

PAPER DETAILS

TITLE: Recovery of Rhodium from Spent Rhodium Plating Solutions

AUTHORS: Serap MORCALI,Serdar AKTAS

PAGES: 50-64

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/165612>

Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Rodyum Geri Kazanımı

Serap MORCALI¹, Serdar AKTAŞ²

^{1,2}Marmara Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü, 34672, Kadıköy
/İSTANBUL

Özet

Kuyum sektöründe ve endüstriyel uygulamalarda rodyum metal (Rh) kullanımının artması sonucu, geri dönüştürülebilir malzemelerin (konsantreler, anot çamurları, ramat atıkları ve katalitik dönüştürücüler) yanı sıra kaplama banyolarından da rodyumun geri kazanılmasında hızlı, kolay ve ucuz metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çalışmada; çeşitli kimyasallar (sodyum bor hidrür ve etil alkol gibi) kullanarak Rh sülfat banyolarından Rh geri kazanımı araştırılmıştır. Geri kazanım deneylerinde, kimyasal miktarı, reaksiyon süresi ve sıcaklık deney parametreleri olarak incelenmiştir. Yapılan deneyler sonucunda Rh ihtiva eden kaplama banyo çözeltilerinden değerli Rh metalinin geri kazanımı mümkün olmuştur. Kimyasal çöktürme yoluyla %99+ safiyetinde rodyum siyahı elde edilmiştir. Elde edilen bu ürün rafinasyon işlemini müteakip Rh sülfat banyolarının hazırlanmasında kullanılabilir.

Anahtar Kelimeler: Rodyum; Kaplama banyoları; Çöktürme; Geri kazanım.

Recovery of Rhodium from Spent Rhodium Plating Solutions

Abstract

The growing use of Rhodium (Rh) in jewelry and industrial applications requires fast, easy and inexpensive methods for the recovery of Rh, not only in recyclable materials, such as concentrates, anode slimes, polish waste and catalytic converters, but also from plating baths. In this paper, the recovery of Rh from spent Rh sulfate plating solutions via chemical agents (i.e. sodium borohydride and ethanol) was investigated. For the recovery experiments, the amount of reagents, reaction time and temperature were selected as variable reaction parameters. The experimental results have demonstrated that it is possible to recover the valuable Rh metal from Rh-containing plating baths. A fine Rh black powder was produced using chemical agents. The purity level of the produced metal is above 99 %. The product may be used for the preparation of fresh Rh sulfate plating solutions, after a simple refining procedure. It may then be re-used to plate items for decorative purposes.

Keywords: Rhodium; Plating baths; Precipitation; Recovery.

GİRİŞ

Platin grubu metaller (PGM) arasında yer alan rodyum (Rh) kuyumculuk sektöründe gümüşümsü beyaz renge ve parlaklığa sahip olmasının yanı sıra çok sert olmasından dolayı kaplamada sıklıkla kullanılmaktadır [1,2]. Günümüzde, kuyum sektöründe rodaj diye tabir edilen Rh kaplama işlemi sülfatlı ve fosfatlı banyolarda gerçekleştirilmektedir ve ticari bir ürün olan rodaj; içerisinde genellikle metal bazında 2 gr rodyum ihtiva etmektedir. [1-4]. Rodyum kaplamanın gümüş kaplamaya göre en önemli avantajlarından birisi gümüş metalinin havada bulunan serbest kükürt ve oksijen ile çeşitli bileşik (Ag_2S , Ag_2O) oluşturarak parlaklığı ve görüntüsü bozulurken (kararma), Rh kaplamalarda hiçbir değişiklik gözlenmemektedir. Bu üstün özellik, rodyumu kaplama sektörlerinde cazip hale getirmektedir [3,4]. Rodyum kaplama çözeltisi veya teknik tabiriyle rodaj; yüzük, küpe, bileklik ve kolye gibi çeşitli takı ürünlerinin kaplanması için kullanılmaktadır.

Bir nesnenin (metal, plastik, polimer v.b.) üzerini istenilen bir metal ile kaplamak ve/veya sıvamak amacıyla yapılan işleme kaplama ve bu işlemin yapıldığı zanaata ise kaplamacılık adı verilmektedir. Kaplama işleminde temel amaç, malzemeyi korozyona karşı korumak ve ona dekoratif bir görünüm kazandırmaktır [5,6]. Örneğin, cıvata ve somun gibi küçük parçalar korozyondan koruma amaçlı olarak elektrolizle galvanizlenmektedir. Ayrıca kaplama yöntemiyle nesnenin yüzeyine; sertlik, elektrik, manyetik ve ışık etkilerine karşı dayanıklı kılmak da mümkündür. Süsleme ve koruma maksatlı yapılan kaplama kalınlıkları, normal olarak 0,025 mm (25 mikron) dolayındadır. Elektroliz adı verilen elektrik akımı yardımıyla, bir sıvı içinde çözünmüş kimyasal bileşiklerin kaplama yapılacak nesnenin üzerine sıfır değerliğe indirgenmiş metal biriktirilmektedir [6].

Günümüzde bilimsel çalışma konuları arasında banyo kaplama banyolarının geri dönüştürülmesi önemli çalışma alanları arasında yer almaktadır. Bu tür atıklardan ticari değere sahip ürünün üretilmesi mühendislik sahasının önemli bir problemi olmaya devam etmektedir. Literatürde Rh geri kazanımı ile ilgili çeşitli çalışmalar bulunmaktadır. Bu çalışmalarda, sementasyon [1,2,4,8], kimyasal çöktürme [3,7,8] ve solvent ekstraksiyonu [8-10] yöntemleri en çok tercih edilen yöntemlerdir. Geri kazanım yöntemlerinin başında sementasyon gelmektedir. Sementasyon işleminin başarılı olabilmesi çöktürülen metal ile sementatörün elektrot potansiyellerinin farkının 0,3 V'den büyük olması da gerekmektedir. Sementasyon yönteminin basit, ucuz ve ilk yatırım maliyetleri düşük olsa da yan ürün oluşumu ve ciddi elektrokimya altyapısı ve becerisi gerektirme gibi dezavantajları vardır. Kimyasal çöktürme (indirgeme) aslında bir elektrokimyasal bir olaydır. Kimyasal çöktürme yöntemi sementasyona göre daha basit ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. İlk yatırım maliyetleri biraz fazla olsa da herhangi bir yan ürün oluşumu yoktur. Kimyasal çöktürme ile Rh banyolarından Rh metalinin geri kazanımı yeni ve alternatif bir teknik olup küçük ölçekli kaplama tesisleri için idealdir. Bu çalışmada; atık Rh kaplama çözeltilerinden Rh metalinin kazanımına etki eden parametreler incelenmiş elde edilen Rh siyahı çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

MALZEME VE YÖNTEM

Deneysel çalışmalarda, ticari bir değeri olan atık rodyum kaplama çözeltileri Kapalı Çarşı'da bulunan firmalardan (Savaş Cila) temin edilmiş atık kaplama çözeltileri homojen olarak karıştırıldıktan sonra Marmara Üniversitesi Metalurji-Malzeme Mühendisliği laboratuvarında 20 litrelik bidonlarda depolanmıştır. Deneylerde kullanılacak çözeltinin bileşimi (mg/L) cinsinden Tablo 1'de verilmiştir.

Tablo 1. Atık rodyum kaplama çözeltisinin bileşimi.

Elementler	Konsantrasyon (mg/L)
Rh	527,8
Co	0,106
Ni	0,33
Cu	0,86
Zn	1,46
Sr	0,24
Pb	N\A*
Mg	4,43
Al	1,25
Si	159,57
Ca	32,61
Mn	0,029
Fe	1,40
SO₄²⁻	36745
Çözelti pH	0,80

*Tayin edilemedi.

Rh geri kazanım deneylerinde sodyum bor hidrür (NaBH₄) ve etil alkol (C₂H₅OH) çöktürücü ajanları kullanılmıştır. Deney tartımları Mettler Toledo marka PG503-S model Terazide, deneyler ise Kerman TSBSC 28 marka sıcaklık kontrollü çalkalamalı su banyosunda gerçekleştirilmiştir. Numunelerin, analiz verilerinin sağlıklı değerlendirilmesi ve deney hatasının gözlenebilmesi açısından numuneler şahitli bir şekilde (aynı numuneden iki tane hazırlanıp sonucun kıyaslanması ve ortalamalarının alınması) plastik falkon tüpler kullanılarak hazırlanmıştır. Şahit numunelerden elde edilen sonuçlar birbirinden çok farklı ise

ilgili deney tekrar edilmiş, benzer sonuçlar alınmış ise ortalamaları kullanılmıştır. Ortam koşullarının kontrolünün sağlanması için çalkalamalı banyoya numunelerin yerleştirilmesinden sonra belirlenen parametrelere göre çöktürme deneyleri yürütülmüş, çalkalamalı banyo işleminden sonra katı-sıvı ayrımı yapılan numunelerin; pH ölçümleri WTI 350 pH metre ile rodyum iyon konsantrasyonları ise Analytic Jena Contra A300 Atomik absorpsiyon spektrometresi ile tespit edilmiştir.

Yüzde geri kazanım verimleri aşağıda verilen matematiksel eşitlikle hesaplanmıştır:

$$\% \text{ Geri kazanım verimi} = ((C_o - C_t) / C_o) * 100 \quad (1)$$

Burada; C_o başlangıç rodyum iyon konsantrasyonu, C_t ise deney sonrası çözeltide kalan rodyum iyon konsantrasyonunu ifade etmektedir.

BULGULAR VE TARTIŞMA

Malzeme ve yöntem bölümünde belirtilen prosedür tüm deney serilerinde farklı sıcaklık ve değişen çöktürücü miktarlarında tekrarlı olarak uygulanmış ve bu değerlerin ortalamaları alınarak ilgili tablolar ve grafikleri oluşturulmuştur.

Sodyum Bor Hidrür (NaBH_4) ile çöktürme şartlarının incelenmesi

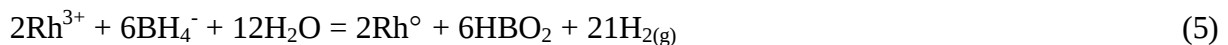
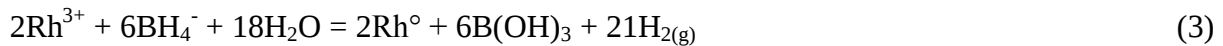
Sodyum bor hidrür (NaBH_4) indirgeyici ajanı diğer hidrürlere göre daha ılıman bir indirgeme aracı oluşu, mutlak etil alkol içinde tutulabilmesi ve alkali çözeltilerde kararlı olmasıdır. Çalışma şartları daha basit ve kolay olduğundan genellikle hidroksilli çözücülerde kullanılmaktadır [11].

NaBH_4 ile metal iyonları arasında gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmektedir:



Rh iyonları ile olan reaksiyonunda Rh^{3+} iyonlarını metalik Rh'a indirgerken kendisi bazik özellikli bor hidroksit veya metaborat ve hidrojen gazına parçalanmaktadır. Asidik ortamda gerçekleştirilen reaksiyon sonucu açığa çıkan bor hidroksit veya metaborat aynı zamanda çözeltinin de pH değerini bazik bölgeye taşımaktadır. Yapılan deneysel çalışmalar da elde edilen pH ölçümleri de bunu teyit etmektedir.

Rodyum iyonları ile gerçekleşmesi düşünülen reaksiyonlar ise şu şekilde verilmektedir:

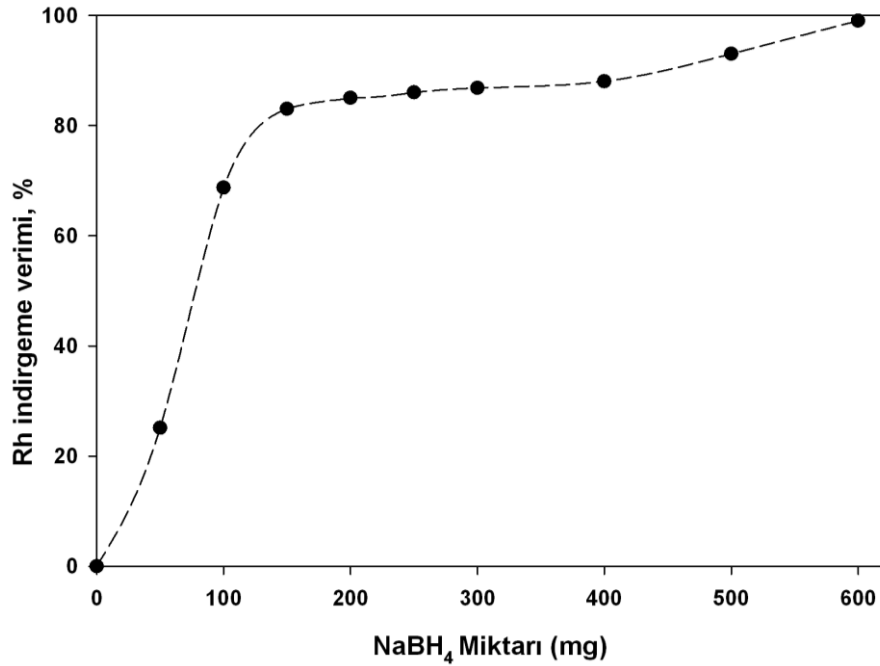


$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ atık banyo çözeltilerinden bor hidrür ile indirgeme işleminin kolaylıkla gerçekleşebileceği teorik bilgilerden anlaşılmaktadır. Bu çöktürme reaksiyonunda itici güç; bor hidrürün yükseltgenmesi ile rodyumun metalik hale geçerek indirgenmesi arasındaki

potansiyel farkıdır. Aşağıda farklı deney parametreleri ile elde edilen deney sonuçları yer almaktadır:

Sodyum bor hidrür indirgeyici miktarının etkisi

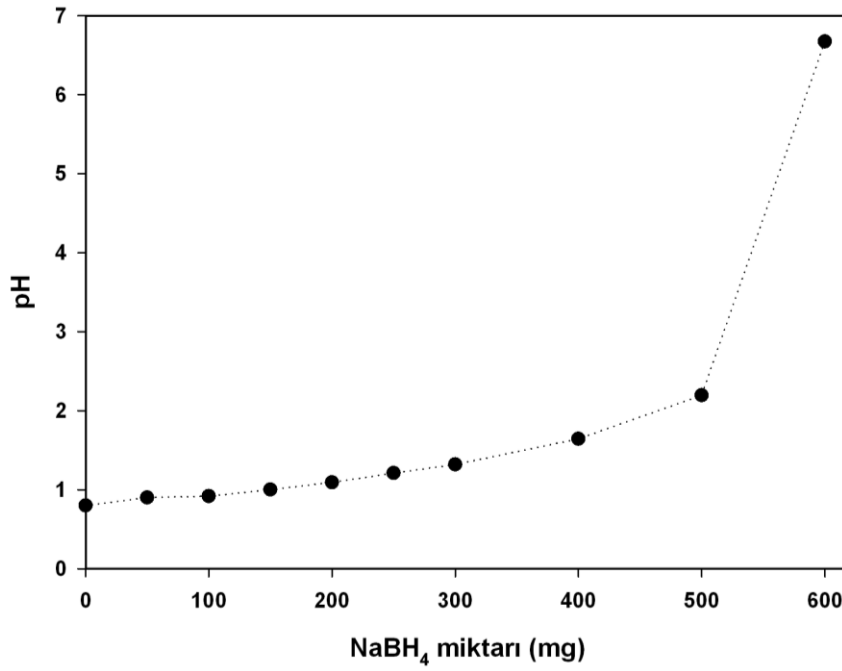
Bu deney serisinde; Rh (III) iyonlarının sülfatlı ortamda oda sıcaklığında (25°C) çeşitli miktarlardaki sodyum bor hidrür indirgeyici ajanı ile (50-600 mg) indirgeme gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında elde edilen deney sonuçları Şekil-1’de verilmiştir.



Şekil-1. NaBH₄ miktarının rodiumun indirgeme yüzdesine etkisi (25 mL, 25°C, 100 devir/dak., 60 dak.)

Bir saat süreyle yapılan indirgeme işlemlerinden elde edilen verilerden, artan indirgeyici ajan miktarı ile indirgeme veriminde de bir artış olduğu gözlemlenmiştir. Ortamda bulunan Rh iyonlarına göre çok daha fazla çöktürücü ajan kullanılması termodinamik açıdan mümkün olan reaksiyonu kinetik olarak da hızlandırmaktadır. Normal şartlarda stokiyometrik miktarda çöktürücü çözeltide bulunan tüm Rh iyonlarının tamamını çöktürülebilmesi beklenmektedir fakat çöktürme süresi tamamen kinetik faktörlere bağlıdır; ayrıca indirgeyici ajanın bir kısmı asit tarafından da tüketilmektedir. NaBH₄ miktarının artırılması, ortamda bulunan Rh iyonları ile temas etme şansını artırarak çok hızlı ve yüksek bir verim ile çökmeye sebep olmaktadır [12].

Şekil-2’de artan indirgeyici ajan miktarı ile pH değişimi yer almaktadır. Grafikten de görüldüğü üzere sodyum bor hidrür miktarındaki artışla birlikte çözeltinin pH değeri yükselmektedir. Ortamda bulunan serbest sülfürik asit tarafından tüketilen bor hidrür çözeltinin pH değerini, asidik bölgeden bazik bölgeye doğru taşıma eğilimindedir.

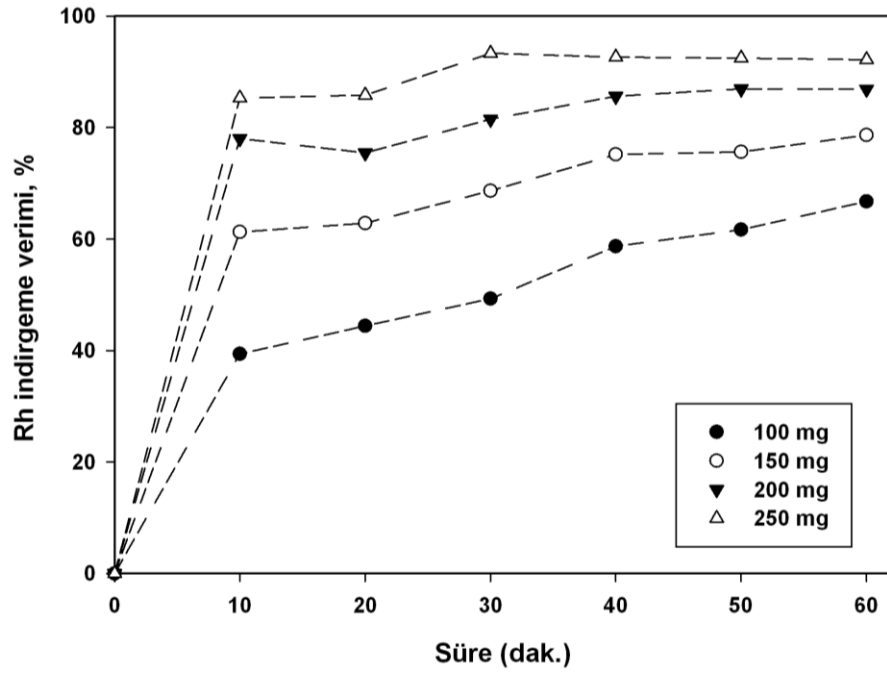


Şekil-2. NaBH₄ miktarına karşı değişen pH değerleri (25 mL, 25°C, 100 devir/dak., 60 dak.)

Artan sodyum bor hidrür miktarı ile çözelti içerisinde oluşan metaborat veya bor hidroksit çözeltinin pH değerini 1 den 7'e yükseltmektedir. Dolayısıyla açıkta görülmektedir ki, rodyumu redüklemenin yanı sıra sodyum bor hidrürün önemli bir kısmı serbest asiti nötralize etmede harcanmıştır.

Sodyum bor hidrür indirgeyici sürenin etkisi

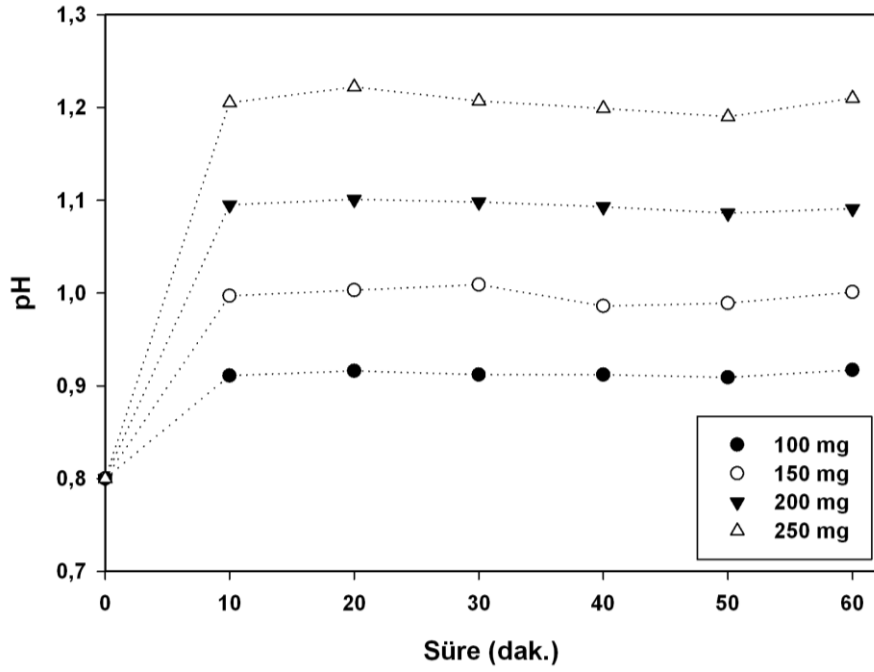
Bu deney serisinde, reaksiyon süresinin rodyum indirgeme yüzdesine etkisi incelenmiştir. Rh iyonları sabit sıcaklıkta, 25 mL rodyum çözeltisinin 100 devir/dak da çalkalanmasını kapsayan deney grubunda, süre ve değişen sodyum bor hidrür miktarına bağlı olarak indirgeme verimi Şekil-3'de incelenmiştir.



Şekil-3. Değişen süre ve NaBH₄ miktarının rodyum indirgeme verimine etkisi (25 mL, 25°C, 100 devir/dak.)

100 mg indirgeyici ile 10 dakikada Rh indirgeme verimi % 40 civarında elde edilirken reaksiyon süresi 60 dakikaya çıkarıldığında Rh indirgeme verimi % 60 üzerine çıkmaktadır. Şekilden de görüleceği üzere indirgeyici miktarının artışı ile reaksiyon süresi arasında ters bir etki olduğu tespit edilmiştir. 250 mg indirgeyici kullanıldığında 10 ile 60 dakika reaksiyon sürelerinde verim sadece %5 civarında değişmektedir. Sürenin az miktarda indirgeyici kullanımlarında daha etkili bir parametre olduğu görülmüştür. Ayrıca, NaBH₄'ün çözeltiye ilave edilmesi ile reaksiyon hemen gerçekleşmekte, fakat anlık gerçekleşen bu reaksiyonun dengeye ulaşması biraz zaman almaktadır. Bu sürenin yaklaşık olarak eklenen indirgeyici miktarına da bağlı olarak 40 dakika ve üzerinde dengeye ulaştığı ilgili şekilden anlaşılmaktadır [12,13].

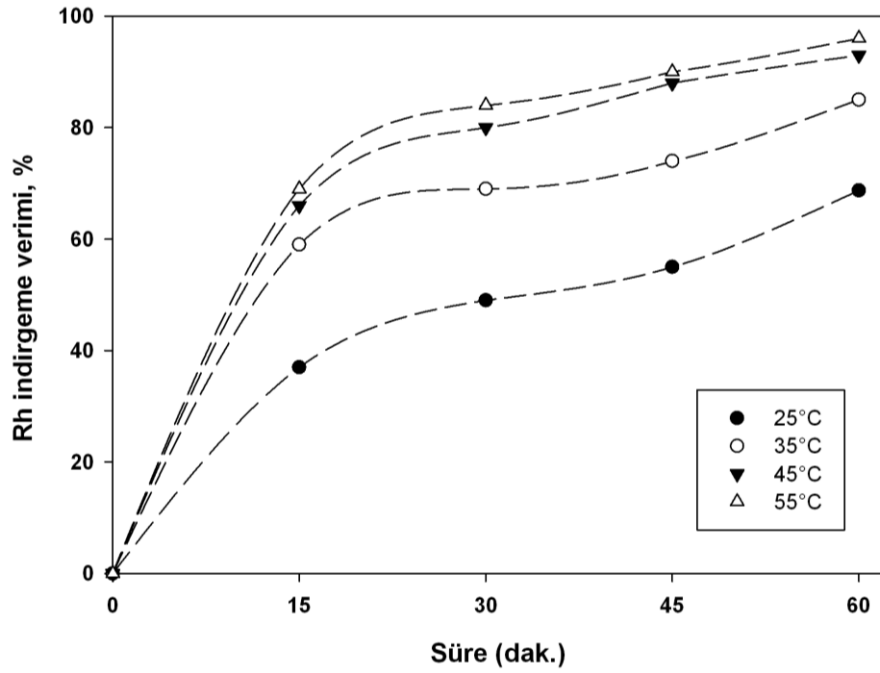
Şekil-4'de değişen süre ve NaBH₄ miktarın çözeltinin pH değeri üzerine olan etkisi verilmiştir. İndirgeyicinin çözeltiye eklenmesi ile ulaşılan pH değerinin 10 dakikadan sonra önemli bir değişiklik göstermediği gözlenmiştir.



Şekil-4. Değişen süre ve NaBH_4 miktarının pH değişimine etkisi (25 mL, 25°C, 100 devir/dak.)

Sodyum bor hidrür indirgeyici sıcaklığın etkisi

Reaksiyon sıcaklığının Rh indirgeme verimine etkisini incelenmek amacıyla 25-55°C sıcaklıkları arasında deneyler yapılmıştır. Şekil-5’den görüleceği üzere reaksiyon sıcaklığının artışı Rh indirgeme verimi üzerinde pozitif etkisi olduğu ispatlanmıştır.



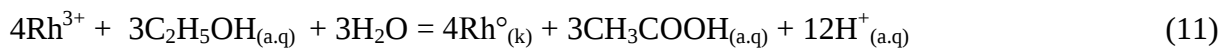
Şekil-5. Değişen reaksiyon sıcaklığının rodium indirgeme verimine etkisi (25 mL, 100 devir/dak., 100 mg NaBH₄)

Genel olarak termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşen reaksiyonlarda sıcaklığın pozitif etkisi gözlemlenmektedir. Sıcaklığın olumlu etkisinin daha belirgin olduğunu gösterebilmek için indirgeyici miktarı 100 mg seçilmiştir. Oda sıcaklığında 60 dakika reaksiyon süresinde % 60 civarında verim elde edilirken sıcaklığın sadece 10°C arttırılması ile benzer verim 15 dakikada elde edilebilmektedir. Artan sıcaklık ile azalan reaksiyon süresi doğru orantılı olarak değişim arz etmektedir [13]. Şekilden görüleceği üzere sıcaklığın 25°C den 55°C ye yükseltilmesi ile 60 dakikada 100 mg indirgeyici ile verim %90 ve üzerinde elde edilmektedir.

Etil alkol (C₂H₅OH) ile İndirgeme şartlarının incelenmesi

Etil alkol; alkol olarak bilinen organik bileşikler sınıfının en önemli üyesidir. Literatürde kromatla olan indirgeme ve yükseltgenme reaksiyonu haricinde indirgeyici ajan olarak kullanımı neredeyse hiç bilinmemektedir [14].

Etil alkol indirgeyici ajanı genellikle elektromotor kuvveti (EMF) değerleri düşük olan metal iyonlarını yüksek sıcaklıkta indirgeyebilmektedir. Bu işlem sırasında etil alkol en üst basamak olan karboksilik aside dönüşerek yükseltgenirken, ortamda bulunan metal iyonlarını indirgenmektedir.

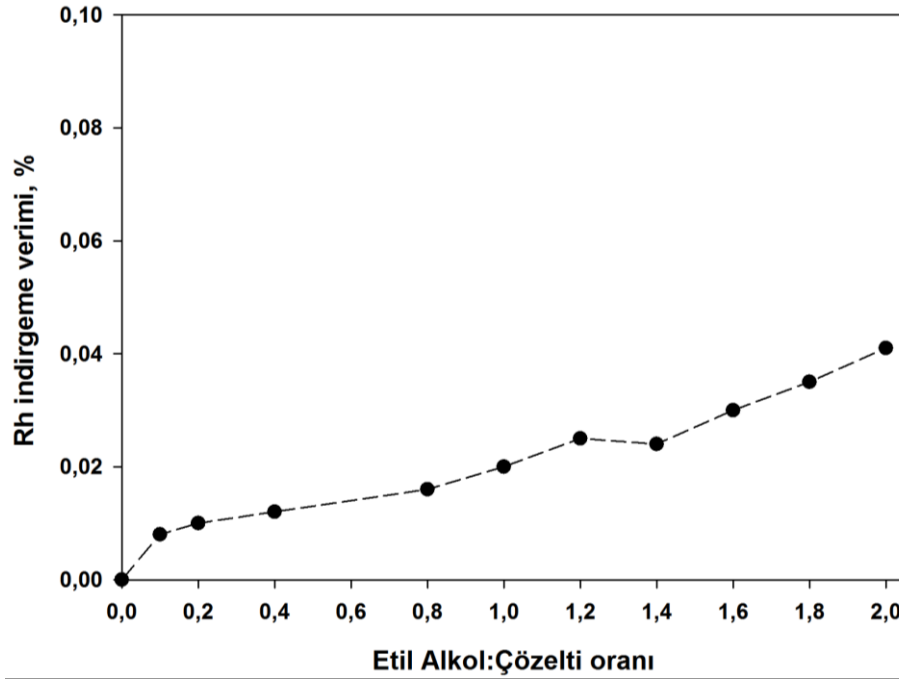


Rh₂(SO₄)₃ atık banyo çözeltilerinden etil alkol ile indirgeme işlemi gerçekleştirilebileceği teorik bilgilerden anlaşılmaktadır. Bu çöktürme reaksiyonunda; etil alkol'ün yükseltgenmesi ile

rodyumun metalik hale geçerek indirgenmesi arasındaki redoks reaksiyondur. Aşağıda farklı deney parametreleri ile elde edilen deney sonuçları yer almaktadır:

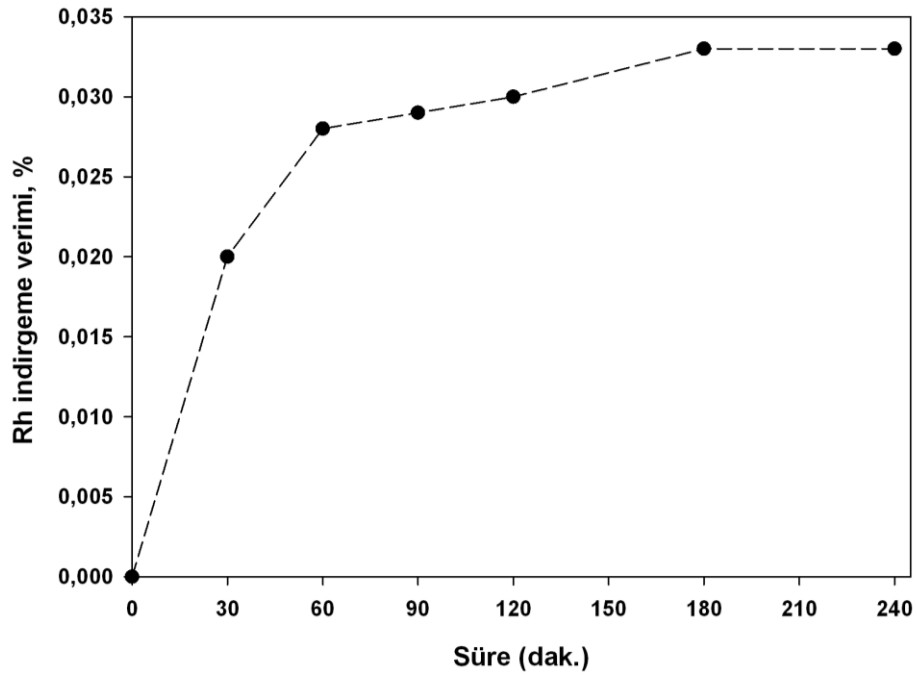
Etil alkol indirgeyici miktarının ve reaksiyon süresinin etkisi

Bu deney serisinde Rh iyonlarının sülfatlı ortamda oda sıcaklığında (25°C) çeşitli miktarlardaki (2,5-50 mL) etil alkol ile indirgenmesi gerçekleştirilmiştir. Oda sıcaklığında elde edilen deney sonuçları Şekil-6'da verilmiştir.



Şekil-6. Etil alkol miktarının rodyumun geri kazanım verimine etkisi (25 mL, 25°C, 100 devir/dak., 60 dk.)

Bir saat süreyle yapılan indirgeme işlemlerinden elde edilen verilerden, artan etil alkol çözeltisi miktarı ile rodyum geri kazanım veriminde de kayda değer bir artış olmadığı gözlemlenmiştir. Deney süresinin etkisinin etkisini incelemek amacıyla 30-240 dakika arasında deneyler gerçekleştirilmiştir. Rodyum iyonları oda sıcaklığında, 1:5 Etil alkol: çözelti oranında (5 mL etil alkol-25 mL atık çözelti), 100 devir/dak. da çalkalanmasını kapsayan deney serisinde, süre geri kazanım verimine etkisi Şekil-7'de verilmiştir.

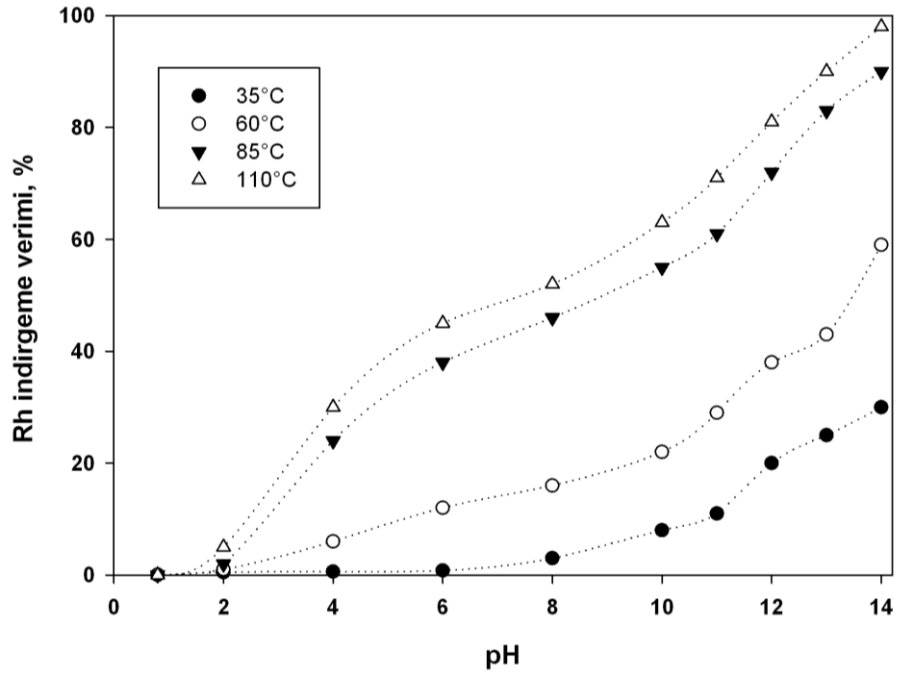


Şekil-7. Değişen sürenin rodyumun geri kazanım verimine etkisi (Etil alkol:Çöz. Oranı: 1:5, 25°C,100 devir/dak.)

İndirgeme deneylerinde sürenin bu şartlar altında önemli bir parametre olmadığı anlaşılmıştır. Etil alkol ile indirgemenin gerçekleşebilmesi için asidik ortamda 0,758 V EMF [15] değerine sahip Rh'un EMF değerini düşürmek için çözeltinin pH değerini bazik bölgeye taşıyarak reaksiyonu kinetik olarak hızlandırmak için reaksiyon sıcaklığı parametre olarak incelenmiştir.

pH ve Sıcaklığın Etkisi

Etil alkol ile çöktürmenin en önemli parametreleri olan pH ve sıcaklık, bu deney grubunda rodyum geri kazanımına etkisi yönünden incelenmiştir. Bu amaçla çözeltinin değişen pH değerlerine karşı 35, 60, 85 ve 110°C sıcaklık deneyleri yapılmıştır. İlgili grafik Şekil-8'de verilmiştir.



Şekil-8. Çözelti pH değerlerinin farklı sıcaklıklarda rodyum geri kazanım verimine etkisi (25 mL, 1:5 Eth:Çöz. oranı 100 devir/dak., 60 dk.)

Yukarıdaki grafikten de anlaşılaacağı üzere çözeltinin pH'sini sadece bazik yaparak yüksek verimle çöktürme yapmak mümkün değildir, aynı zamanda reaksiyon sıcaklığının da çöktürmede çok önemli bir parametre olduğu anlaşılmaktadır. pH=14'te, 60°C'de %50 geri kazanım verimi elde edilirken aynı verim 85°C'de pH=11 civarında elde edilmektedir. Çözeltinin pH değerinin hafif asidik veya nötral bölgeye taşınması ile Rh indirgeme verimleri artmaktadır. Verimin artışındaki önemli parametre olan çözelti pH'si olduğu kadar sıcaklığın da önemli bir rol oynadığı tespit edilmiştir. Bu prosesten elde edilen verilere göre optimum çökme verimi (% 99) pH=14'de 110°C sıcaklığında, 60 dakika reaksiyon süresinde 5:1 etil alkol:çözelti oranı kullanıldığında elde edilmektedir.

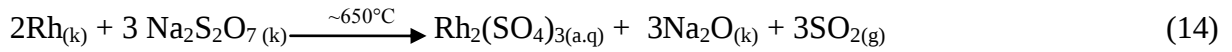
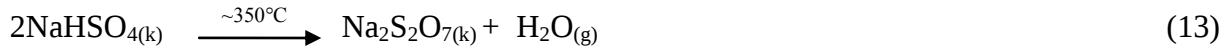
Karakterizasyon

Çöktürme deneyleri sonucu elde edilen Rh siyahının kimyasal analiz sonucu Tablo 2'de verilmiştir.

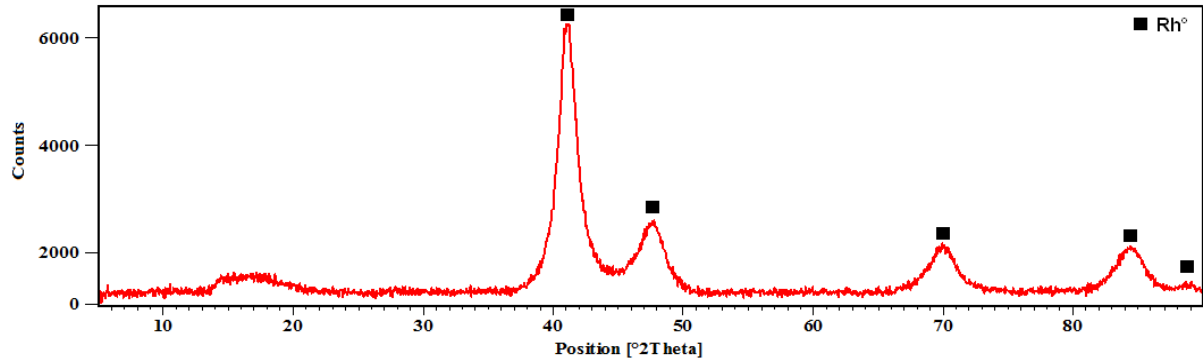
Tablo-2. Çöktürme sonrası elde edilen Rh siyahının kimyasal analizi

%	NaBH ₄ çöktürme ürünü	Etil Alkol çöktürme ürünü
Rh	99,95±0,08	99,93±0,09

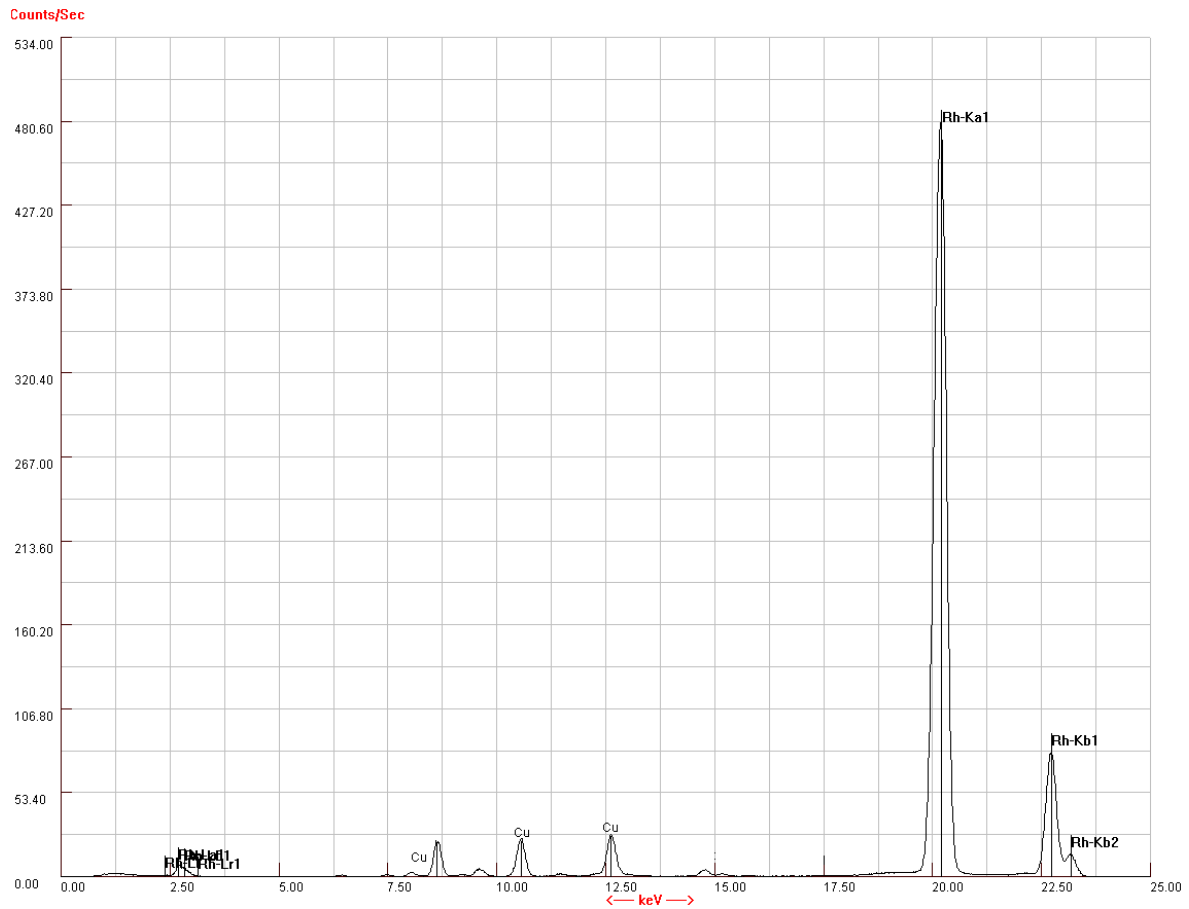
Deneyler sonucu elde edilen iki farklı Rh siyahı kuvars kroze içerisinde 1/40 oranında KHSO₄ ile ilk önce 350°C de 30 dakika daha sonra 650°C de 1 saat eritiş işlemi uygulanmıştır. Eritiş işlemi sırasında gerçekleşen reaksiyon aşağıda verilmiştir [2].



Fırından çıkarılan kuvars kroze oda sıcaklığına soğutulduktan sonra eritiş katısı sıcak su ile çözeltiye alınmış ve AAS cihazı ile Rh iyon konsantrasyonu tespit edilmiştir. Ayrıca elde edilen Rh siyahının X-ışınları difraktometresi (XRD) ve X-ışınları floresans (XRF) cihazları da kullanılarak karakterize edilmiştir. Şekil-9’da rodyum siyahının XRD ve Şekil-10’da XRF paterni verilmiştir.

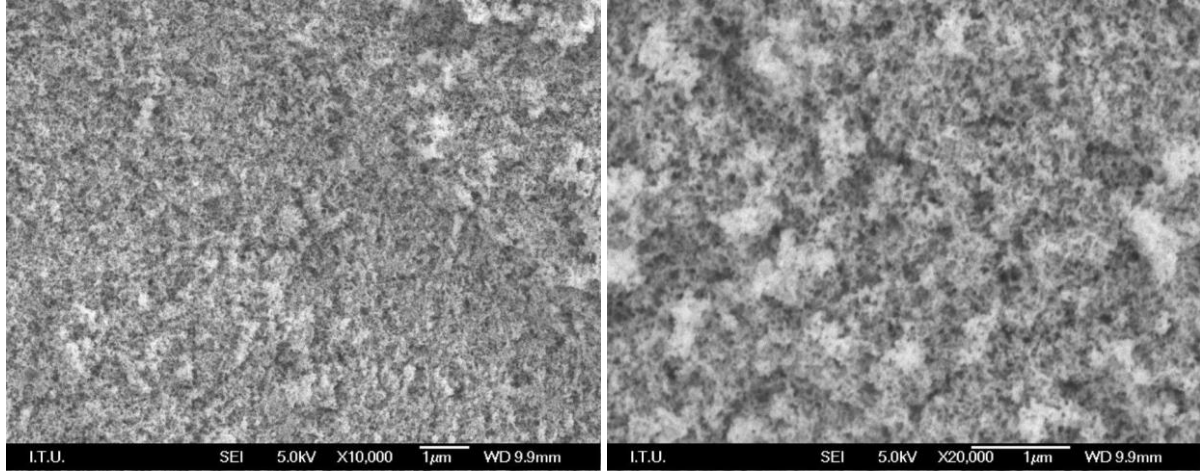


Şekil-9. Rodyum siyahının XRD paterni.



Şekil-10. Rodyum siyahının XRF paterni.

Elde edilen rodyum siyahının morfolojik yapısı taramalı elektron mikroskobu (SEM) yardımıyla tespit edilmiştir. Rodyum siyahının SEM görüntüsü Şekil-11’de verilmiştir. Metalik Rh tozuna ait SEM görüntüsünde partiküller birbirlerinde ayrı olmamakla birlikte iç içe geçmiş dendritik yumaklar halinde görülmektedir. Bu yumaklaşmanın sebebi partiküller arasındaki manyetik ve van der waals kuvvetlerinden kaynaklandığı literatürde verilen çalışmalarla uyusmaktadır [12].



Şekil 11. Rodyum siyahının Taramalı Elektron Mikroskobu görüntüsü.

SONUÇ

Gün geçtikçe dünya genelinde azalan yeryüzü kaynaklarına karşın artan talebin karşılanabilmesi için atıkların değerlendirilmesi ve geri kazanımı zorunluluk haline gelmiştir. Bu çalışmada, litrede yaklaşık olarak 0,5 gr rodyum içeren atık kaplama çözeltilerinden hidrometalurjik yöntemlerle geri kazanım şartları araştırılmıştır. Çalışmada Rh atık banyolarından Rh geri kazanımına etki eden parametrelerin etkisi araştırılmış ve deneyler sonucunda elde edilen Rh siyahı karakterize edilmiştir. Kimyasal indirgeme işlemi, sodyum bor hidrür ve etil alkol kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Geri kazanım teknikleri arasında daha önceden literatürde çok az yer bulan etil alkol ile çöktürme metodu uygulanmıştır. Bulunan sonuçlara göre ise sodyum bor hidrür ile çöktürmede sıcaklığın çok önemli olduğu ve stokiometrik miktarın biraz fazlasında ve 55°C’de Rh geri kazanım verimi %99 ve üzerinde gerçekleşmektedir. Diğer taraftan etil alkol ile çöktürme üzerinde çözeltinin pH değerinin ve sıcaklığın çok önemli bir parametre olduğu belirlenmiş yüksek pH değerlerinde (pH = 14 civarı) ve yaklaşık 100°C üzerinde %99 üzerinde çöktürme verimi elde edilmiştir.

Çöktürme deneylerinden sonra elde edilen Rh siyahları XRD, XRF ve SEM cihazları ile karakterize edilmiştir. Ayrıca, KHSO₄ eritisi ile çözeltilere alınan Rh siyahı spektroskopik yöntemle analiz edilerek Rh içeriği belirlenmiştir. Etil alkol ve sodyum bor hidrür ile çöktürülerek elde edilen Rh siyahının analiz sonuçları ürünün %99+ saflıkta olduğunu göstermiştir. Sonuç olarak, deney sonuçlarının bilimsel literatüre de büyük katkısı olacağı ümit edilmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma, Marmara Üniversitesi Bapko Birimi tarafından FEN-C-YLP-050614-0240 nolu proje kapsamında desteklenmiştir. Bu destekten dolayı çok teşekkür ederiz. Ayrıca bu

çalışmada bizlere değerli yardımlarını esirgemeyen Metalurji-Malzeme Mühendisliği Bölümü MC-365 nolu laboratuvarının değerli çalışanlarına teşekkürü borç biliriz.

KAYNAKLAR

- [1] Aktas, S. (2011). Rhodium recovery from rhodium-containing waste rinsing water via cementation using zinc powder. *Hydrometallurgy*, 106(1), 71-75.
- [2] Aktas, S. (2012). Cementation of rhodium from waste chloride solutions using copper powder. *Int. J. Miner. Process.*, 114, 100-105.
- [3] Güven, A. (2002). Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Rodyum Geri Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [4] Yavuz, E. (2008). Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Metal Sementasyonu ile Rodyum Kazanımı. Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [5] Benhman, R.R.. (1961). Rhodium Plating to Specification. *Platinum Metals Rev.*, 5(1), 13-18.
- [6] James, J.L. (2003). Coating Materials for Electronic Applications: Polymers, Processes, Reliability, Testing, William Andrew publishing.
- [7] Julsing, H.G., McCrindle, R.I. (2001). The use of sodium formate for the recovery of precious metals from acidic base metal effluents, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 76(4), 349-354.
- [8] Benguerel, E., Demopoulus, G.P., Haris, G.B. (1996). Speciation and separation of rhodium (III) from chloride solutions: a critical review, *Hydrometallurgy*, 40(1), 135-152.
- [9] Levitin, G., Schmuckler, G. (2003). Solvent extraction of rhodium chloride from aqueous solutions and its separation from palladium and platinum. *React. Funct. Polym.*, 54(1), 149-154.
- [10] Shafiqul Alam, M., Inoue, K. (1997). Extraction of rhodium from other platinum group metals with Kelex 100 from chloride media containing tin. *Hydrometallurgy*, 46(3), 373-382.
- [11] Öksüz, Ş. (2007). Sodyum Borhidrür İle Çeşitli İndirgenme Reaksiyonları, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Türkiye.
- [12] Lu, J., Dreisinger, D.B., Cooper, W.C. (1997). Cobalt precipitation by reduction with sodium borohydride. *Hydrometallurgy*, 45(3), 305-322.
- [13] Awadalla, F.T., Molnar, R.E., Riteey, G.M. (1994). Recovery of platinum group metals (PGM) from acidic solutions by reduction precipitation with sodium borohydride. U.S. Patent 5,304,233.
- [14] Svehla, G. (1996). Vogel's Qualitative Inorganic Analysis. 7. baskı, Longman press, New York.
- [15] Lide, D.R. (2004). The Handbook of Chemistry and Physics, 85. baskı, CRC press USA.