Perkin-Elmer 1100B markalı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS) ile 52,48 ppm olarak tespit edilmiştir.

Deneysel çalışmalarda atık rodyum kaplama çözeltilisindeki rodyumu geri kazanma deneylerinde sementasyon reaksiyonunu gerçekleştirmek amacı ile çinko ve demir tozları kullanılmıştır. Bunun yanı sıra seyreltme, süzme ve diğer tüm işlemlerde saf su kullanılmıştır.

Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar: Kontakt termometre kontrollü Yellow Line marka ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı, Lab-line marka çok kollu çalkalayıcı (300-1500 hub, 5 kademe), WTW-350i marka pH metre, Perkin-Elmer 1100B markalı atomik absorpsiyon spektrofotometresi (AAS), Philips marka X-ışınları difraktometresi, Sartorius marka hassas terazi ve elde edilen ürünlerin kurutulması amacıyla Carbolite marka etüvdür.

Spatül, pens ve standart laboratuvar cam eşyaları (deney tüpü, beher, jöje vb.), falkon tüpler, katı-sıvı ayırımının yapılmasında analitik huni ve Filtrak marka külsüz süzme kağıdı çalışmada kullanılan alet ve sarf malzemeleri teşkil etmektedir.

3.3 Deneylerin Yapılışı

Atık rodyum kaplama çözeltilisine, yapılan deneylerin sonuçlarının tayini sırasında, atomik absorpsiyon spektrofotometresinde oluşacak interferansı önlemek amacıyla %1 oranında Merck marka Sodyum Sülfat eklenmiştir. Bu işlemden sonra atık rodyum çözeltilisine gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra Perkin-Elmer 1100B markalı Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi ile çözeltideki rodyum konsantrasyonunun 52,48 ppm olduğu tespit edilmiştir. Sementasyon deneylerinde ince çinko ve demir tozları kullanılarak bu iki yaygın sementatörün performansları karşılaştırılmıştır. Deneylerde; sementatör miktarı, karıştırma hızı, karıştırma zamanı ve çözeltilinin sıcaklığı incelenen temel parametreler olmuştur. Elde edilen ürünler, kimyasal analizlerle karakterize edilmiştir.

3.3.1 Çinko tozu ile sementasyon deneyleri

Çinko tozu ile sementasyon, rodyum geri kazanımı çalışmalarında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda rodyumun, çinko tozu ile sementasyon davranışlarının ve maksimum verimin sağlanmasına yönelik koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Yapılan deney serilerinde sementatör miktarı, sıcaklık,

karıştırma zamanı ve karıştırma hızları değiştirilerek maksimum verim elde edilmeye çalışılmıştır.

3.3.1.1 Çinko miktarının sementasyon verimine etkisi

Bu deney serisinde çözeltideki rodyumun çökme veriminin sementatör miktarı ile olan ilişkisini tayin edebilmek için sırasıyla 4 mg, 8 mg, 12 mg, 36 mg, 48 mg, 96 mg çinko tozu kullanılmıştır. Bu deneylerin her birinde 10 ml çözelti kullanılmış ve sıcaklık sabit tutularak manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda çözeltilere filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.3.1.2 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

Bu deney serisinde atık kaplama çözeltisindeki rodyumun çinko sementasyonu ile geri kazanım verimine sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 12 mg, 24 mg, 36 mg, 48 mg ve 96 mg çinko tozu kullanılarak her miktar için 40°C'den 80°C'ye kadar 10'ar °C arttırılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin her birinde 10 ml çözelti kullanılmış ve her sıcaklıkta 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırma yapılmıştır. 30 dakika sonunda çözeltilere filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde ettiğimiz çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.3.1.3 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

Çözeltide bulunan rodyumun çinko tozuyla sementasyonu sırasında sürenin etkisini görmek amacıyla 12mg, 24 mg, 36 mg, 48 mg ve 96 mg çinko tozu kullanılarak hazırlanan her bir çözelti 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda tutulmuşlardır. Bu deneylerde 10'ar ml atık rodyum çözeltisi kullanılmış, deneyler oda sıcaklığında ve 300 rpm'de yapılmıştır. Belirlenen süreler sonunda filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemi sonrasında filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında

rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan geri kazanım verimleri hesaplanmıştır.

3.3.1.4 Karıştırma hızının sementasyon verimine etkisi

Atık rodyum çözeltilisindeki rodyumun çinko tozu ile sementasyonunda karıştırma hızının sementasyon verimine etkisini araştırmak amacıyla manyetik karıştırıcıda 100 rpm'den başlayarak 1100 rpm'e kadar 100'er birim arttırılarak bir deney serisi yapılmıştır. Daha önce yapılan deneylerde olduğu gibi 12 mg'dan 96 mg'a kadar çinko tozu kullanılmıştır. Bu deneylerde de 10'ar ml rodyum çözeltilisi kullanılmış, deneyler oda sıcaklığında ve 30 dakika süreyle yapılmıştır. Belirlenen karıştırma hızları uygulanan deneyler sonunda filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemini takiben filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan verimler hesaplanmıştır.

3.3.2 Demir tozu ile sementasyon deneyleri

Demir tozları ile rodyum sementasyonu, rodyum geri kazanımı çalışmalarında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda rodyumun, demir tozları ile sementasyon davranışlarının ve maksimum verimin sağlanmasına yönelik koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Yapılan deney serilerinde sementatör miktarı, sıcaklık, karıştırma zamanı ve karıştırma hızları değiştirilerek proses optimize edilmeye çalışılmıştır.

3.3.2.1 Demir tozu miktarının sementasyon verimine etkisi

Bu deney serisinde, sementatör olarak kullanılan demir tozu miktarının rodyum geri kazanım verimine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, 300 mg, 350 mg ve 400 mg demir tozu kullanılmıştır. Bu deneylerin her birinde 10 ml çözeltili kullanılmış ve sıcaklık sabit tutularak çok kollu çalkalayıcıda 1200 rpm'de 1 saat tutulmuşlardır. 1 saat sonunda çözeltilere filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde ettiğimiz çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.3.2.2 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

Bu deney serisinde, atık kaplama çözeltilerindeki rodyumun demir ile sementasyon veriminin sıcaklığın etkisiyle değişimini görebilmek amacıyla 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, 300 mg, 350 mg ve 400 mg demir tozu kullanılarak her miktar için 40°C'den 80°C'ye kadar 10'ar °C artırılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin her birinde 10 ml çözelti kullanılmış ve her sıcaklıkta 30 dakika boyunca 300 devir/dakika (rpm) karıştırma yapılmıştır. Elde ettiğimiz çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometre cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir.

3.3.2.3 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

Çözeltide bulunan rodyumun demir tozuyla sementasyonu sırasında sürenin etkisini araştırabilmek için; 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, 300 mg, 350 mg ve 400 mg demir tozu kullanılarak her bir çözelti 0,5 saat, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat ve 5 saat boyunca çok kollu çalkalayıcıda tutulmuşlardır. Bu deneylerde 10'ar ml rodyum çözeltisi kullanılmış, deneyler oda sıcaklığında ve 1200 hub'da yapılmıştır. Belirlenen süre sonunda filtre kâğıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemi sonrasında filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan verimler hesaplanmıştır.

3.3.2.4 Karıştırma hızının sementasyon verimine etkisi

Atık rodyum çözeltilerindeki rodyumun demir tozu ile sementasyonunda karıştırma hızının sementasyon verimine etkisini araştırmak için çok kollu çalkalayıcıda 600, 900, 1200 ve 1500 hub'da deneyler yapılmıştır. Daha önceki deneylerde olduğu gibi 50 mg'dan 400 mg'a kadar çinko tozu kullanılmıştır. Bu deneylerde de 10'ar ml rodyum çözeltisi kullanılmış, deneyler oda sıcaklığında ve 3 saat süreyle yapılmıştır. Belirlenen çalkalama hızları uygulanan deneyler sonunda filtre kâğıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemini takiben filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve ulaşılan verimler hesaplanmıştır.

4. DENEY SONUÇLARI VE İRDELEMELER

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi atık rodyum kaplama çözeltilerinden rodyumun geri kazanılması yüksek ekonomik değere sahiptir. Bu metalin geri kazanılması endüstride çeşitli yollarla yapılmaktadır. Sementasyon işlemi de geri kazanım yollarından biridir. Yapılan bu tez çalışmasında çinko ve demir tozları kullanılarak atık kaplama çözeltilerindeki rodyumun, sementasyon yoluyla geri kazanılmasına ve optimizasyonunun gerçekleştirilmesine çalışılmıştır. Yapılan deneylerde sementatör miktarı, karıştırma hızı, karıştırma süresi ve çözeltinin sıcaklığı değiştirilerek bu parametrelerin sementasyon verimine etkisi incelenmiştir. Bu bölümde, deney sonuçları ve irdelenmesi yer almaktadır.

4.1 Çinko Tozu İle Sementasyon Deneyleri

Çinko ile sementasyon, endüstride uygulanan rodyum geri kazanımı çalışmalarında yüksek öneme sahiptir. Tez çalışması çerçevesinde yapılan deneylerde rodyumun, çinko tozu ile sementasyon davranışlarının ve maksimum verimin sağlanmasına yönelik koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Yapılan deney serilerinde sementatör miktarı, sıcaklık, karıştırma süresi ve karıştırma hızlarının etkileri belirlenerek prosesin optimize edilmesine çalışılmıştır.

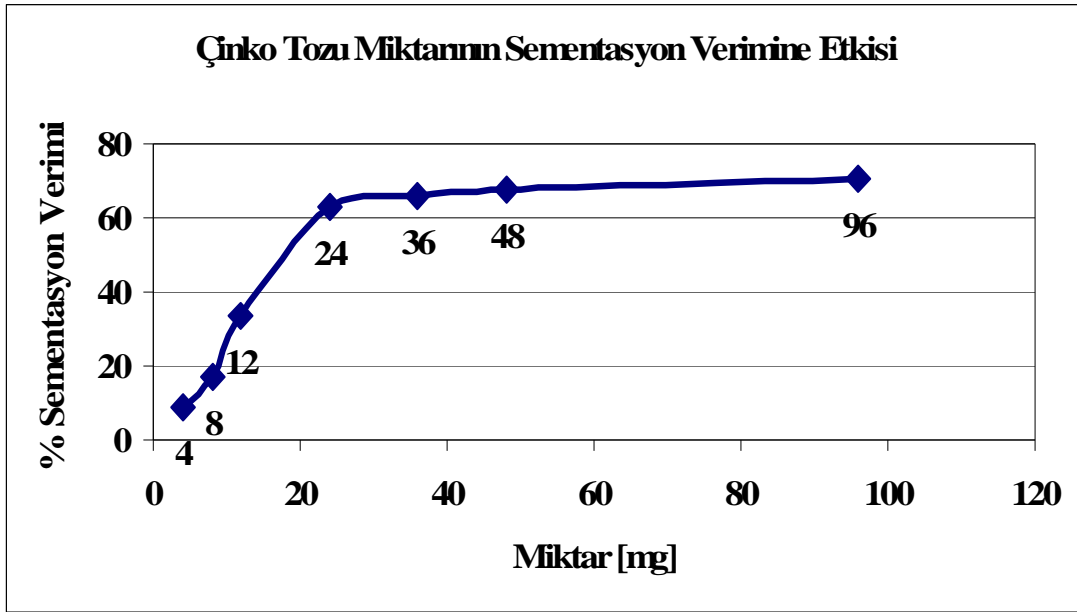
4.1.1 Çinko tozu miktarının sementasyon verimine etkisi

Yapılan deneylerde sırasıyla 4 mg, 8 mg, 12 mg, 36 mg, 48 mg, 96 mg çinko tozu kullanılmıştır. Bu deneylerin her birinde 10 ml çözelti kullanılmış ve sıcaklık sabit tutularak manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırılmışlardır. Deney sonunda çözeltiye katı-sıvı ayırımı yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tablo 4.1'de görülmektedir.

Tablo 4.1: Çinko tozu miktarının sementasyona etkisi

Miktar (mg)	Sementasyon Verimi (%)
4	8,88
8	16,98
12	33,30
24	63,13
36	65,95
48	67,36
96	70,64

Şekil 5.1’de çinko tozu miktarının artışı ile sementasyon veriminin değişim grafiği görülmektedir.



Şekil 4.1: Çinko tozu miktarı değişiminin sementasyon verimine etkisi.(30 dakika, oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)

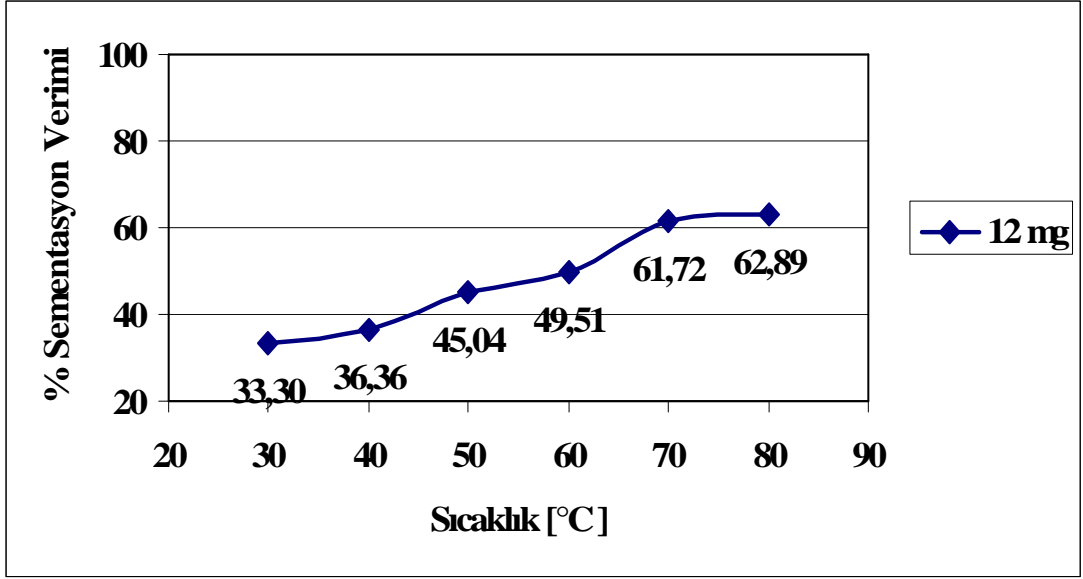
Şekil 4.1’de görüldüğü üzere; sementatör miktarı arttıkça sementasyon verimi de artmaktadır [34-35]. Çinko tozu miktarı arttıkça, metalik çinkonun çözeltideki rodyum iyonları ile reaksiyona girme olasılığı da artmaktadır. Böylece şekilde görüldüğü gibi sementasyon verimi bir noktaya kadar artış göstermektedir. Deney süresi uzun tutulmadığı için 36mg’den itibaren verimde bir artış görülmemektedir.

4.1.2 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

Çinko tozu ile sementasyon veriminin sıcaklığın etkisiyle değişimini görebilmek için 12 mg, 24 mg, 36 mg, 48 mg ve 96 mg çinko tozu kullanılarak her miktar için 40°C'den 80°C'ye kadar 10'ar °C arttırılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerde 10'ar ml çözelti kullanılmış ve her sıcaklıkta 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırma yapılmıştır. Daha sonra çözeltiye filtre kâğıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir. Elde edilen değerler Tablo 4.2'de verilmiştir.

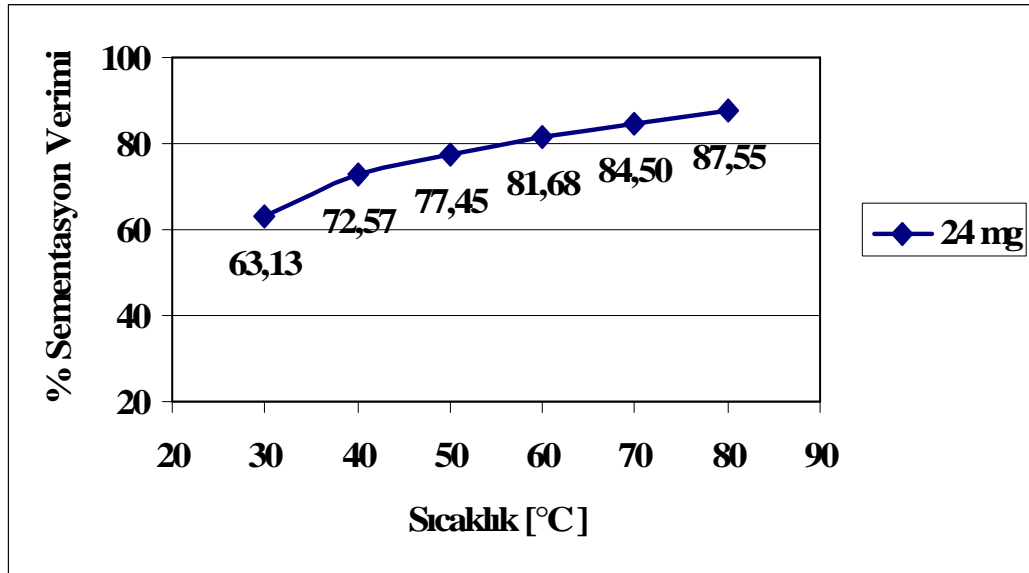
Tablo 4.2: Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

Miktar (mg)	12 mg	24 mg	36mg	48 mg	96 mg
	Sementasyon Verimi (%)				
30	33,30	63,13	65,95	67,36	70,64
40	36,36	72,57	76,51	78,40	80,52
50	45,04	77,45	83,56	84,90	86,40
60	49,51	81,68	85,91	87,10	88,60
70	61,72	84,50	88,26	90,10	91,80
80	62,89	87,55	90,61	91,90	93,27



Şekil 4.2: Sıcaklığın 12 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi.(30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)

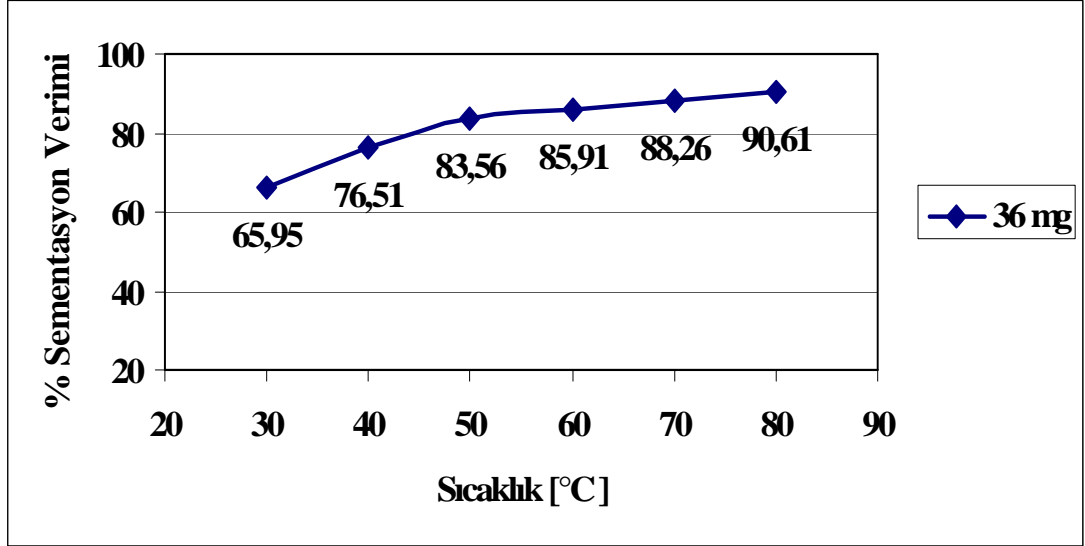
Sementasyon verimi 30°C'de % 33,30 iken sıcaklık yükseldikçe daha üst seviyelere ulaşmıştır. Fakat ulaşılan en yüksek verim % 63'tür. Rodyum geri dönüşüm prosesi söz konusu olduğunda bu değer düşük kalmaktadır.



Şekil 4.3: Sıcaklığın 24 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi.(30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)

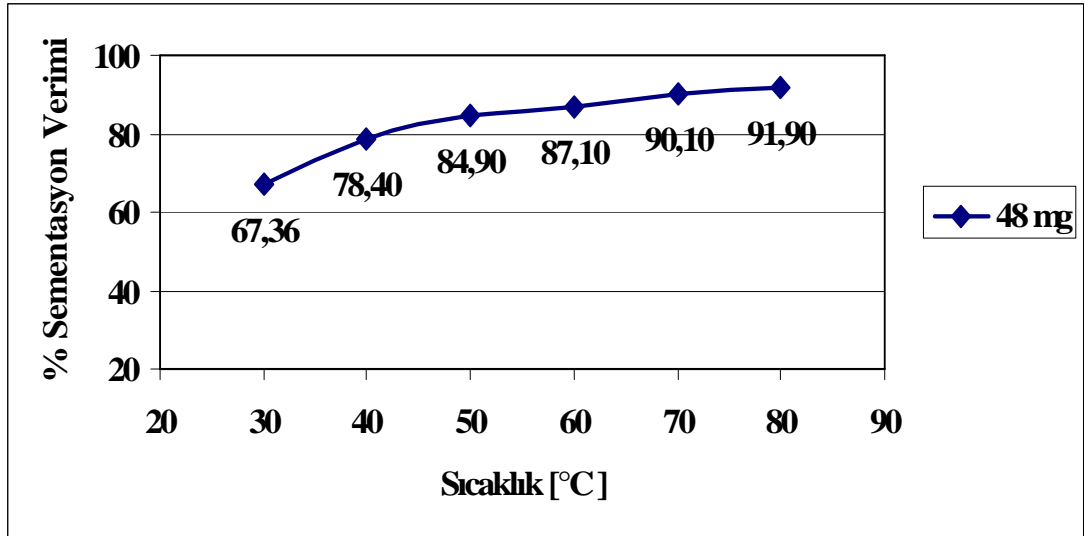
24 mg çinko tozu kullanıldığında, 12 mg çinko tozu ile 80°C'de ulaşılan sementasyon verimine 30°C'de ulaşılabilindiği yukarıdaki grafiklerden

görülmektedir. Sıcaklık yükseldikçe sementasyon verimi de yükselir. Fakat 80°C’de ulaşılan % 87,55’lik sementasyon verimi de rodyum geri kazanımı için düşük bir değerdir.



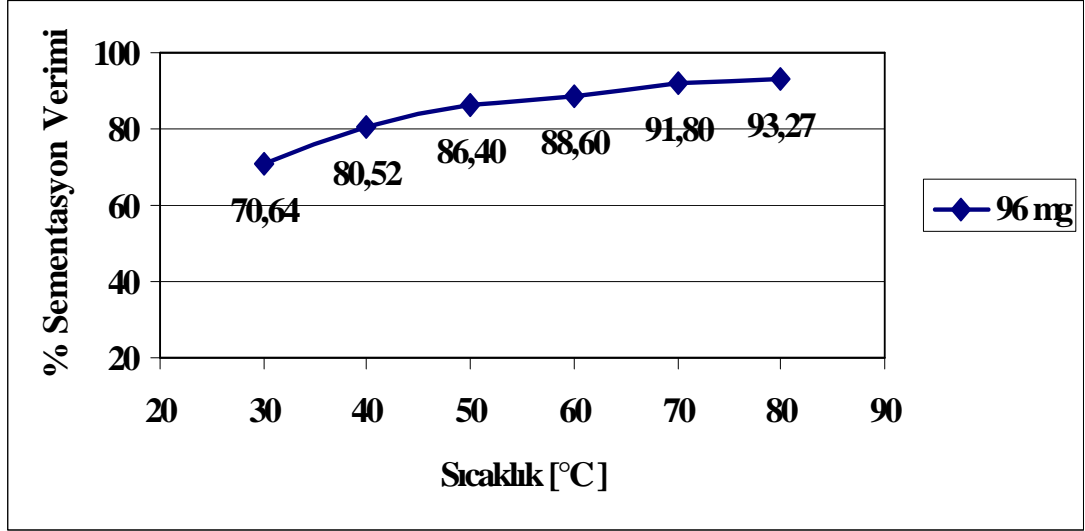
Şekil 4.4: Sıcaklığın 36 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)

80°C’de ulaşılan % 90,61’lik değer, 24 mg çinko kullanıldığında ulaşılan değerden yüksek olmasına rağmen, semente edilemeyen kısmın ekonomik değeri kullanılan bu parametrelerinde yetersiz kalmasına neden olmaktadır.



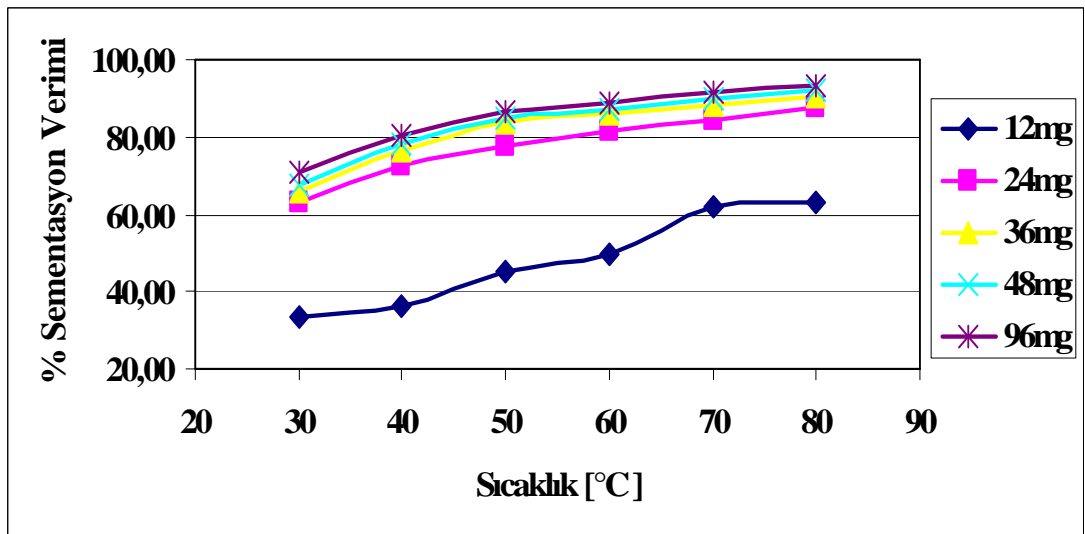
Şekil 4.5: Sıcaklığın 48 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)

Sıcaklığın çinko tozu ile rodyum sementasyonuna etkisi 48 mg çinko tozu kullanıldığında, açıkça gözlenmiştir. 30°C’de sementasyon verimi % 67,36 iken, 80°C’de % 91,90 değerine ulaşmıştır.



Şekil 4.6: Sıcaklığın 96 mg çinko tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)

Çinko tozu ile sementasyon deneylerinde sıcaklığın ve sementatör miktarının etkisini araştırmak için kullandığımız son çinko tozu miktarı 96 mg’dır. Bu miktardaki çinko tozu ile 80°C’de % 93,27’lik bir sementasyon verimine ulaşılmıştır. Şekil 4.7’de sıcaklığın artışı ile sementasyon veriminin değişim grafiği görülmektedir.



Şekil 4.7: Sıcaklık ve çinko tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimi değişimi. (30 dakika, 300 rpm, 10 ml çözelti)

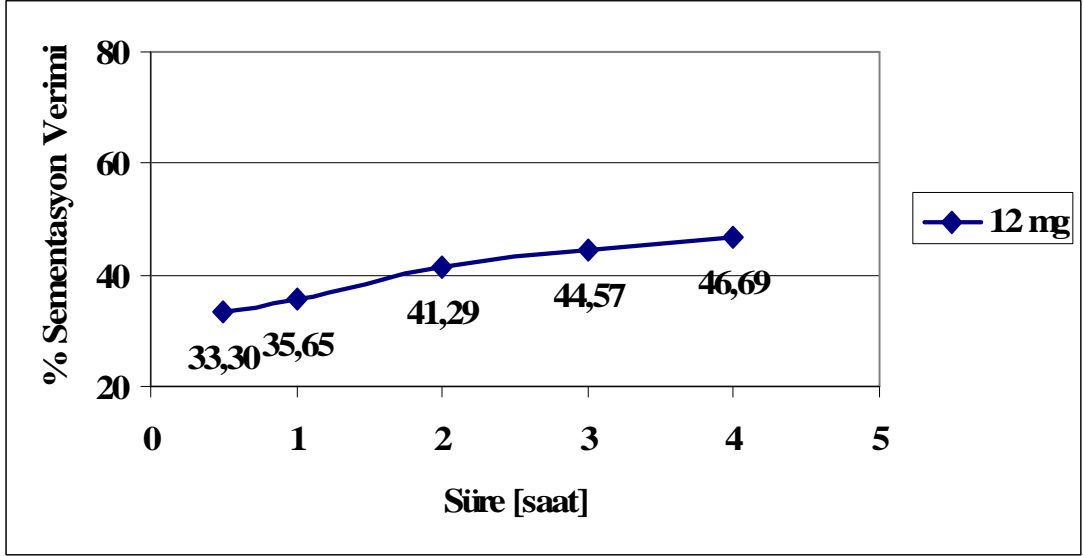
Şekil 4.7’de görüldüğü gibi, sementasyona başlanan sıcaklık yükseldikçe sementasyon veriminde de artış olmaktadır. Bu değişim yüksek sıcaklıklara çıkıldıkça azalmaktadır, fakat 96 mg çinko tozu kullanıldığında 30°C’de yapılan sementasyon deneyleri ile 80 °C’de yapılan deneyler arasındaki fark % 23’ler seviyesindedir. Sementasyon verimindeki bu artış, çözelti içindeki iyonların sıcaklığın etkisiyle daha hızlı reaksiyona girmeleridir. Bu olgu kinetik açıdan sementasyonun kimyasal kontrollü olduğunu göstermektedir. Bu da kinetik enerjinin artması, hareketliliklerinin fazlaşması ve çinko tozları ile sementasyona girme olasılıklarının yükselmesi şeklinde açıklanabilir [34, 35].

4.1.3 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

Çözeltide bulunan rodyumun çinko tozuyla sementasyonu sırasında sürenin etkisini araştırabilmek için 12mg, 24 mg, 36 mg, 48 mg ve 96 mg çinko tozu kullanılarak hazırlanan her bir çözelti 30 dakika, 1 saat, 2 saat, 3 saat ve 4 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırma işlemine tabi tutulmuşlardır. Bu deneylerde 10’ar ml rodyum çözeltisi kullanılmıştır. Katı-sıvı ayrımı yapıldıktan sonra elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan verimler Tablo 4.3’te verilmiştir.

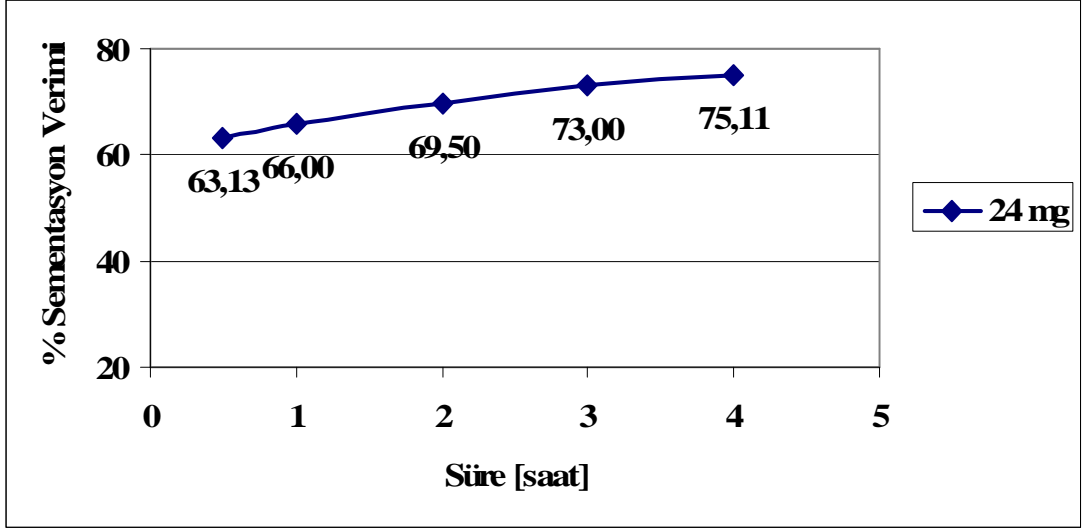
Tablo 4.3: Karıştırma süresinin sementasyona etkisi

Miktar (mg) Karıştırma Süresi	12 mg	24 mg	36 mg	48 mg	96 mg
	Sementasyon Verimi (%)				
0,5 saat	33,30	63,13	65,95	67,36	70,64
1 saat	35,65	66,00	69,50	72,52	75,40
2 saat	41,29	69,50	71,20	73,46	78,00
3 saat	44,57	73,00	74,30	76,40	80,70
4 saat	46,69	75,11	77,40	81,45	85,40



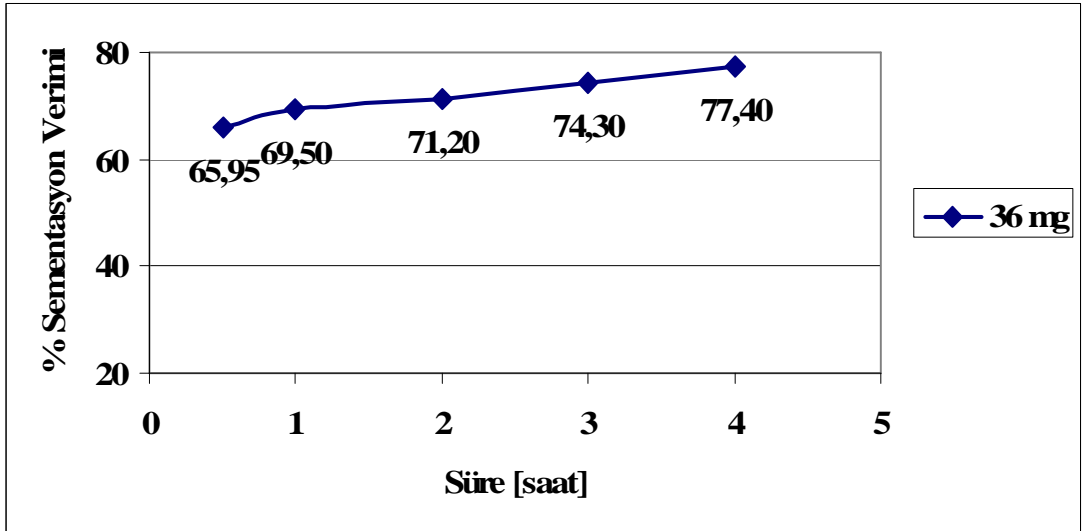
Şekil 4.8: Sementasyon süresi değişiminin 12 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)

Oda sıcaklığında ve 12 mg çinko tozu kullanıldığında, sementasyon veriminin yarım saat sonra ulaştığı değer % 33,30'dur. Sıcaklık ve sementatör miktarı aynı kalır ise verimi artırmanın bir diğer yolu sementasyon işleminin süresini uzatmaktır. Yapılan deneylerden elde edilen sonuçlara göre sementasyon süresi uzadıkça ulaşılan verim de artmıştır. 4. saat sonunda % 46,69'luk bir sementasyon verimi elde edilmiştir. Şekil 4.9'de görüldüğü gibi yarım saat sonra sementasyon verimi %63,13 iken, 4. saat sonunda verim %75,11 seviyesine ulaşmıştır. Artan sementatör miktarıyla birlikte uzatılan sementasyon süresi atık rodyum kaplama çözeltilerinden rodyum geri kazanımını olumlu yönde etkilemektedir.

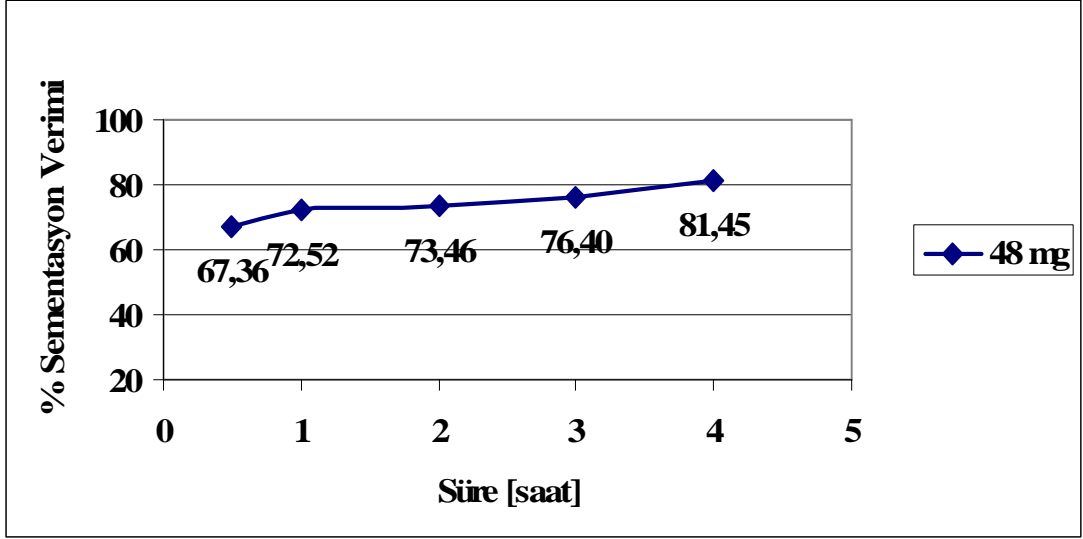


Şekil 4.9: Sementasyon süresi değişiminin 24 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)

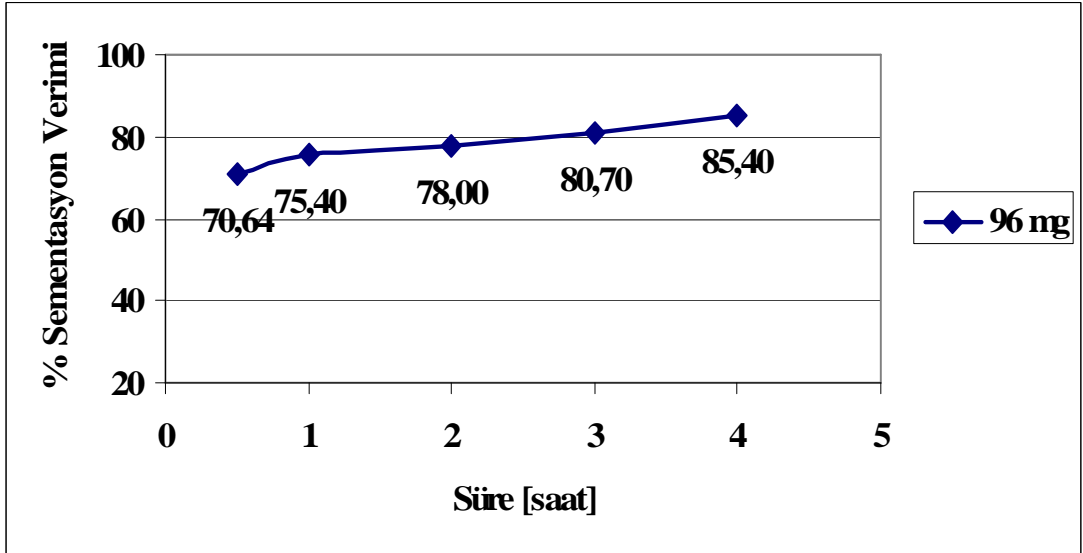
Şekil 4.10'da değerleri verilen deney serisinin yarım saatlik olan bölümünde ulaşılan değer % 65,95'tir. Sementasyon verimi her basamakta artarak sınır parametremiz olan 4 saatlik deneyde % 77,40'a kadar çıkmıştır.



Şekil 4.10: Sementasyon süresi değişiminin 36 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)



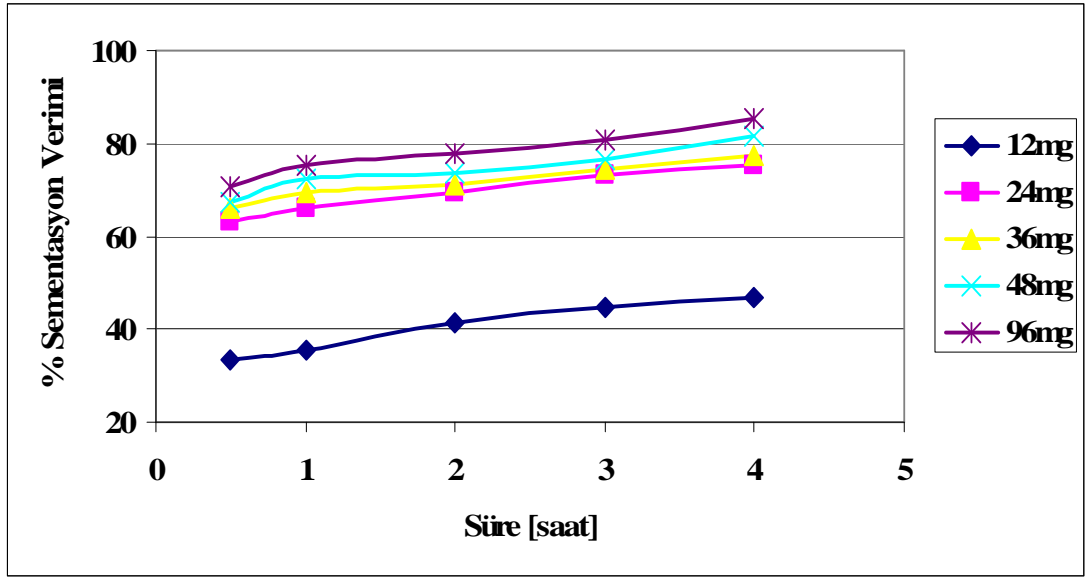
Şekil 4.11: Sementasyon süresi değişiminin 48 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)



Şekil 4.12: Sementasyon süresi değişiminin 96 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)

Sementasyon süresinin çinko tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi araştırılan deney serilerinin sonucusu 96 mg çinko tozu ile yapılmıştır ve başlangıç süresi olan yarım saat sonunda % 70,64'lük bir verim elde edilmiştir. Bu değer sementasyon süresinin uzamasıyla % 85,40 gibi bir değere ulaşmıştır.

Şekil 4.13'te sementasyon veriminin, süreye bağlı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.13: Çinko tozu miktarı ve süreye bağlı olarak sementasyon verimi değişimi. (Oda sıcaklığı, 300 rpm, 10 ml çözelti)

Şekil 4.13'te görüldüğü gibi, reaksiyon süresi uzatıldığında sementasyon veriminde de bir artış görülmüştür. Kullanılan her çinko miktarı için, 0,5 ve 4 saat süresince yapılan deneylerde yaklaşık olarak %13 kadar bir fark elde edilmiştir. Sementasyon reaksiyonunun süresi uzadıkça rodyum iyonları ve çinko metali tozlarının reaksiyona girme olasılığı artmaktadır. Böylece sementasyon verimi de artar [34,35].

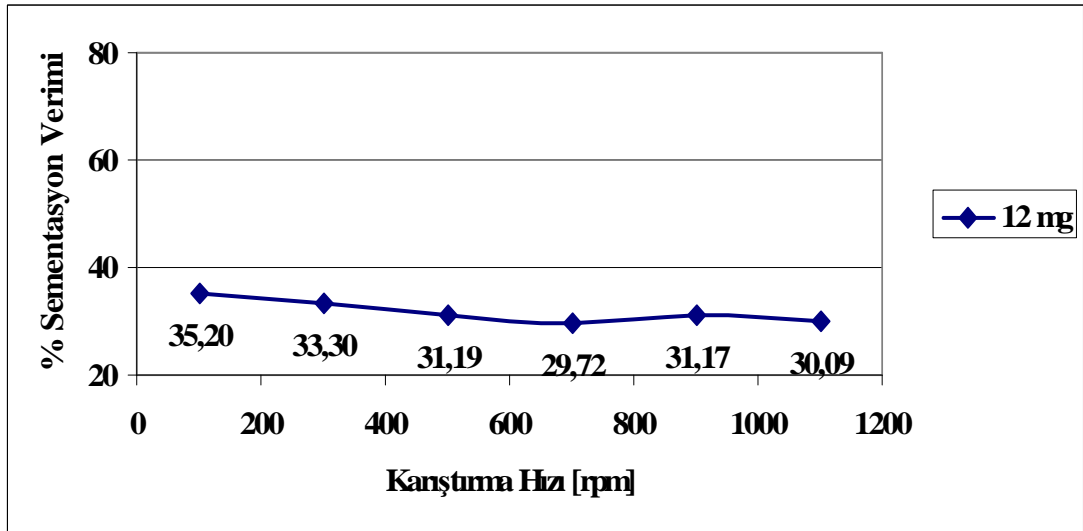
4.1.4 Karıştırma hızının sementasyona etkisi

Atık rodyum kaplama çözeltisindeki rodyumun çinko tozu ile sementasyonunda karıştırma hızının sementasyon verimine etkisini araştırmak için manyetik karıştırıcıda 100 rpm'den başlayarak 1100 rpm'e kadar 100'er birim arttırılarak bir deney serisi yapılmıştır. Daha önceki deneylerde olduğu gibi 12 mg'dan 96 mg'a kadar çinko tozu ve 10'ar ml rodyum çözeltisi kullanılmıştır. Deneyler oda sıcaklığında ve 30 dakika süreyle yapılmıştır. Deneyler sonunda katı-sıvı ayırımı yapılarak elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan verimler hesaplanmıştır. Tablo 4.4'te ulaşılan değerler verilmektedir.

Tablo 4.4: Karıştırma hızının sementasyon verimine etkisi

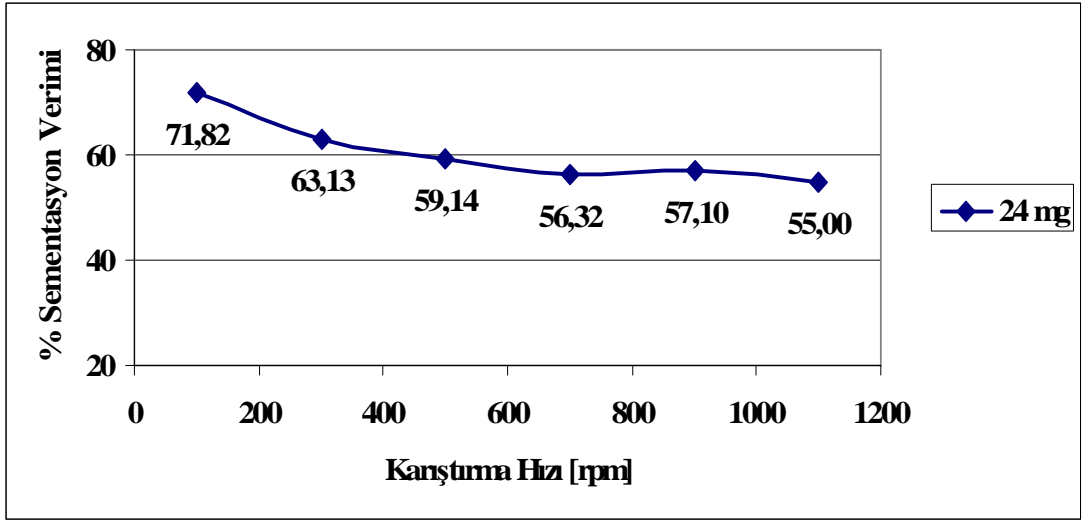
Miktar \ Karıştırma Hızı	12 mg	24 mg	36 mg	48 mg	96 mg
	Sementasyon Verimi (%)				
100 rpm	35,20	71,82	73,00	74,90	76,15
300 rpm	33,30	63,13	65,95	67,36	70,64
500 rpm	31,19	59,14	61,48	63,20	68,00
700 rpm	29,72	56,32	57,49	58,60	63,30
900 rpm	31,17	57,10	58,80	59,90	63,21
1100 rpm	30,09	55,00	57,30	56,20	62,16

Şekil 4.14-18'te değiştirilen karıştırma hızlarının çinko tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkileri görülmektedir.

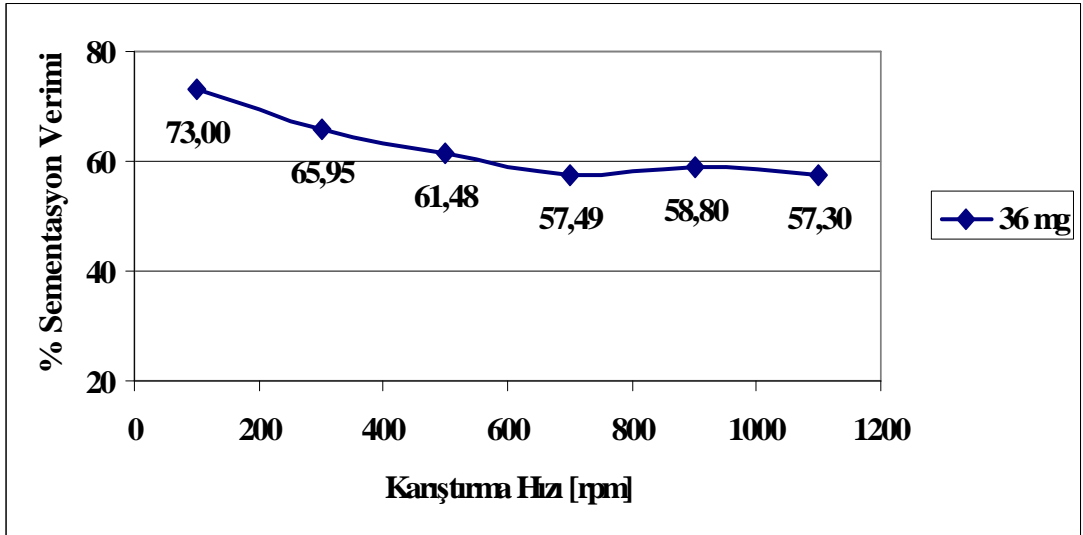


Şekil 4.14: Karıştırma hızı değişiminin 12 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)

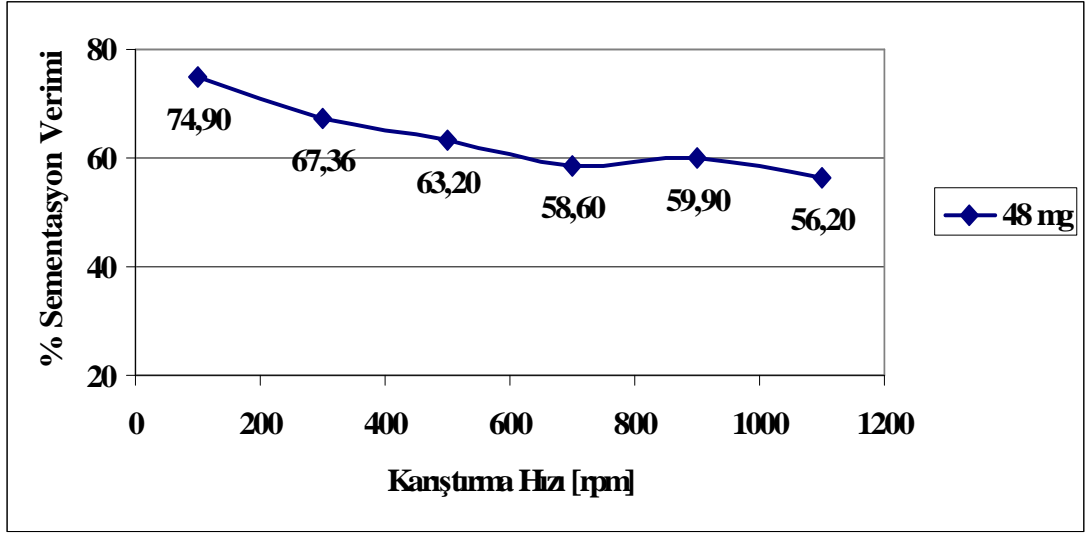
Şekil 4.14'te görüldüğü gibi 100 rpm'de karıştırılan çözelti 30 dakika sonra analiz edildiğinde sementasyon veriminin % 35,20 olduğu bulunmuştur. Karıştırma hızı 1100 rpm'e çıkarıldığında ise sementasyon verimi % 30,09'a gerilemiştir. Şekil 4.15'deki veriler incelendiğinde de sementasyon veriminin düşüş eğiliminde olduğu görülmektedir. 100 rpm'de sementasyon verimi % 71,82 seviyesinde iken, karıştırma hızı 700 rpm'e çıkarıldığında verim % 56,32'ye, 1100 rpm'e çıkarıldığında ise % 55'e düştüğü gözlemlenmiştir.



Şekil 4.15: Karıştırma hızı değişiminin 24 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)

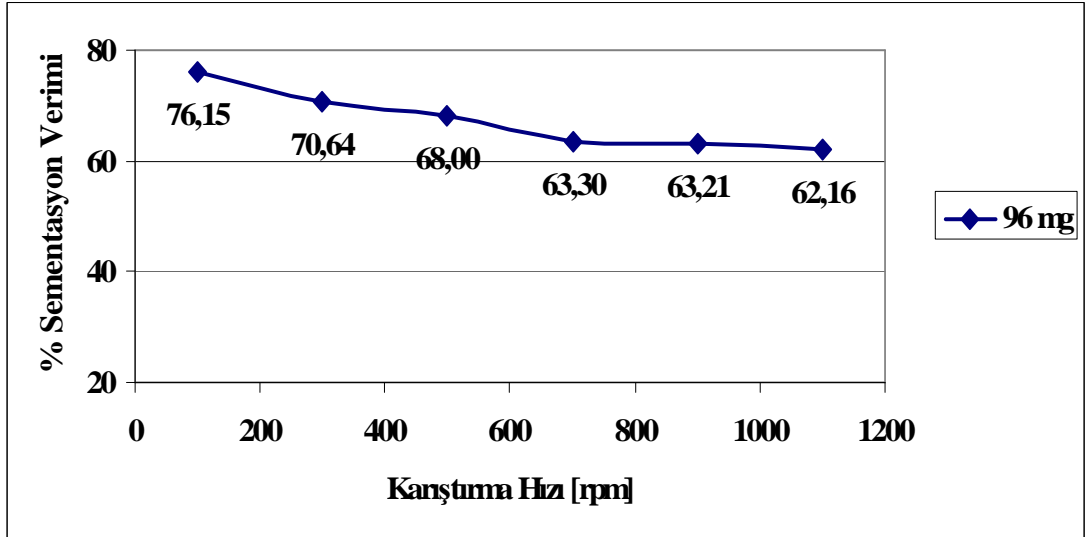


Şekil 4.16: Karıştırma hızı değişiminin 36 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)



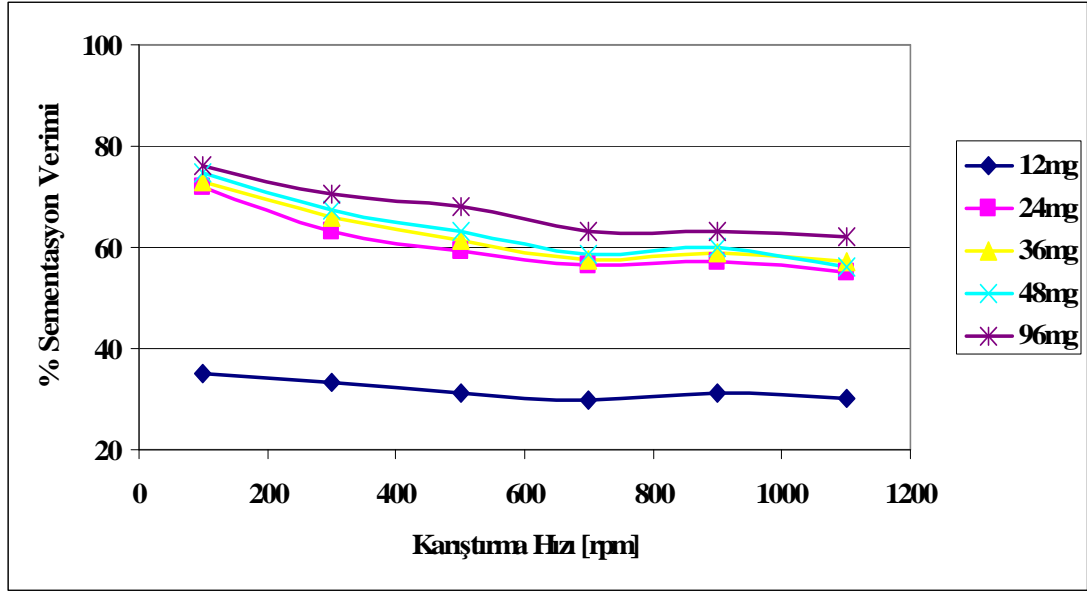
Şekil 4.17: Karıştırma hızı değişiminin 48 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi. (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)

Şekil 4.17'deki grafiğe göre 100 rpm'de yapılan karıştırma sonucunda elde edilen sementasyon verimi % 74,90'dır ve bu değer kademeli olarak, karıştırma hızı arttıkça düşmektedir. Şekil 4.17'de 1100 rpm'deki sementasyon verimi % 56,20'ye, şekil 4.18'de 1100 rpm'deki sementasyon verimi de % 76,15'ten (100 rpm) % 62,16' ye gerilemiştir.



Şekil 4.18: Karıştırma hızı değişiminin 96 mg çinko tozu kullanıldığında sementasyon verimine etkisi (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)

Karıştırma hızı ve çinko tozu miktarına bağlı sementasyon verimi değişim grafiği Şekil 4.19’te görülmektedir.



Şekil 4.19: Karıştırma hızı ve çinko tozu miktarına bağlı olarak sementasyon veriminin değişimi (Oda sıcaklığı, 30 dakika, 10 ml çözelti)

Şekil 4.19’da da görüldüğü üzere çinko tozu miktarı arttıkça, sementasyon verimi de artmaktadır, fakat manyetik karıştırıcının devri yükseltildikçe sementasyon veriminin düştüğü gözlemlenmektedir. Karıştırma hızı artışı ile çözeltiliye giren hava miktarı artmaktadır ve bundan dolayı çinko tozlarının oksitlendiği ve sementasyon işlemini gerçekleştiremedikleri düşünülmektedir [37]. Ayrıca bakır sementasyonu ile gümüş geri kazanımında yüksek karıştırma hızlarında sisteme dâhil olan oksijen miktarı arttığı için semente olan gümüşün tekrar çözeltiliye geçtiği durumu literatürde yer almaktadır. Benzer şekilde çinko ile sementasyon işlemi esnasında yüksek karıştırma hızlarında çöken rodyum yüksek oksijen miktarının etkisi ile tekrar çözeltiliye geçmiştir. Bu durumu engellemek için literatürde anlatıldığı üzere argon gibi inert atmosfer koşullarında sementasyon deneylerinin tatbik edilmesi gerekmektedir. Bu tez çalışmasında argon gazı kullanılmamıştır [37].

4.2 Demir Tozu İle Sementasyon Deneyleri

Demir tozları ile rodyum sementasyonu, atık kaplama çözeltilerinden rodyum geri kazanımı çalışmalarında önemli bir yer tutmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda rodyumun, demir tozları ile sementasyon davranışları ve maksimum verimin sağlanmasına yönelik koşullar incelenmiştir. Yapılan deneyler ile sementatör miktarı, sıcaklık, karıştırma zamanı ve karıştırma hızları değiştirilerek maksimum verim elde edilmeye çalışılmıştır.

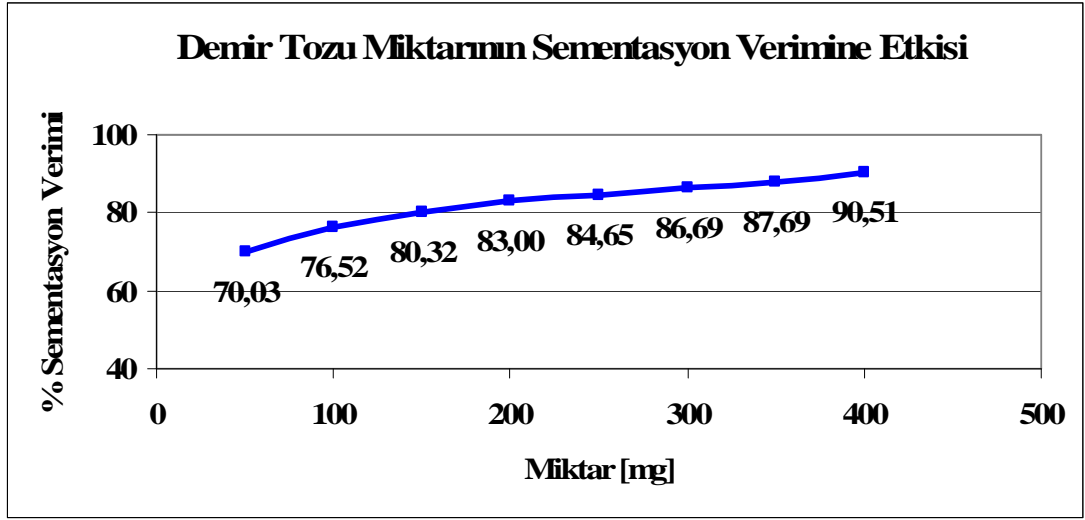
4.2.1 Demir tozu miktarının sementasyon verimine etkisi

Sementasyon veriminin sementatör miktarı ile olan ilişkisini inceleyebilmek için sırasıyla 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, 300 mg, 350 mg ve 400 mg demir tozu ve 10'ar ml atık rodyum çözeltisi kullanılmıştır. Sıcaklık sabit tutularak çok kollu çalkalayıcıda 1200 Hub'da 3 saat tutulmuşlardır. Daha sonra çözeltilere katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde ettiğimiz çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir. Ulaşılan değerler Tablo 4.5'te verilmiştir.

Tablo 4.5: Demir tozu miktarının sementasyon verimine etkisi

Miktar (mg)	Sementasyon Verimi (%)
50	70,03
100	76,52
150	80,32
200	83,00
250	84,65
300	86,69
350	87,69
400	90,51

Şekil 4.20’de ise sementasyon veriminin, demir tozu miktarı ile değişimi gösterilmektedir.



Şekil 4.20: Demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon veriminin değişimi.(oda sıcaklığı, 3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

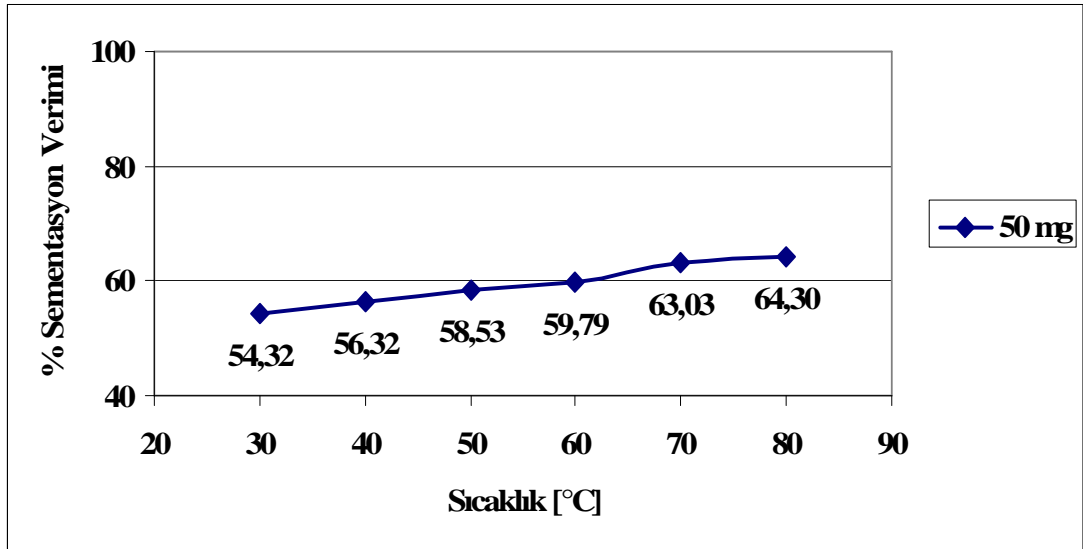
Demir tozu miktarı arttıkça çözeltilerdeki rodyum iyonlarının sementasyona uğrama olasılıkları da Şekil 4.20’de görüldüğü gibi artmaktadır. Başlangıçta 50 mg demir tozu kullanıldığında sementasyon verimi % 70’ler seviyesindeyken, sementatör miktarı 400 mg’a yükseltildiğinde verim %90’lara ulaşmıştır. Başlangıçta sementasyon verimi daha yüksek bir eğimle artmıştır fakat daha sonra en yüksek sementasyon verimi limitlerine yaklaşıldıkça verim azalan ivme ile artmıştır [34, 35].

4.2.2 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

Çözeltilerdeki rodyumun çinko ile sementasyon veriminin sıcaklığın etkisiyle değişimini inceleyebilmek için 50 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg, 250 mg, 300 mg, 350 mg ve 400 mg demir tozu kullanılarak her miktar için 40°C’den 80°C’ye kadar 10’ar °C arttırılarak deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin her birinde 10 ml çözelti kullanılmış ve her sıcaklıkta 30 dakika boyunca 300 rpm’de karıştırma yapılmıştır. Deney sonunda çözeltilere katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Elde edilen çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları belirlenmiştir. Tablo 4.6’da ulaştığımız değerler verilmektedir.

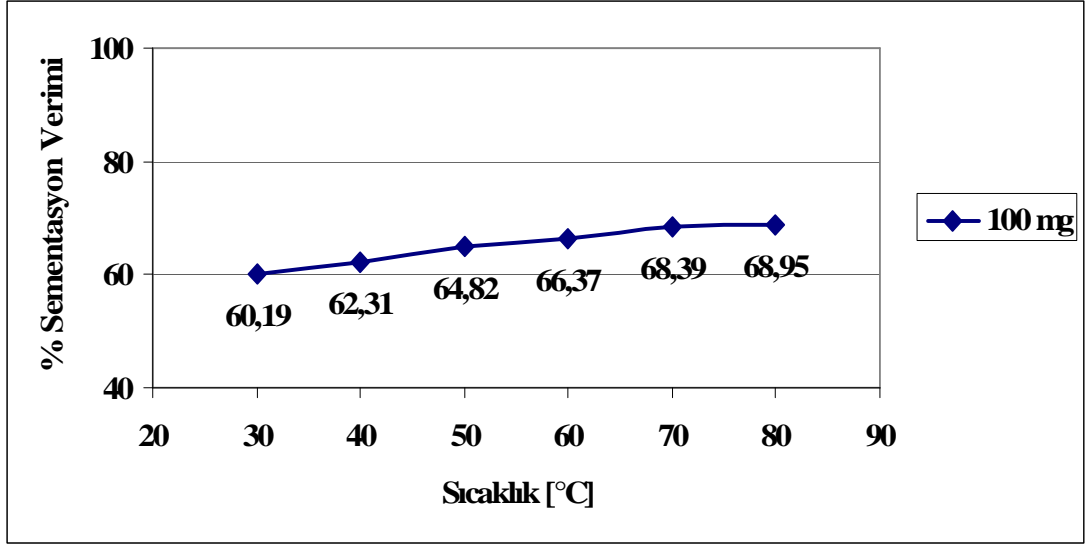
Tablo 4.6: Demir tozu miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen % sementasyon verimleri.

Miktar (mg)	50	100	150	200	250	300	350	400
	Sementasyon Verimi (%)							
30	54,32	60,19	67,00	71,96	74,82	77,83	78,58	82,08
40	56,32	62,31	69,59	74,64	77,31	80,48	81,02	84,62
50	58,53	64,82	72,19	75,88	80,86	83,33	85,93	89,20
60	59,79	66,37	74,71	80,60	85,09	87,29	89,81	91,94
70	63,03	68,39	77,03	82,36	88,30	91,83	92,56	94,79
80	61,37	68,95	77,52	81,61	88,89	94,03	95,12	96,27

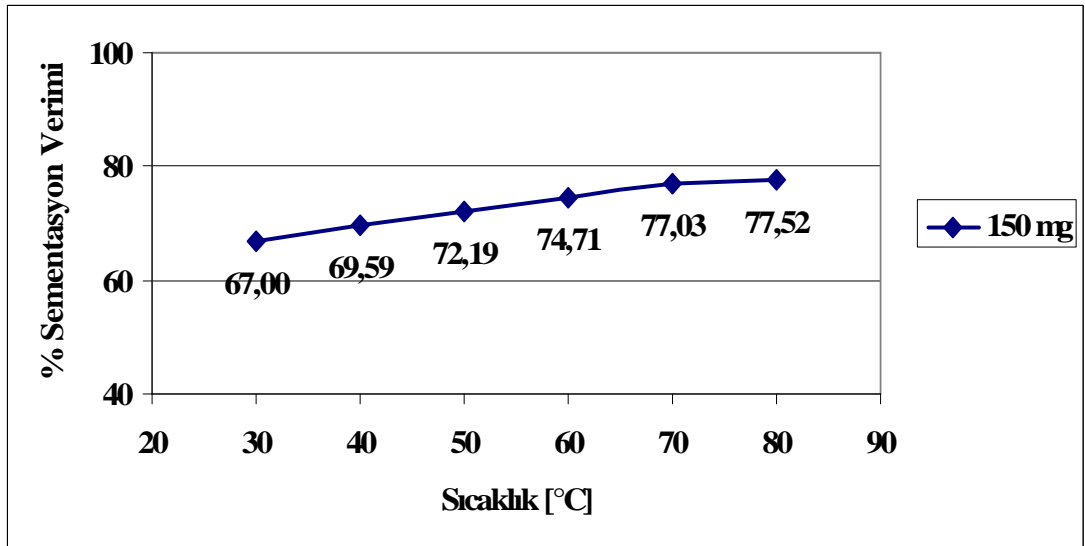


Şekil 4.21: Sıcaklığın 50 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi.(3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Sıcaklık değişiminin demir tozu ile gerçekleştirilen deney serilerine etkisi, çinko tozlarıyla gerçekleştirilen deney serileriyle benzerlik göstermiştir. Şekil 4.21’de 30°C’de yapılan sementasyon deneyinde % 54,32’lik, 80°C’de yapılan deneyde ise % 61,37’lik bir değer elde edilmiştir. Şekil 4.22’de de sıcaklık artışının sementasyon verimine pozitif yönde etki ettiği görülmektedir. 30°C’de % 60,19, 50°C’de % 64,82 ve 80°C’de sıcaklıkta %68,95’lik verimler elde edilmiştir.

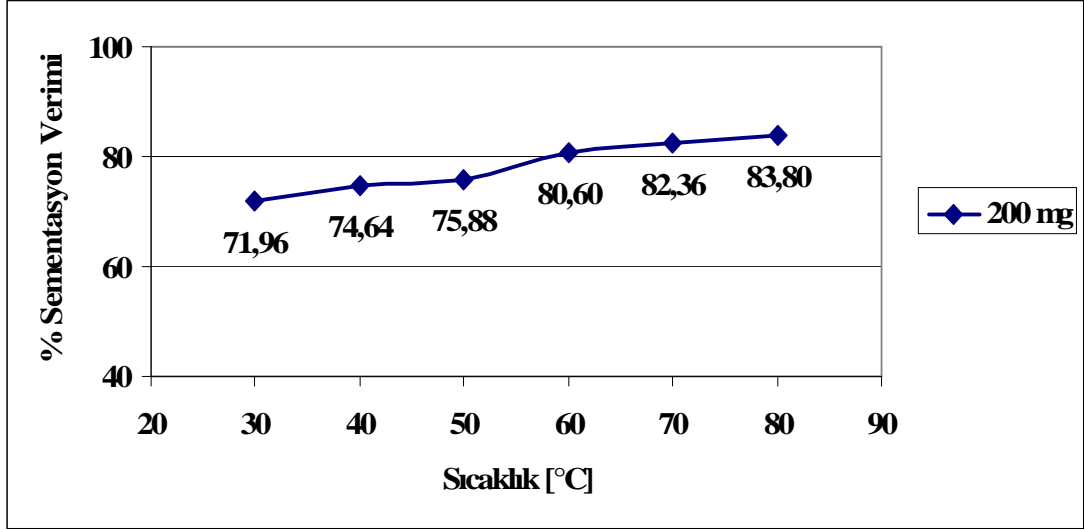


Şekil 4.22: Sıcaklığın 100 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

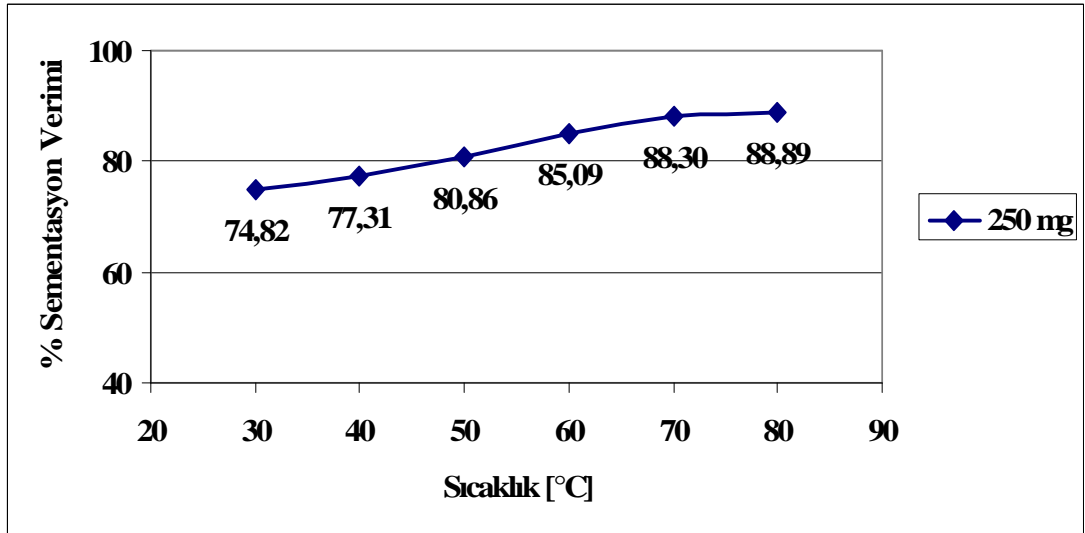


Şekil 4.23: Sıcaklığın 150 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml zelti)

Sıcaklığın sementasyon verimi üzerindeki etkisi şekil 4.23 ve Şekil 4.24'te de görülmektedir. 200 mg demir tozu kullanıldığında, 30°C'de sementasyon verimi %71,96 iken, çözelti sıcaklığı 80°C'ye yükseltildiğinde sementasyon veriminin %81,61 seviyelerine çıktığı görülür.



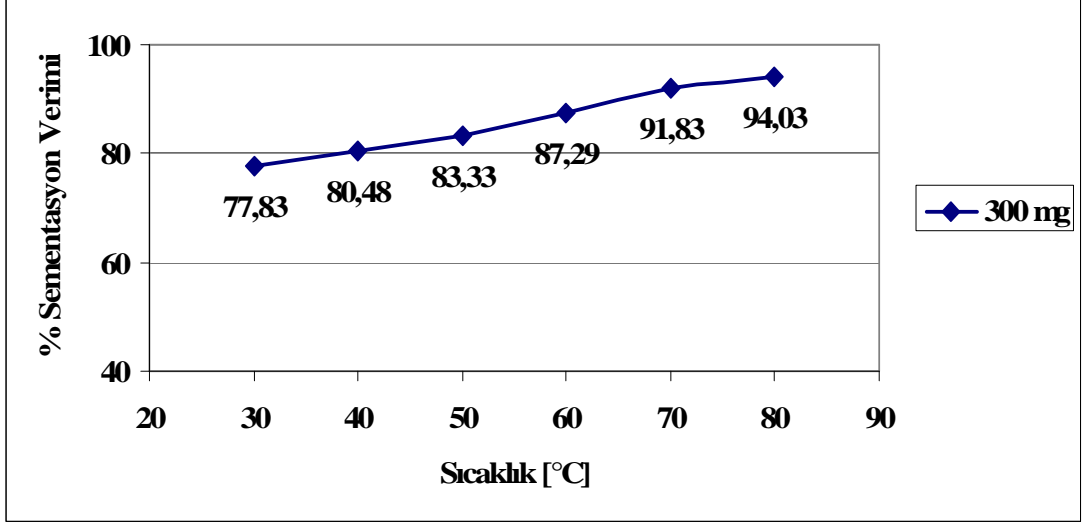
Şekil 4.24: Sıcaklığın 200 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)



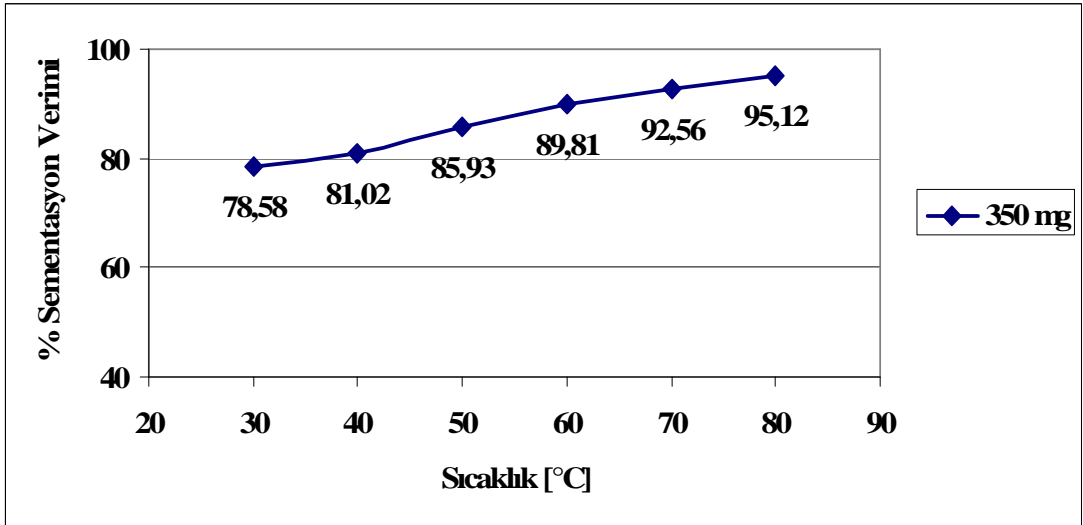
Şekil 4.25: Sıcaklığın 250 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Sementasyon verimi, 250 mg demir tozu kullanıldığında daha az miktarlarda demir tozu kullanılan deney serilerinde ulaşılan değerlerden daha yüksek değerlere çıkmıştır. Bunun yanında sıcaklıkta sementasyon verimini olumlu yönde etkilemiştir.

Çözeltiye oda sıcaklığında muamele edildiğinde ulaşılan sementasyon değeri %74,82'dir, fakat çözelti sıcaklığı 80°C'ye yükseltildiğinde sementasyon verimi de %88,89 seviyesine ulaşmıştır.

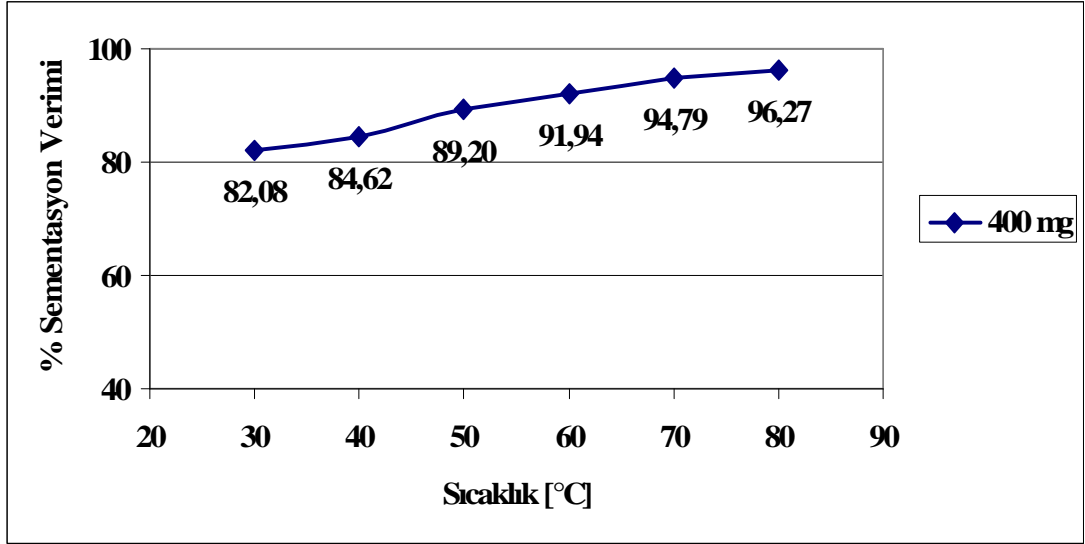


Şekil 4.26: Sıcaklığın 300 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)



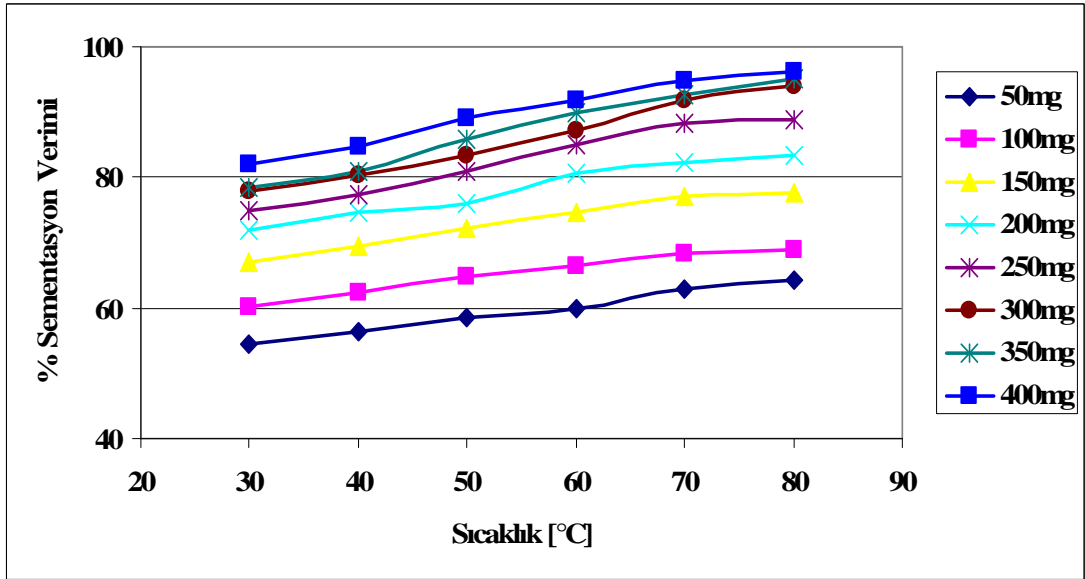
Şekil 4.27: Sıcaklığın 350 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

400 mg demir tozu kullanılan sıcaklık değişim deneylerinde elde edilen en yüksek verim % 96,27'dir ve 80°C'lik çözelti sıcaklığında bu değere ulaşılmıştır.



Şekil 4.28: Sıcaklığın 400 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Şekil 4.29’da demir tozu miktarı ve sıcaklığa bağlı olarak elde edilen % sementasyon verimleri toplu olarak verilmiştir.



Şekil 4.29: Sementasyon veriminin sıcaklık ve demir tozu miktarına bağlı olarak değişimi (3 saat, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Şekil 4.29’da görüldüğü gibi artan sıcaklıkla beraber bütün deney serilerindeki sementasyon verimi artmıştır. 30°C sıcaklıkta 50 mg demir tozu için sementasyon verimi %54’iken, 80°C sıcaklığa ulaşıldığında bu değer %62’lere kadar çıkmaktadır. 400 mg demir tozu kullandığımızda ise sementasyon verimi %82’den %96’lara kadar

yükselmektedir. Bunun sonucunda daha az sementatör kullanılarak yüksek sıcaklıklarda yüksek verimler elde edilebileceği anlaşılmıştır. Bu artışın sebebi, çözeltilerin sıcaklığının yükselmesine bağlı olarak içerisindeki iyonların hareketlerinin artmasına ve sementatör ile temas kurma olasılıklarının daha fazlalaşmasına bağlanabilir. Bu sonuçta rodyumun demirle sementasyonunun da kimyasal kontrolün geçerli olduğunu kanıtlamaktadır [34, 35].

4.2.3 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

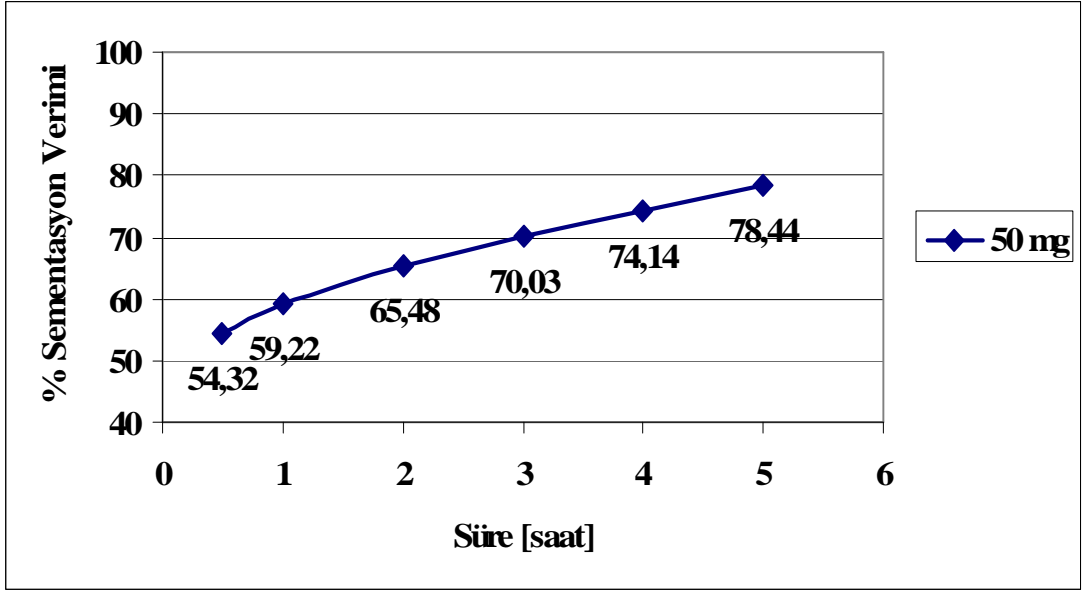
Atık kaplama çözeltilerinde bulunan rodyumun demir tozlarıyla sementasyonunda sürenin etkisini inceleyebilmek amacıyla 50 mg'dan 400 mg'a kadar 50'şer mg artarak değişen demir tozu miktarları kullanılarak her bir çözeltili 0,5 saat, 1 saat, 2 saat, 3 saat, 4 saat ve 5 saat boyunca çok kollu çalkalayıcıda tutulmuşlardır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan verimler hesaplanmıştır. Tablo 4.7'de ulaşılan değerler görülmektedir.

Tablo 4.7: Demir tozu miktarı ve süreye bağlı olarak elde edilen % sementasyon verimleri.

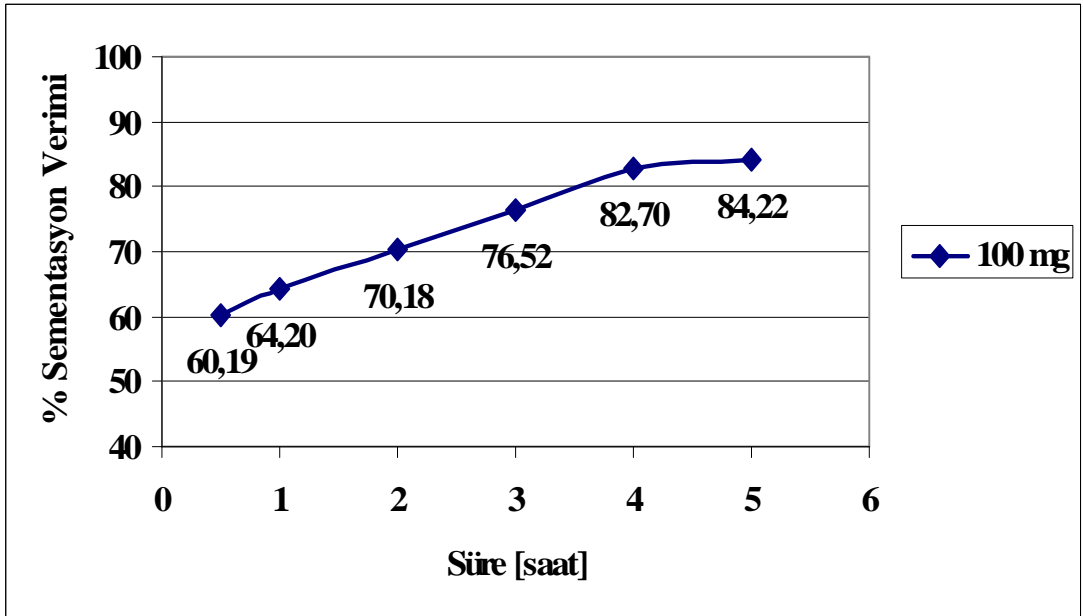
Miktar (mg) \ Süre (saat)	50	100	150	200	250	300	350	400
	Sementasyon Verimi (%)							
0,5	54,32	60,19	67,00	71,96	74,82	77,83	78,58	82,08
1	59,22	64,20	71,38	75,03	77,93	80,73	81,53	85,12
2	65,48	70,18	75,46	78,14	81,21	83,75	84,49	88,08
3	70,03	76,52	80,32	83,00	84,65	86,69	87,69	90,51
4	74,14	82,70	85,99	88,42	88,58	90,87	92,02	92,54
5	78,44	84,22	87,41	89,08	89,90	91,33	93,07	93,82

Şekil 4.30'da, oda sıcaklığında, 50 mg demir tozu kullanılarak farklı süreler sonunda ulaşılan sementasyon verimleri görülmektedir. 30 dakika sonunda analiz edilen çözeltilerden elde edilen sementasyon verimi sonucu % 54,32'dir. 5 saat sementasyona

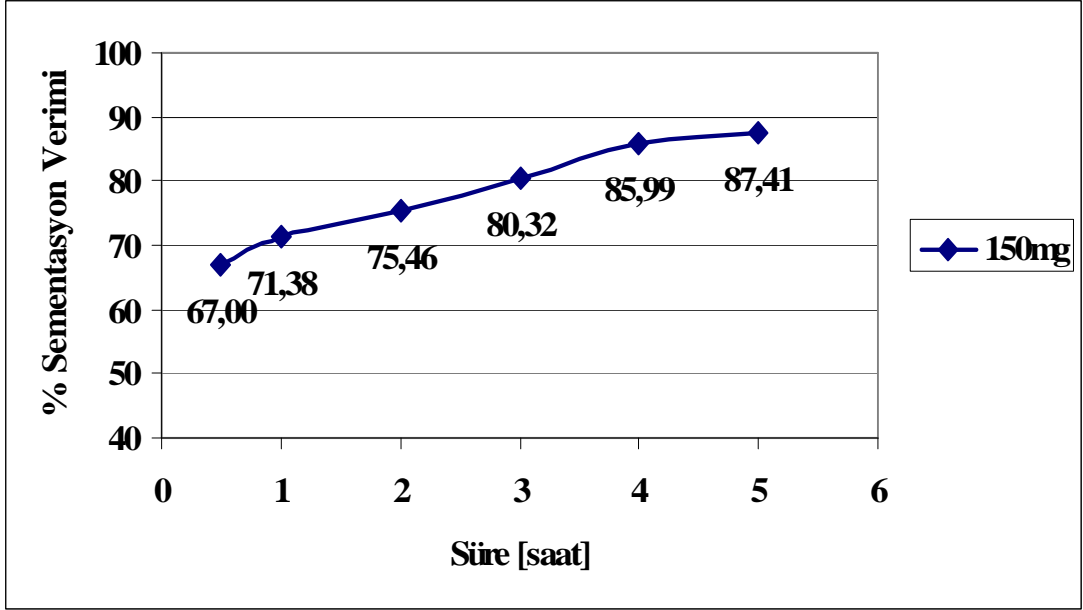
tabi tutulan çözeltiden elde edilen sonuç ise % 78,44'dür. Bu deney serisinden ulaşılan sonuç; sementatör miktarı ve sıcaklık sabit iken, sementasyon süresi arttırıldığında ise Şekil 4.30'da görülen yaklaşık % 24'lük verim artışına ulaşılmaktadır.



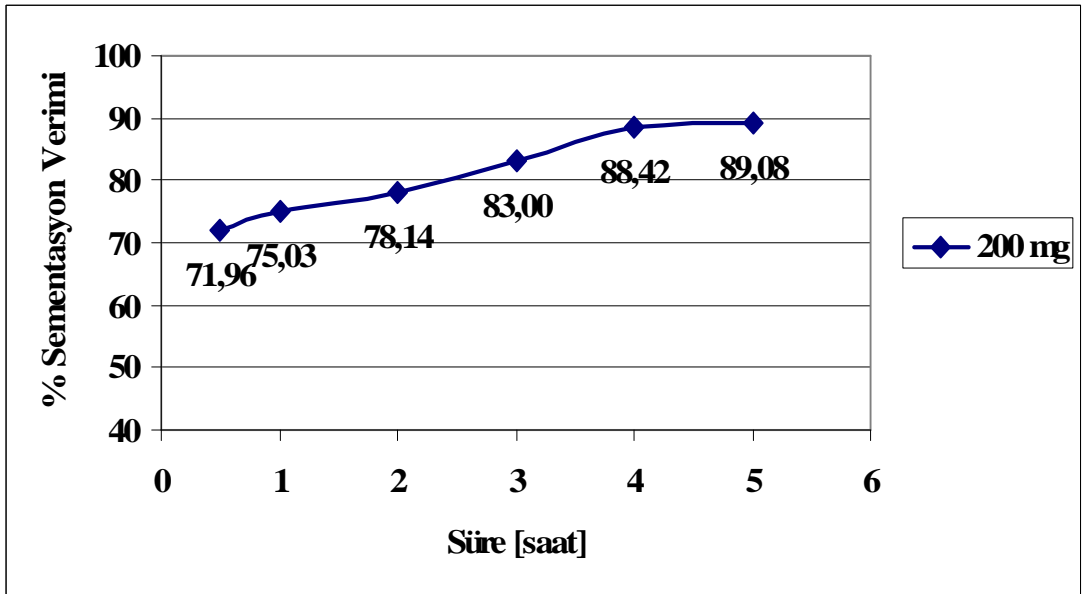
Şekil 4.30: Sementasyon süresinin 50 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)



Şekil 4.31: Sementasyon süresinin 100 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

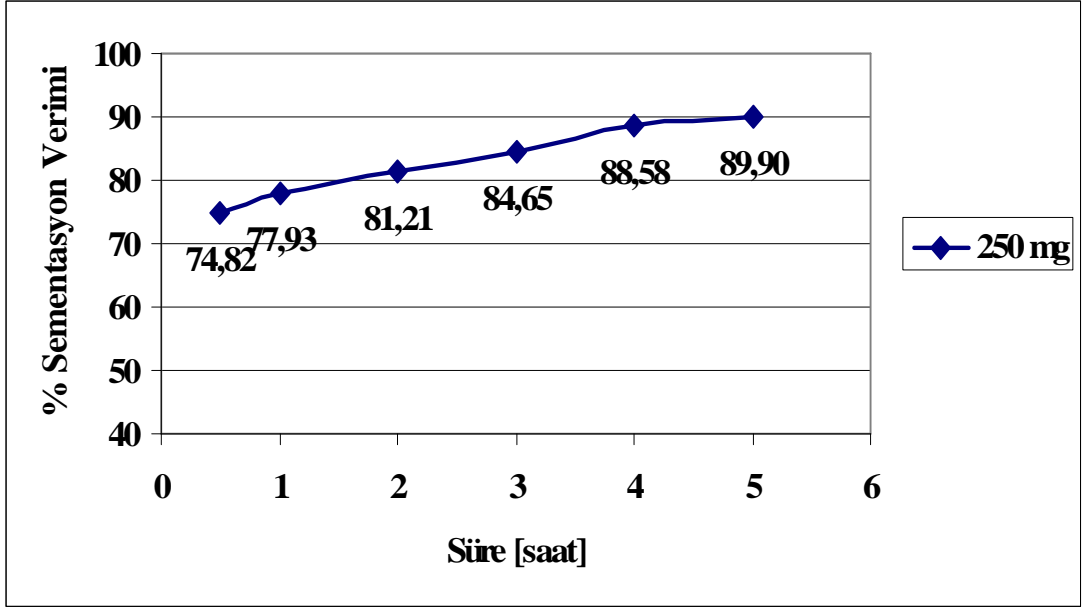


Şekil 4.32: Sementasyon süresinin 150 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

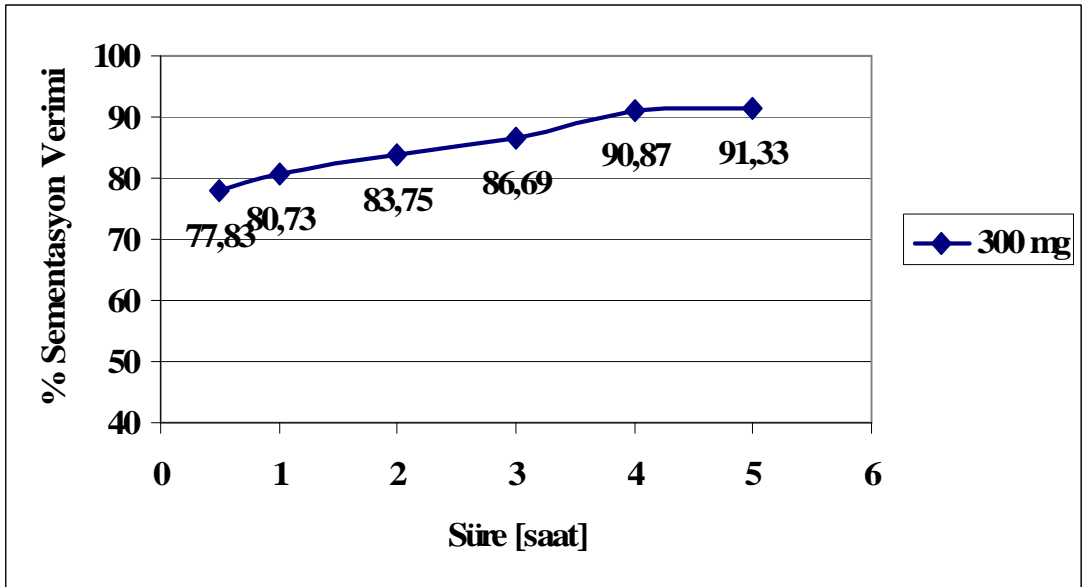


Şekil 4.33: Sementasyon süresinin 200 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Şekil 4.33'te görüldüğü gibi sementasyon işlemi için kullanılan 200 mg demir tozu 30 dakika sonunda % 71,96'lık, 3 saat sonunda % 83'lük ve 5 saat sonunda % 89'lük bir sementasyon verimi sağlamıştır.

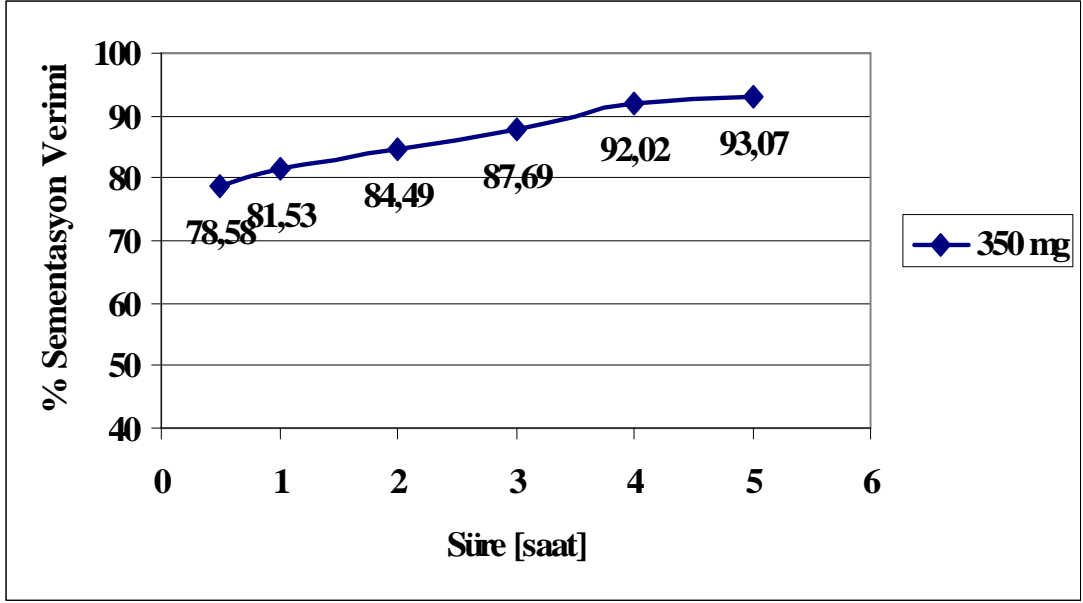


Şekil 4.34: Sementasyon süresinin 250 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

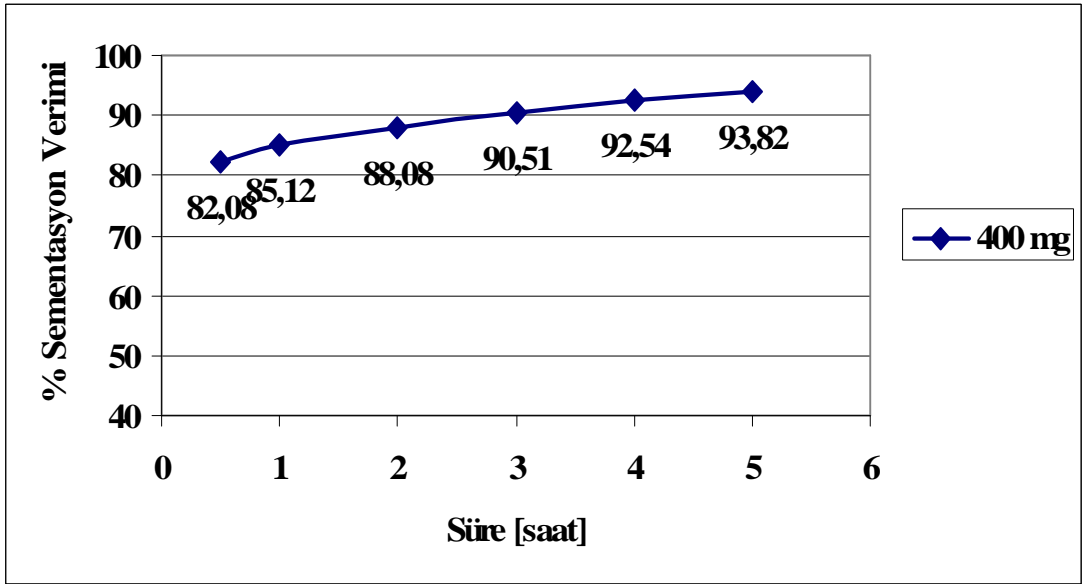


Şekil 4.35: Sementasyon süresinin 300 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Şekil 4.35'ten ulaşabileceğimiz ilk sonuç, 30 dakika sonunda 300 mg demir tozu kullanıldığında elde edilen sementasyon verimi % 77,83 olduğudur. Eğer uzatılan diğer sementasyon sürelerini inceleyecek olursak sırasıyla % 80,73, % 83,75, % 86,69, % 90,87 ve % 91,33'lük sementasyon verimi değerlerine ulaşıldığı görülür.



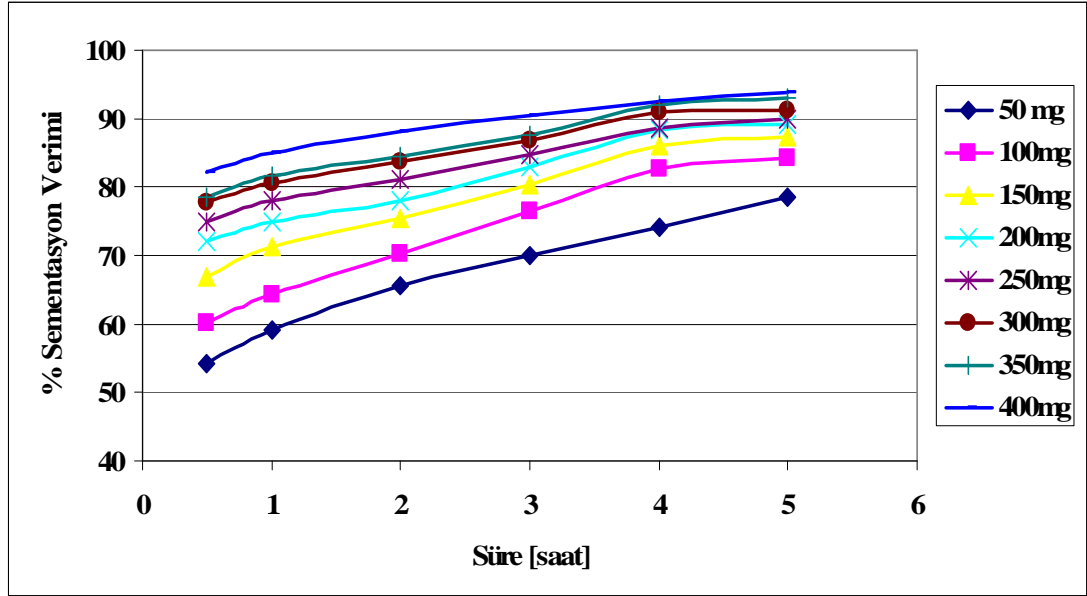
Şekil 4.36: Sementasyon süresinin 350 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)



Şekil 4.37: Sementasyon süresinin 400 mg demir tozu ile yapılan sementasyona etkisi. (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

Sementasyon süresinin, 400 mg demir tozu kullanıldığında sementasyon verimi üzerindeki etkisini gösteren grafik Şekil 4.37’de verilmiştir. Sementasyon süresi değişimi ile ilgili olan deney serisindeki en yüksek değer olan % 93,82’lik sementasyon verimi değeri 5 saatlik bir süreçten sonra elde edilmiş ve Şekil 4.37’de verilmiştir.

Şekil 4.38’de demir tozu miktarının fonksiyonu olarak sementasyon veriminin süreye bağlı grafiği verilmiştir.



Şekil 4.38: Sementasyon veriminin süreye ve demir tozu miktarına bağlı olarak değişimi (oda sıcaklığı, 1200 hub, 10 ml çözelti)

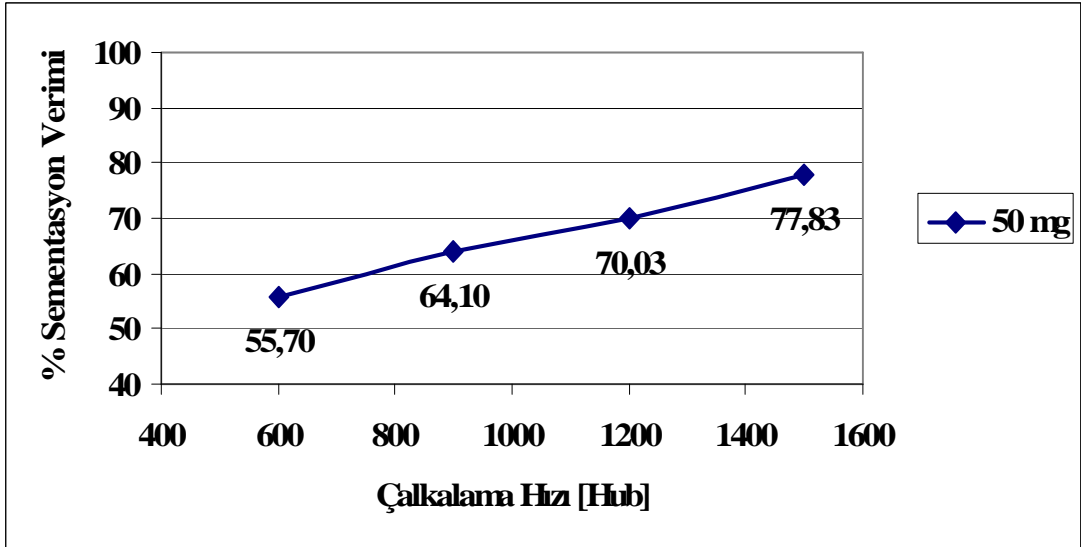
Ulaşılan değerlere göre çizilen grafiklerden görülebileceği gibi, artan sementasyon süresi beraberinde yüksek sementasyon verimlerini de getirmektedir. Kullanılan ince demir tozları süre uzadıkça atık kaplama çözeltisindeki rodyum iyonları ile daha çok reaksiyona girme şansı bulmuşlar ve sonucunda artan değerli sementasyon verimlerine ulaşılmasını sağlamışlardır [34, 35].

4.2.4 Karıştırma hızının sementasyon verimine etkisi

Çözeltideki rodyumun demir tozu ile sementasyonunda karıştırma hızının etkisini incelemek için çok kollu çalkalayıcıda 600 hub’dan başlayarak, 900, 1200 ve 1500 hub’da deneyler yapılmıştır. Daha önceki deneylerde olduğu gibi 50 mg’dan 400 mg’a kadar demir tozu kullanılmıştır. Elde edilen çözeltilerin atomik absorpsiyon spektrofotometresi cihazında rodyum konsantrasyonları ölçülmüş ve ulaşılan verimler hesaplanmıştır. Tablo 4.8’de ulaşılan % sementasyon verimi değerleri karıştırma hızına ve demir tozu miktarına bağlı olarak verilmiştir.

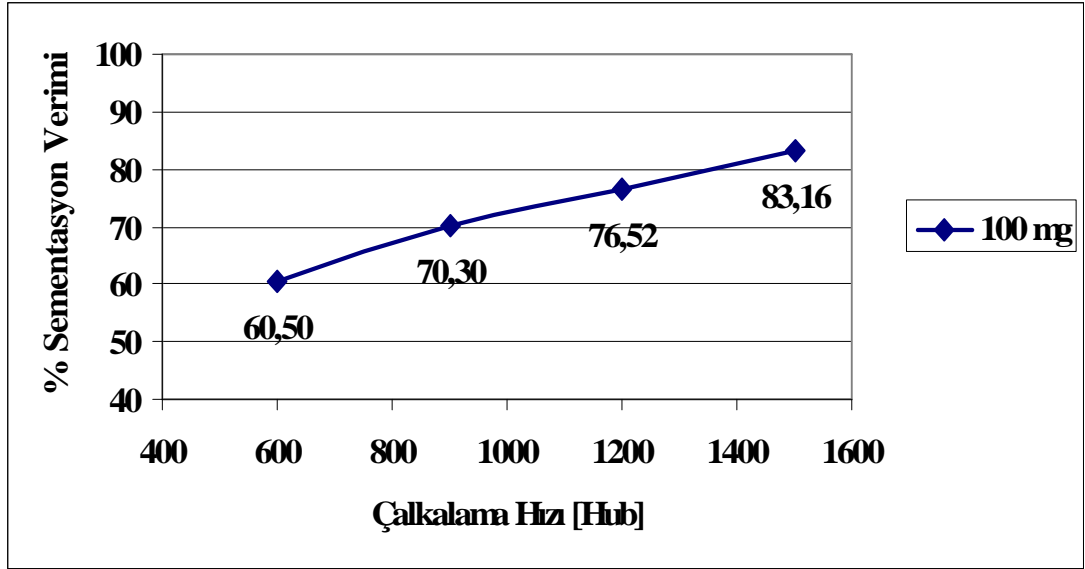
Tablo 4.8: Demir tozu miktarı ve karıştırma hızının % sementasyon verimine etkisi

Miktar (mg) Karıştırma hızı	50	100	150	200	250	300	350	400
	Sementasyon Verimi (%)							
600 hub	55,70	60,50	64,10	68,10	70,00	71,40	74,00	77,40
900 hub	64,10	70,30	73,60	76,90	78,10	80,00	81,60	84,70
1200 hub	70,03	76,52	80,32	83,00	84,65	86,69	87,69	90,51
1500 hub	77,83	83,16	86,50	88,33	89,41	90,75	91,85	92,58



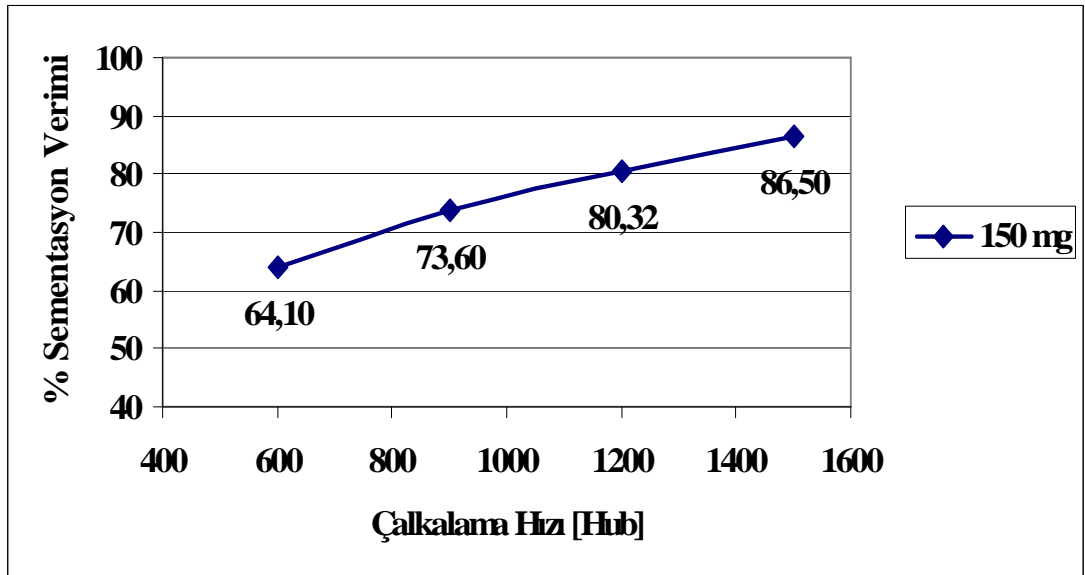
Şekil 4.39: Karıştırma hızının 50 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

Başlangıç değeri olan 50 mg demir tozuyla yapılan deney serisinde, 600 hub'da 3 saat boyunca karıştırma yapılmış ve deney sonunda % 55,70'lik sementasyon verimine ulaşılmıştır. 1500 hub'a çıkıldığında % 77,83'lük bir sementasyon değerine ulaşılmıştır. Sementasyon veriminin artması, çözelti içindeki demir tozlarının daha iyi dağılmasına ve sementasyona uğramamış rodyum iyonlarının demir tozlarıyla daha çok reaksiyona girmesi şeklinde açıklanabilir.

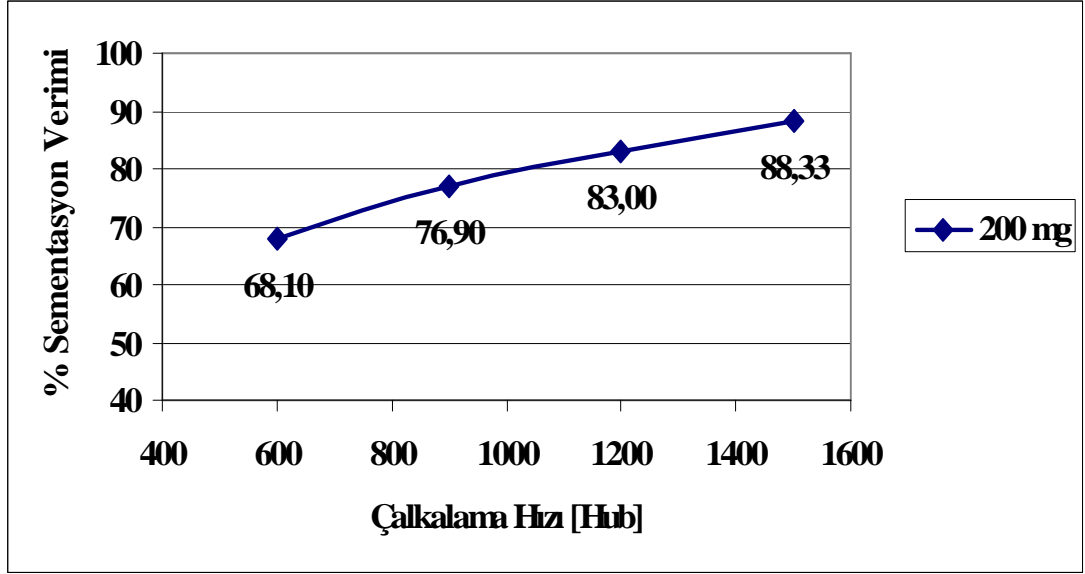


Şekil 4.40: Karıştırma hızının 100 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

100 mg demir tozu kullanıldığında sementasyon verimi 600 hub'da %60,50, 900 hub'da %70,30, 1200 hub'da %76,52 ve 1500 hub'da % 83,16 olarak ölçülmüştür. Hız artışıyla beraber yaklaşık % 23'lük bir sementasyon verimi artışına ulaşılmıştır.

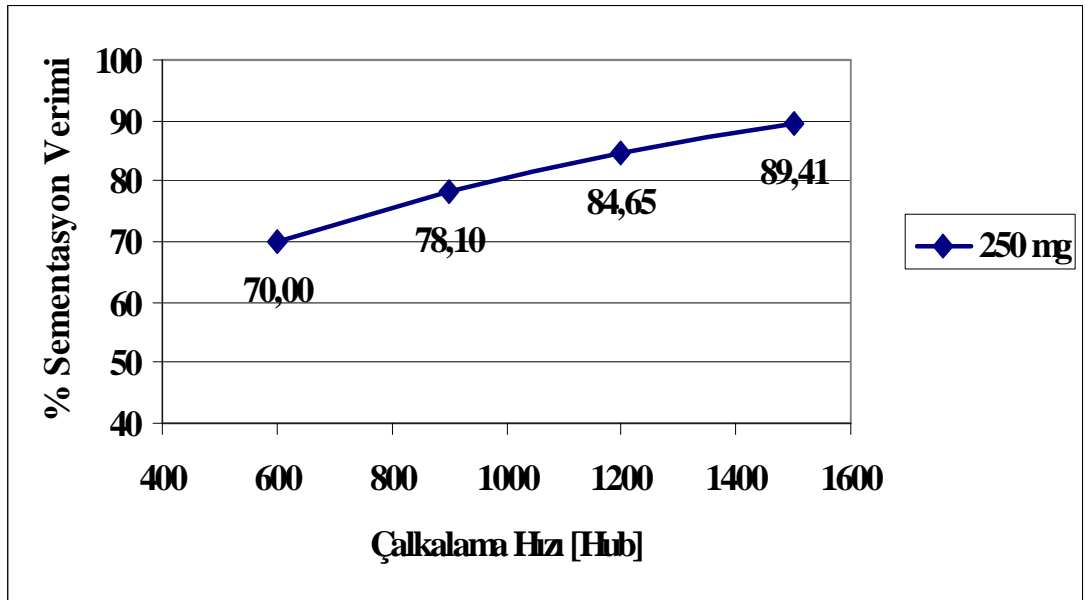


Şekil 4.41: Karıştırma hızının 150 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

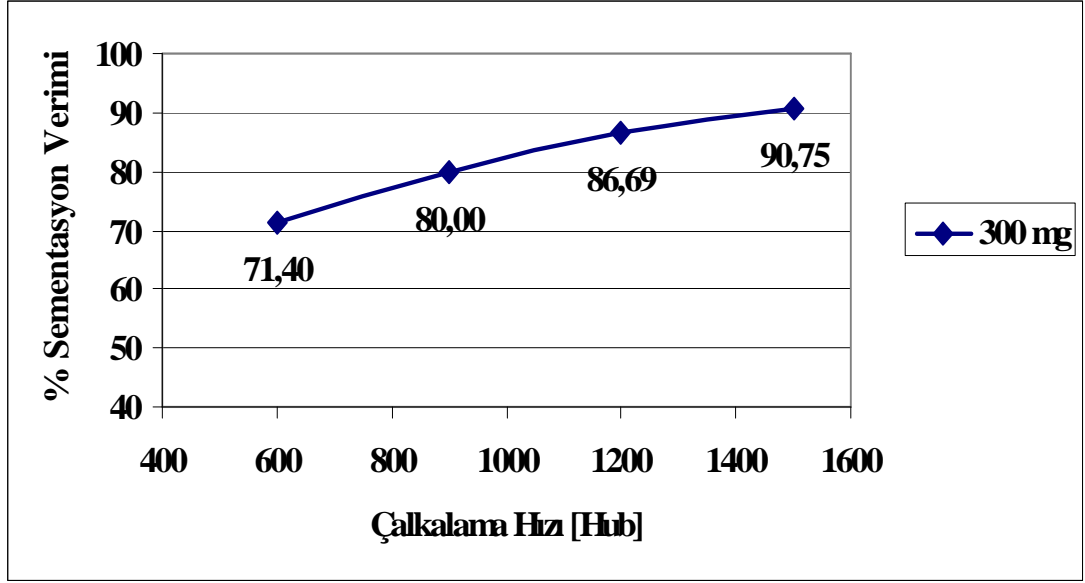


Şekil 4.42: Karıştırma hızının 200 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

Şekil 4.42'deki grafiği irdeleyecek olursak; 600 hub'da % 68,10'luk sementasyon verimine ulaşıldığını, karıştırma hızı arttıkça bu değerinde sırasıyla % 76,90'a % 83'e ve % 88,33'e kadar yükseldiği görülmüştür.

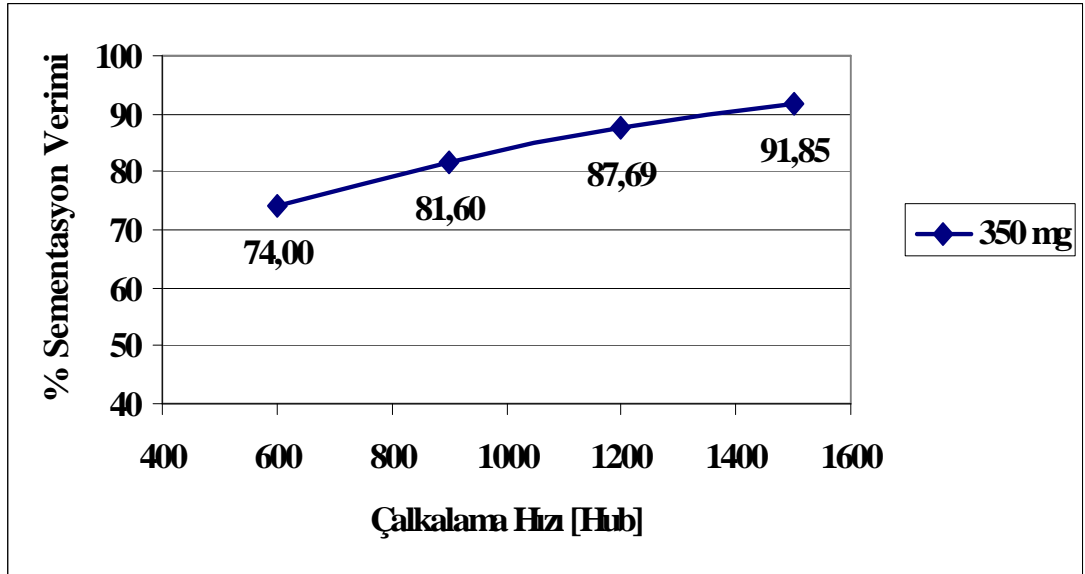


Şekil 4.43: Karıştırma hızının 250 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

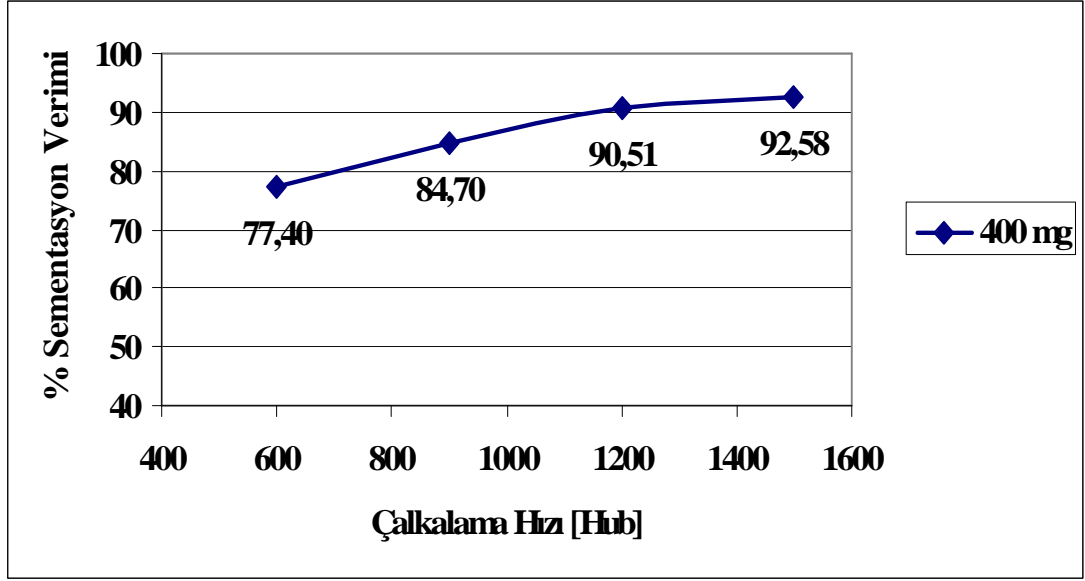


Şekil 4.44: Karıştırma hızının 300 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

Kullanılan demir tozu arttıkça elde edilen sementasyon verimi de artmaktadır, bunu yanında bu bölümde incelenen karıştırma hızının artması 300 mg demir tozu kullandığımız deney serisinde sementasyon veriminin %71,40'dan %90,75'e kadar yükselmesini sağlamıştır.

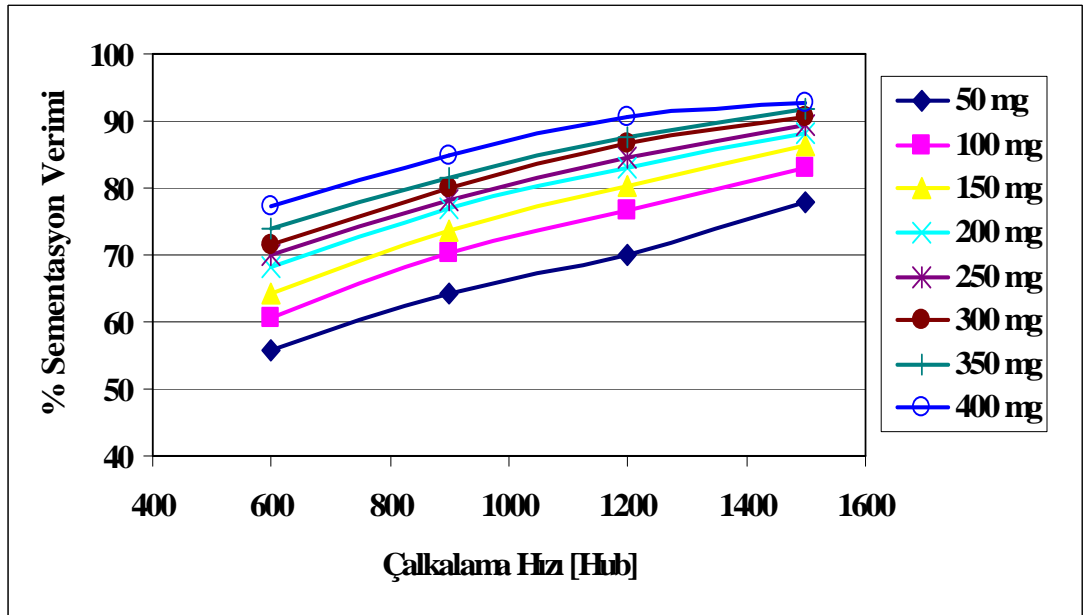


Şekil 4.45: Karıştırma hızının 350 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)



Şekil 4.46: Karıştırma hızının 400 mg demir tozu miktarına bağlı olarak sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

Şekil 4.47’de karıştırma hızının, demir tozu miktarına bağlı olarak % sementasyon verimine etkisi görülmektedir.



Şekil 4.47: Karıştırma hızının demir tozu miktarının bir fonksiyonu olarak % sementasyon verimine etkisi (oda sıcaklığı, 3 saat, 10 ml çözelti)

Deney sonucunda elde edilen değerler incelendiğinde, 50 mg demir tozu kullandığımız deneylerde 600 hub’da sementasyon veriminin % 56 seviyelerinde iken, 1500 hub’da işlem yapıldığında verimin %78’lere çıktığı görülmüştür. Demir

tozu miktarı 400 mg'a çıkarıldığında ise verim 600 hub'da % 77, 1500 hub'da ise % 92 civarlarındadır.

Ulaşılan sonuçlar gösteriyor ki, sementatör miktarı artışının yanı sıra, artan karıştırma hızı da sementasyonu iyi yönde etkilemektedir. Verilere göre karıştırma hızı arttıkça çözeltimizdeki rodyum iyonlarının demir tozlarıyla reaksiyona girerek sementasyon işlemini gerçekleştirme olasılıkları da artmıştır [37].

Çinko tozları ile yapılan sementasyonun aksine demir tozları ile yapılan sementasyon işleminde karıştırma (çalkalama) hızı arttırıldığında rodyum geri kazanım verimi de artmaktadır. Bunun başlıca sebebi reaksiyonun hava almayan falkon tüpler içerisinde gerçekleştirilmiş olmasıdır. Çinko tozları ile yapılan karıştırma hızları değişimi deneylerinde çözeltiye giren fazla oksijen çinkonun oksitlenmesine ve semente olan rodyumun bir kısmının da geri çözünmesine yol açarak artan hızlarda düşük sementasyon verimleri elde edilmesine yol açmıştır. Fakat karıştırıcı (çalkalayıcı) ile kullanılan falkon tüpler içlerine çözelti dışında kalan kısım kadar havayı hapsetmişler ve deney sırasında çözelti içine ekstra oksijen girmesini önleyerek yüksek verimler elde edilmesini sağlamışlardır [37].

5. GENEL SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ülkemiz için teknolojik ve ekonomik alanlarda rodyum ihtiva eden atıkların değerlendirilmesi ve geri kazanımı oldukça büyük önem arz etmektedir. Rodyum gibi pahalı metallerin geri kazanımına yönelik çalışmalar yapılması, yeni teknolojiler geliştirilmesi ve hâlihazırda kullanılan tekniklerin optimizasyonu sağlanmalıdır. Yapılan bu tez çalışmasında piyasadan temin edilen atık rodyum çözeltisine uygulanan sementasyon işlemlerinde çeşitli parametrelerin sementasyon verimine etkileri incelenmeye çalışılmıştır. Ancak diğer rodyum geri kazanım teknikleri irdelenmemiştir. Elde edilen önemli bilgiler ışığında, çinko ve demir tozlarıyla sementasyon yaparak rodyum geri kazanımı yapan işletmelere üretimlerini optimize etme olanağı sağlanmış olabilir.

1. Çinko ile sementasyon işleminde 42,58 ppm'lik bir çözeltiden 10 ml çözelti alındığında ve 96 mg çinko tozu ile sementasyon yapıldığında, 30 dakika sonunda % 70'lik bir sementasyon verimi elde edilebilir. Eğer çinko tozu miktarı ve işlem süresi artırılırsa daha yüksek verimler elde etmek mümkündür.
2. Yüksek sementasyon verimi elde etmede sıcaklığın önemli bir rol oynadığı yapılan deneyler ile ispatlanmıştır. Çinko tozu miktarının sementasyona etkisini incelemek için yaptığımız deneylerde ulaşılan en yüksek verim % 70 civarlarında iken, çözeltinin sıcaklığı 80°C'ye yükseltildiğinde verim % 93'lere kadar çıkmaktadır.
3. Atık rodyum çözeltisine sabit sıcaklıkta, değişen sürelerde işlem yapıldığında ise farklı sonuçlar elde edilmiştir. 96 mg çinko tozu kullanıldığında 30 dakikada sementasyon verimi % 70 seviyesinde iken işlem 4 saat sürdürüldüğünde ise verim % 85 seviyelerine çıkmıştır.
4. Kinetik olarak karıştırma hızının etkisiyle çinko tozlarının rodyum iyonları ile etkileşiminin artacağı beklenmiştir, fakat elde edilen sonuçlar bunun

gerçekleşmediğini göstermektedir. 96 mg çinko tozu kullanıldığında 100 rpm'de % 76 verim elde edilirken, hız 1100 rpm'e yükseltildiğinde verim % 62'lere gerilemiştir. Bunun sebebinin; karıştırma esnasında çözelti içine giren havanın çinko tozlarını oksitlemesi ve oksitlenen çinko tozlarının sementasyon verimini düşürmesidir.

5. Demir tozu ile sementasyon deneylerinde 400 mg demir tozu kullanıldığında sementasyon verimi % 90 civarındadır. Fakat bu değere azalan bir ivme ile ulaşıldığı için daha fazla demir tozu ilavesi verim artışında kendi başına çok etkili olmamaktadır.
6. Sementasyon verimine sıcaklığın etkisini incelendiğinde ise 400 mg demir tozu kullandığımızda verimin %96'lara kadar çıktığını görülür. Bu değerde sementasyon işlemlerinde sementatör miktarının yanında çözelti sıcaklığının da sementasyon veriminde oldukça etkili olduğunu göstermektedir.
7. Eğer sementasyon işleminin süresi arttırılırsa; yarım saatte 400 mg demir tozu kullanarak % 82'lik verim elde edilirken, 5 saat sonunda %93'lere ulaşan bir verim elde edilebilir. Süre ne kadar uzarsa demir tozlarının rodyum iyonlarıyla etkileşimi o kadar fazlalaşır fakat bir işletme için zaman çok önemli olduğu için bu işlemi en kısa zamanda yapmak işletme için daha olacaktır. Bu nedenle sürenin uzamasının yanı sıra sıcaklık faktörünün de etkisi unutulmamalıdır.
8. Çözeltideki rodyumu geri kazanmak ve optimizasyonunu sağlamak için yapılan deney serilerinde karıştırma hızının etkisi de incelenmiş ve 600 hub'da çalkalanan 400 mg demir tozu ve 10 ml rodyum çözeltisinin işlem sonunda sementasyon verimi %77 civarlarında iken, 1500 hub'da bu değer % 92'lere kadar yükselmiştir.
9. Çinko ve demir tozlarıyla yapılan sementasyon işlemlerinde her parametre gözden geçirilmeli, en az maliyetli ve yüksek verimli proses kombinasyonları kullanılarak ülkemize ve işletmelere azami katkı sağlanmasına çalışılmalıdır.
10. Deney sonuçları incelendiğinde atık kaplama çözeltilerinden rodyum geri kazanımının çinko ile yapılması daha mantıklıdır. Hem daha az miktarda

Çinko kullanılarak hem de daha kısa sürelerde yüksek verimle rodyum geri kazanımı mümkün olmaktadır.

11. Rodyumun zeltiden çinko ve demir ile sementasyonunda çözelti hareketliliği, sıcaklık ve sementatör miktarı arttırıldığında çökme verimlerindeki artış sementasyon mekanizmasının kimyasal kontrollü olduğunu göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] **Güven, A.**, 2002. Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Rodyum Geri Kazanımı, *Yüksek Lisans Tezi*, İ.T.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [2] [www.taxfreegold.co.uk/precious metalpricesindx.html](http://www.taxfreegold.co.uk/precious%20metalpricesindx.html), 21.12.2007.
- [3] **Emsley, J.**, 2001. *Nature's Building Blocks*, (Hardcover, First Edition), Oxford University Press, 363.
- [4] Web Elements – The History of Rhodium.
<http://www.webelements.com/webelements/elements/text/Rh/hist.html>, 10.08.2007.
- [5] <http://periodic.lanl.gov/elements/45.html>, 13.08.2007.
- [6] Kitco Rhodium Price Charts. <http://www.kitco.com/charts/rhodium.html>, 21.12.2007.
- [7] www.chemistryexplained.com/elements, 04.09.2007.
- [8] **Remy, H., Anderson, J.S. and Kleinberg, J.**, 1956. *Treatise On Inorganic Chemistry*, Volume II, Walter deGruyter, New York.
- [9] **Straschil, H.K. and Cohn, J.G.**, 1980, *Platinum Group Metals, Alloys and Compounds in ECT* 2nd Edition, 861-878.
- [10] **Cotton, F.A. and Wilkinson, G.**, 1980. *Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text*, John Wiley and Sons, New York.
- [11] **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.**
- [12] **Matthey, J.**, 1998. *Uses of Platinum and Palladium*,
<http://www.members.iinet.net.au>.
- [13] **Rao, C.R.M. and Reddi, G.S.**, 2000. *Platinum Group Metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination*, *Trends in Analytical Chemistry*, 565-585.

- [14] **McNamara, B.**, 2000. Rhodium,
<http://www.fordhamprep.pvt.k12.ny.us/gcurran/3rdquart/rhelm.htm>.
- [15] **Benguerel, E., Demopoulos, G.P. and Haris, G.B.**, 1996. Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: a critical review, *Hydrometallurgy*, 135-152.
- [16] **Hillard, H. E.**, 1998. Platinum Group Metals,
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rotate/index.html>.
- [17] **Morrissey, R.J.**, 1997. Rhodium Plating, *Plating and Surface Finishing*, August, 71.
- [18] **Muylder, J. V. And Pourbaix, M.**, 1974. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.
- [19] **Bard, A. J., Parsons, R. A. and Jordan, J.**, 1985. Standard Potentials in Aqueous Solutions, Marcel Dekker, Inc., New York.
- [20] **Gündüz, T.**, 1994. Koordinasyon Kimyası, Bilge Yayıncılık, Ankara.
- [21] **Holleman, A.F. and Wilberg, E.**, 1995. Lehrbuch der Anorganischen Chemie, Walter deGruyter, Berlin.
- [22] **Latimer, W.M. and Hildebrand, J.H.**, 1958. Reference Book of Inorganic Chemistry, John Wiley and Sons, New York.
- [23] **Kerr J. A.**, 2000. *CRC Handbook of Chemistry and Physics 1999-2000 : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 81st edition, 2000.
- [24] **Els, E. R., Lorenzen and Aldrich, C.**, 2000. The adsorption of precious metals and base metals on a quaternary ammonium group ion exchange resin, *Mineral Engineering*, 401-414.
- [25] **Patrushev, V. V.**, 1998. Reduction of Platinum Group Metals in Phosphoric Acid Solutions by Farmalin, *Hydrometallurgy*, 89-101.
- [26] **Miu, W. S. And Fung, Y. S.**, 1986. Pulsed Current Electrodeposition of Rhodium, *Plating and Surface Finishing*, March, 58-61
- [27] <http://www.yuzeyislemler.com/08kitap/rodyum-kaplama.htm>, 13.11.2007.

- [28] **Taştekin, M.**, 1994. Nitrik Asit Tesislerinin Asit Tanklarında Toplanan Tozlardaki Platin, Rodyum ve Paladyumun Geri Kazanılması, *Doktora Tezi*, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- [29] **Dierks, S.**, 1994. Rhodium material Safety Data Sheet.
- [30] **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*, 349-354.
- [31] **Bor, F. Y.**, 1989. Ekstraktif Metalurji Prensipleri II, 526-527.
- [32] **Demir Dışı Metaller Üretim Deney Kitapçığı**, 1997. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- [33] **Bor, F. Y.**, İ.T.Ü üretim Laboratuvarı Deney Föyleri.
- [34] **Petrucci, R. H. and Harwood, W. S.**, 1993. *General Chemistry Principles and Modern Applications*, 6th Edition, MacMillan, New York.
- [35] **Ritchie I. M. And Robertson S.G.**, 1997. A Capacitance Study of Silver (I)/Copper Displacement Reaction.
- [36] **Timur S., Çetinkaya O., Ertürk E., Orhan G.**, 2005. Investigating Silver Cementation From Nitride Solutions by Copper in Forced Convection Systems, *Mineral and Metallurgical Processing*, Vol.22(4), 205-210.
- [37] **Aktaş S.**, 2007. Silver Recovery From Silver-Rich Photographic Processing Solutions by Copper, *Canadian Metallurgical Quarterly*, Vol 47, 37-44.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Bandırma’da doğmuştur. 1991 yılında Millizafer İlkokulu’dan, 1998 yılında da Eskişehir Anadolu Lisesi’nden mezun olmuştur. 2005 yılında Anadolu Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü’nde lisans eğitimini tamamlamış, aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde, Üretim Metalurjisi ve Teknolojileri Mühendisliği programında yüksek lisans eğitimine başlamıştır. Yüksek lisans eğitimini Şubat 2008’de bitirme durumundadır.