

79086

METAL KAPLAMA SANAYİİ ATIK
SULARININ ARITILMASI VE METAL
TUZLARININ GERİ KAZANILMASI

Kimyager Sibel YALÇIN

F.B.E. Kimya Anabilim Dalında Analitik Kimya Programında
Hazırlanan

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Hüseyin AFSAR

79086


Prof. Dr. Resat Apak


Prof. Dr. Hüseyin Afsar


Doç. Dr. Gökşel Akçin

İSTANBUL, 1998

TC. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMAN YAYINLARI

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ŞEKİL LİSTESİ	i
ÇİZELGE LİSTESİ	ii
ÖNSÖZ	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
1. GİRİŞ	1
2. METAL KAPLAMACILIĞI	1
2.1. Elektrolitik Olmayan Metal Kaplamacılığı	2
2.1.1. Daldırma Yöntemi	2
2.1.2. Kontakt Yöntemi	2
2.1.3. Katalitik Kimyasal İndirgeme Yöntemi	3
2.1.4. Katalitik Olmayan Kimyasal İndirgeme Yöntemi	3
2.2. Elektrolitik Metal Kaplamacılığı	3
2.2.1. Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlık İşlemesi	4
2.2.1.1. Pas Alma	4
2.2.1.2. Mekanik Polisaj	4
2.2.1.3. Elektrolitik Polisaj	4
2.2.1.4. Yağ Alma	4
2.2.1.5. Yıkama	5
2.2.2. Kaplama Banyosu	5
2.2.3. Kaplama Sonrası İşlemler	6
2.2.4. Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörler	6
2.2.4.1. Akım Yoğunluğu	6
2.2.4.2. Polarizasyon	6
2.2.4.3. Konsantrasyon Polarizasyonu	7
2.2.5. Elektrolitik Kaplamacılıkta Kullanılan Yardımcı Katkı Maddeleri ve İşlevleri ..	7
3. KAPLAMA BANYOSU ATIK SULARININ ARITIMI	8
3.1. Siyanür Arıtılması	8

3.1.1.	Ozonizasyonla Arıtım	8
3.1.2.	Klorla Arıtım	8
3.1.3.	Hipokloritle Arıtım	8
3.2.	Krom Arıtılması	8
3.2.1.	Çöktürme Yöntemi	8
3.2.2.	Aktif Karbonla Adsorpsiyon	9
3.2.3.	Anyon Değiştirici Reçinede Adsorpsiyon Yöntemi	9
3.3.	Bakır Arıtılması	10
3.3.1.	İyon Değiştiricilerle Geri Kazanılması	10
3.4.	Nikel Arıtılması.....	10
3.4.1.	Anyon Değiştirici Kullanarak Atık Sulardan Metal Komplekslerinin Giderilmesi... 10	
3.4.2.	İyon Değiştiricilerle Geri Kazanılması	10
4.	İYON DEĞİŞTİRİCİLER	11
4.1.	Tanım	11
4.2.	İyon Değişiminin Mekanizması	11
4.3.	Seçicilik (Ayrırma) Katsayısı	12
4.4.	İyon Değiştiricilerin Seçiciliği (İyonlara Karşı İlgisi).....	13
4.5.	Dağılma Oranı	13
4.6.	Bed Volume (Reçine Yatak Hacmi)	14
4.7.	Reçine Kapasitesinin Tayini	14
4.7.1.	Kuvvetli Asidik Bir Katyon Değiştirici Reçinede Kuru (Statik) Kapasitenin Tayini	14
4.7.2.	Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçinede Hacimsel (Dinamik) Kapasitenin Tayini	15
4.8.	İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanılma Amaçları	16
4.8.1.	Suların Yumuşatılması	16
4.8.2.	Demineralizasyon	16
4.8.3.	Saflaştırma	17
4.8.4.	Ayrırma ve Derişiklendirme	17

5.	BAKIR, NİKEL , KROM METALLERİNİN KOMPLEKSOMETRİK ANALİZ YÖNTEMLERİ	17
5.1.	Nikel analizi	17
5.2.	Bakır Analizi	18
5.3.	Krom Analizi	18
6.	MATERYAL VE YÖNTEMLER	19
6.1.	Denemelerde Kullanılan Cihazlar	19
6.2.	Kimyasal Maddeler	19
6.3.	Hazırlanan Çözeltiler	20
6.3.1. (a)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,4 M) Çözeltisi	20
6.3.1.(b)	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0,08 M)Çözeltisi	20
6.3.2.(a)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,4 M) Çözeltisi.....	20
6.3.2.(b)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,08 M) Çözeltisi.....	20
6.3.3.	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,2 M)Çözeltisi	20
6.3.4.	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0, 1 M) Çözeltisi.....	20
6.3.5.	Rejenerasyonda Kullanılan Çözeltiler.....	21
6.4.	DeneySEL Kısım.....	22
6.4.1.	Siyanürlü Banyoların Yıkama Sularında Siyanür Tayini ve Giderilmesi	23
6.4.2.	Denemelerde Kulanılan Dowex 50W-X8(H) Reçinesinin Kapasitesinin Bulunması	23
6.4.3.	İyon Değiştirici Reçinenin Kullanımı Sırasında Kapasite Kaybının İncelenmesi.....	23
6.4.4.	İyon Tutulmasının Çözelti Konsantrasyonu İlişkisi	24
6.4.5.	İyon Tutulmasının pH ile İlişkisi	24
6.4.6.	Krom (VI) Tutulması	25
6.4.7.	Krom (III) Tutulması	26
6.4.8.	Krom Tutulması Sırasında pH Değişimi	26
6.4.9.	Sodyum Formundaki Reçineyle Krom Tutulması	27
6.5.	Taze Hazırlanmış Krom Çözeltilisinin pH'ındaki Değişim	28
7.	BULGULAR	29

7.1.	İyon Değiştirici Reçinenin Kullanımı Sırasında Kapasite	
	Kaybının İncelenmesi	29
7.2.	Bakır ve Nikel Tutulmasının Konsantrasyonla İlişkisi	30
7.3.	Nikel ve Bakır Tutulmasının pH ile İlişkisi	32
7.4.	Krom Tutulması	34
8.	SONUÇLAR	38
	KAYNAKLAR	39
	ÖZGEÇMİş	42



ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2. 2. 2. Kaplama banyosu kesiti	5
Şekil 7.1a. Ni (II) iyonu için Dowex 50W-X8 reçinesinde kapasite değişimi	29
Şekil 7.1b. Cu (II) iyonu için Dowex 50 W- X8 reçinesinde kapasite değişimi	30
Şekil 7. 2a. Cu (II)iyonu tutulmasının konsantrasyonla değişimi	31
Şekil 7. 2b. Ni (II) iyonu tutulmasının konsantrasyonla değişimi	32
Şekil 7. 3a. Cu (II) iyonu tutulmasının pH ile değişimi	33
Şekil 7.3b. Ni (II) iyonu tutulmasının pH ile değişimi.....	34
Şekil 7.4. Krom iyonlarının pH' ya bağlı tür dağılımı	35

ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 6. 4. 6. Kaplama banyolarından alınan yıkama sularının analiz sonuçları(ppm) ...	25
Çizelge 6. 4. 7. Krom tutulması ile pH değişimi	27
Çizelge 7.1. Ni (II) ve Cu(II) iyonları için Dowex 50 W-X8 reçinesinde kapasite değişimi	29
Çizelge 7. 2. Ni (II) ve Cu(II) tutulmasının konsantrasyondeğişimi	31
Çizelge 7. 3. Ni (II) ve Cu(II) tutulmasının pH ile değişimi	33
Çizelge 7. 4. Krom (III) iyonunun tür dağılımında Dowex 50W- X8 reçinesinde tutulmasında pH etkisinin incelenmesi	36



ÖNSÖZ

Çalışmalarımı yönlendiren ve her konuda destek olan danışman hocam Sayın Prof. Dr. Hüseyin Afşar ve Sayın Prof. Dr. Reşat Apak'a, çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocalarım Yrd. Doç. Dr. Hayati Filik, Doç. Dr. Göksel Akçin ve Prof. Dr. İlker Kayadeniz'e teşekkür ederim.

Ayrıca, gerek laboratuvar çalışmalarında, gerekse tezimin hazırlanmasında büyük emekleri geçen değerli arkadaşlarım Kevser Sözgen, Melek Doğutan, Jülide Hızal, Sema Demirci, Mehmet Hugül'e ve Analitik Kimya Anabilim Dalı'ndaki diğer hoca ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.



ÖZET

METAL KAPLAMA SANAYİİ ATIK SULARININ ARITILMASI VE METAL TUZLARININ GERİ KAZANILMASI

Kaplama banyoları atık sularında bulunan metal iyonlarını alıp hem yeniden değerlendirmek hem de çevreye zararlı etkisini gidermek amacıyla yapılan bu çalışmada nikel ve bakır iyonları asidik banyodan doğrudan, siyanürlü banyodan ise siyanürün hipokloritle oksidasyonundan sonra asitlendirilen çözeltiden dolayı olarak kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine vasıtasıyla kazanılmıştır.

Bakır ve nikel' in pH 1' de % 98, 9 ve pH 4' de % 99, 9' nun tutulduğu saptandı. Çözelti pH' ının tutulma oranını çok etkilemediği belirlendi.

Krom kaplama banyolarının yıkama sularında ise krom (VI)' nın önce krom(III)' e indirgenip sonra katyon değiştirici reçinede tutulması uygun görülmüştür. Krom tutulmasının çözeltideki krom iyonlarının türlerine göre değiştiği gözlenmiş pH 3-4 arasında krom tutulmasının sağlandığı saptanmıştır.

Reçineye verilen çözelti pH' ının krom türü açısından önemli olmasına karşın reçinede tutulma sırasındaki pH değişiminin çok önemli etkisi olmadığı gözlenmiştir.

Nitekim kolonda yapılan denemelerde H-formundaki reçine ile kromun % 99, 4'nün, Na-formundaki ile ise % 99, 5' nin tutulması bu durumu doğrulamıştır.

ABSTRACT

TREATMENT OF METAL PLATING INDUSTRY WASTEWATER AND RECOVERY OF METAL SALTS

In this research which simultaneously aims to recover metal ions from electro-plating bath wastewater and to eliminate their environmentally harmful effects, nickel and copper ions have been recovered from the acidic bath directly, and from the cyanide bath indirectly by using strongly acidic cation exchanger resin after hypochlorit oxidation.

Copper and nickel have been observed that the metal ions in the sample were retained at an efficieny of 98, 9 % at pH 1, and at 99, 9 % at pH 4 when passed through a strongly acidic cation exchanger resin bed. The solution pH did affect the efficiency of ion retention very much.

As for chrome-plating bath rinse water, it is appropriate to reduce chrome (VI) to chrome (III), and then retain it in the cation exchanger resin. The chrome uptake was dependent on chrome (III) speciation, and optimal chrome retention was achieved at about pH 3-4.

It has been observed that the pH change during retention in the resin was not so important even though the pH of solution fed to the resin was important for chrome speciation.

Consequently, the column experiments confirmed that the ratio of the ions retained on the H^+ -form resin was 99, 4 %, and on the Na^+ -form resin was 99, 5 %.

1. GİRİŞ

Kullanılan eşyaların büyük bir bölümünün korozyona dayanıklılık açısından veya görüntü açısından başka malzemelerle kaplanması uzun yıllardır bilinen bir yöntemdir. Genel olarak ana malzeme ve kaplanan malzeme metaldir.

Ancak gelişen teknoloji ile birlikte polimer malzeme üzerine metal kaplanması ve metal üzerine polimer kaplanması son yıllarda sık kullanılır hale gelmiştir. Metal veya plastik üzerine metal kaplanması çoğunlukla galvanik yöntemle yapılır. Hemen her tür metalin bu yolla kaplanması mümkün olmakla birlikte çok yaygın olarak kaplamacılıkta kullanılan metaller; Cu, Ni, Cr, Cd, Zn ve Au' dır.

Bu tip metallerin kaplandığı iş yerleri çok geniş ve kapsamlı fabrika konumunda olabileceği gibi küçük atölye şeklinde de olabilir. Bu nedenle çok sayıda ve dağınık yapıda kaplama yapan yerler vardır. Örneğin, yalnızca İstanbul'da, resmi olmayan rakamlara göre, 3000 adet küçüklü büyüklü kaplama yapan işyeri vardır.

Bütün bu işyerlerinin atık suları kaplama yapılan metal iyonlarının yanında yoğun olarak asit, baz ve siyanür içermektedir. Bu tür kirleticilerin alıcı ortama ulaşması insan sağlığı ve diğer çevresel açıdan ciddi tehditler doğurmaktadır. Böylesine yaygın ve dağınık işyerlerine kapsamlı arıtma tesisi kurdurmak ve bunların kontrolünü yapmak hem ekonomik açıdan hem de personel açısından çok güçtür. Bu nedenle küçük işyerlerinde dahi kullanılabilecek bir tür paket arıtma sistemlerine gereksinim vardır. Böyle bir arıtma sisteminin temelini oluşturmak üzere bu çalışma yapılmıştır.

Çalışmanın temel yaklaşımı; ucuz, pratik ve arıtmanın ötesinde yukarıda sayılan metal iyonlarının geri kazanımı ile artı değer yaratacak bir yöntem ortaya çıkarmaktır. Bu nedenle metal iyonlarını iyon değiştiricilerle atık sulardan almak, siyanürü ise hipoklorit ile yükseltgeyerek gidermek amaçlanmıştır.

2. Metal Kaplamacılığı

Elektrokimyasal anlamda kaplamacılık önceleri tamamen dekoratif amaçlı yapılıyordu, fiziksel ve kimyasal özellikleri görünüşleri kadar önem taşıymıyordu. II. Dünya savaşının ardından elektrokimyasal kaplamacılık, el standartları statüsünden, tam olarak bilinen özelliklerde temel bilim ve mühendislik teknolojisine dönüşmüştür. Bu gelişmeleri metalurji, fizik ve elektrokimya alanındaki alanındaki ilerlemeler takip etmiştir ki, kimya endüstrisinde

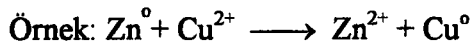
saf, güvenilir kimyasal maddelerin yapılabilmesi, doğru akım kaynaklarının keşfi ve bunları ölçüm aletlerinde gelişmelerin artmasıyla bugünkü anlamda bir metal kaplamacılığı doğmuştur. Dekoratif uygulamalarda gümüş, altın, prinç, bronz, nikel ve bakır kullanılmaktadır. Elektrolitik olarak metalik eşyanın bir başka metal tabaka ile kaplanması çok çeşitli amaçlar için de yapılmaktadır. Korozyona karşı koruma amaçlı kaplama ; nikel-krom veya bakır- nikel- krom biriktirme sistemi uygulanarak yapılmaktadır. Alt tabaka genellikle nikel veya bakır ve takiben nikel olarak gerçekleştirilir ve bir koruyuculuk değeri taşımış olur. Fakat kaplamanın tipinde ve kalınlığında krom önemli bir rol oynar. Özel yüzey özellikleri kazandırma amacıyla yapılan kaplamacılıkta ; gümüş ve rodyum reflektans özellik vermesi için uygulanmıştır, ayrıca rodyum bazı elektriksel özellikleri için, yine altın da iyi elektrik iletken olarak kullanılmıştır. Mühendislik ve mekanik amaçlı kaplamada ; kaplama öncelikle koruma ve görünümünden çok mekanik ve fiziksel veya kimyasal özellikleri için gerçekleştirilmektedir. Bu tür uygulamalar kaplamanın diğer amaçlı kullanımlarından daha kalın olmasını gerektirir. Bu anlamda ilgilenilen metaller nikel, krom, demir, bakır, kurşun gümüş, altın ve kalaydır.

2. 1. Elektrolitik olmayan metal kaplamacılığı

2. 1. 1. Daldırma Yöntemi

Metallerin elektrot potansiyellerinin farklı olmasından yararlanılarak bir gerilim uygulanmaksızın kaplama gerçekleştirilir.

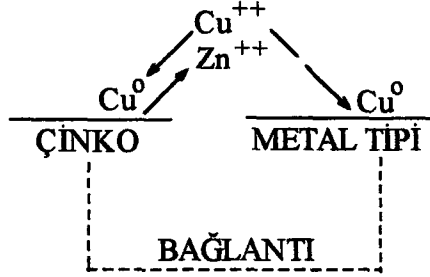
Bu basit kaplama prosesinde kaplanacak metal çözeltide iyonik halde bulunan diğer metal ile standart elektrot potansiyellerine göre stokiometrik olarak yer değiştirir. (Graham, 1971)



2. 1. 2. Kontakt Yöntemi

Üzerine kaplama yapılacak metal çözünmez. Bunun yerine kendisinden daha elektropozitif bir metalin çözünmesinden yararlanır. Kaplanacak metal daha elektropozitif metalle (Zn) birlikte, hangi metalle kaplama yapılacaksa onun iyonlarını içeren (Cu^{2+}) bir çözeltiye daldırılır. Kaplanacak metal ve daha elektropozitif metal bir iletken aracılığıyla temas haline getirilir. Aşağıda şematik olarak gösterildiği gibi daha elektropozitif metal çinko, çözeltiye geçerken çözeltideki metal iyonları, hem kaplanacak metal hemde

elektropozitif metal üzerine kaplanır. Kontakt metodunda, daldırma metoduna göre daha hızlı ve fazla oranda metal birikimi sağlanmış olur. Tabi bu metodla da kaplanan tabakanın kalınlığı sınırlıdır. (Graham, 1971)



2. 1. 3. Katalitik Kimyasal İndirgeme Yöntemi

Bu tür kaplamada da metalin birikmesini sağlayan kimyasal tepkime kaplanacak yüzey üzerinde biriken metal tarafından katalizlenir. Bu katalitik etkinin sağlanması için uygun indirgeyiciler, örneğin, hipofosfit kullanılır. Bu yolla elde edilen kaplamaların kalınlığı oldukça yüksektir. (Graham, 1971)

2. 1. 4. Katalitik Olmayan Kimyasal İndirgeme Yöntemi

Bu yöntemde kaplama metalinin yüzeyde indirgenmesini sağlamak üzere bir indirgen maddeden yararlanılır. Örneğin, gümüş kaplama yapılacaksa amonyaklı gümüşnitrat çözeltisiyle birlikte ortama hidrazinsülfat çözeltisi indirgeyici olarak katılır. (Graham, 1971)

2. 2. Elektrolitik Metal Kaplamacılığı

Metal kaplamacılığında kullanılan elektrolitler asidik ve bazik olarak ikiye ayrılır. Asidik kaplamada elektrolit olarak kaplanacak metalin kolay çözünen basit bir tuzu kullanılır. Kaplanan tabaka bazik elektrolitlere oranla daha kalındır. Ancak elektrolizin koşulları istenen kaplama niteliğine göre ayarlanmalıdır.

Bazik elektrolitlerden kompleks tuzları veya çift tuzlar şeklinde olan siyanürlü banyolar en çok uygulananlar olmakla birlikte siyanürsüz bazik tuzları şeklinde yapılan kaplamalarda

söz konusudur. Ancak siyanürlü banyolar önemli olanıdır. Çünkü siyanürlü banyolarda yapılan kaplamalar daha kaliteli, ince yapıda ve yapışkandır.

Bazı banyolarda siyanürlü kompleks tuzun iyonlaşmasıyla meydana gelen eksi yüklü kompleks iyonu anoda doğru hareket eder. Bu yüzden katod çevresindeki serbest metal iyonu konsantrasyonu düşüktür. Sonra ikinci bir disosiasyonla metal iyonu kısmen sebest hale geçerek katoda yollar ve deşarj olur. Kompleks tuzlarda katod polarizasyonu arttığından daha yüksek bir gerilim uygulamak gerekir ki bu da kaplamada küçük ve yapışkan kristallerin meydana gelmesini kolaylaştırır.

2. 2. 1. Kaplama Öncesi Yüzey Hazırlık İşlemleri

Kaplama prosesine geçilmeden önce kaplanacak yüzey bir takım temizleme aşamalarından geçirilir. Bunlar genel olarak şu sırayı izlerler.

2. 2. 1.1. Pas Alma

Pas alma, kaplama yapılacak metalik parçalardaki ince oksid tabakasını giderilmek ve aynı zamanda yüzeyde kalmış olabilen film tabakasını nötralleştirebilmek amacıyla yapılır, bunun için asit veya asit karışımları kullanılır.

2. 2. 1. 2. Mekanik Polisaj

Değişik tipte otomatik veya otomatik olmayan çelik fırça, tel gibi çok çeşitli malzemelerle yüzeydeki tabaka kazınarak temizlenir.

2. 2. 1. 3. Elektrolitik Polisaj

Bu yöntemde kaplanacak metal yüzeyinin elektrolitik olarak düzgünleştirilip temizlenmesi amaçlanır. Ancak her mekanik temizlemeyi bir elektrolitik temizleme aşaması takip etmez.

2. 2. 1. 4. Yağ Alma

Bu işlem, mekanik ve elektrolitik polisajı takiben kaplanacak materyalin üzerinde bulunması olası yağ tabakasının organik çözücüler veya alkali çözeltilerle temizlenmesidir.

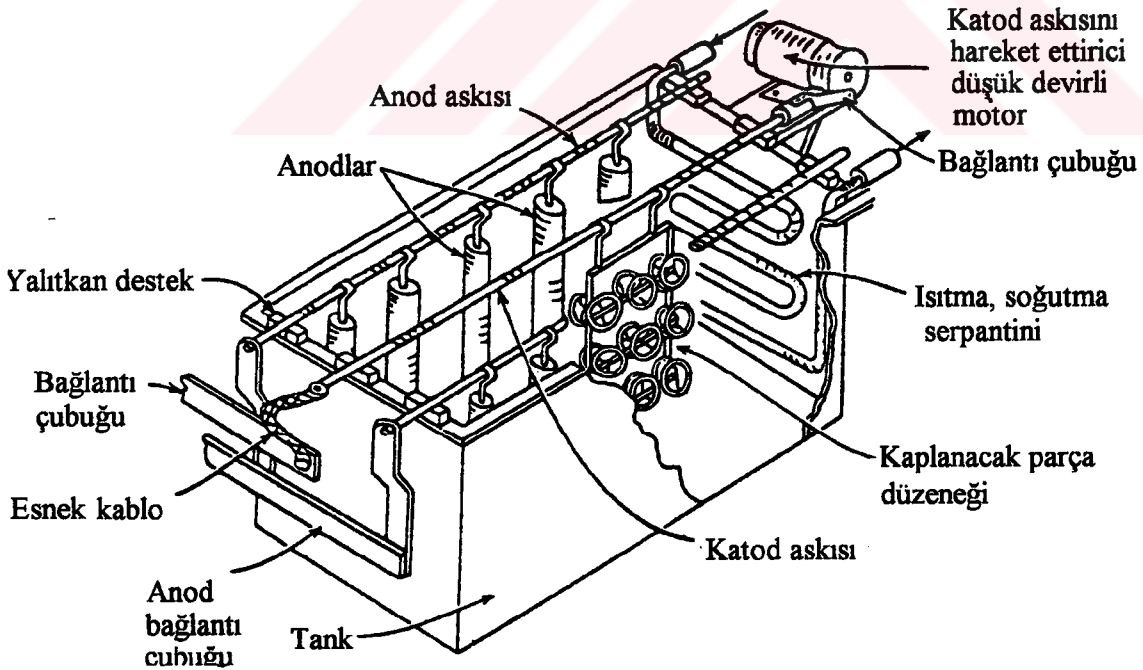
2. 2. 1. 5. Yıkama

Yağ alma işlemini takiben kaplanacak yüzey bol su ile yıkanmalıdır. Bu işlem pas alma aşamasından sonra tekrar yapılır.

2. 2. 2. Kaplama Banyosu

Kaplama banyoları genel olarak eğer alkali kaplama yapılacaksa çelik, asidik kaplama yapılacaksa polimer kaplı çelikten yapılmıştır. Kaplama öncesi hazırlıklardan geçirilmiş parçalar elektroliz banyosuna alınır. Banyo içerisinde katot ve anot, homojen bir ortam sağlayan karıştırma sistemi, doğru akım sağlayan bir güç kaynağı (redresör), voltaj ölçer voltmetre, akım ölçer ampermetre bulunur.

Ayrıca banyoda istenen sıcaklığın kontrol altına alınması için kaplama banyosunun yapısında gerektiğinde sıcaklığı ayarlayan serpantin olabileceği gibi, elektrolite daldırılarak ısı veren elektrikli ısıtıcı çubuk sistemleri vardır. Kaplama banyosundan çıkarılan parçalar, kaplama banyosunun hemen yanında bulunan 1. ve 2. yıkama banyolarına alınırlar. Bu sular işlevleri bittiğinde atık olarak kanalizasyona verilirler.



Şekil 2.2.2. Kaplama banyosu kesiti

2. 2. 3. Kaplama Sonrası İşlemler

Kaplama işlemini takiben yıkama banyolarında iyice yıkanan parçalar kurutulduktan sonra bez ve keçe tabir edilen bir materyal ile veya benzer yapıda farklı bir malzemeyle yine polisaja tabii tutulurlar.

2. 2. 4. Kaplama Kalitesine Etki Eden Faktörler

2. 2. 4. 1. Akım Yoğunluğu

Galvano teknikde akım şiddetinin yerine elektrodların birim alanına düşen akım şiddeti alınır ve buna akım yoğunluğu denir.

Akım yoğunluğu arttırıldığında katodda çökeltinin birikim hızı artar ve çökelti ince, gayet düz ve yapışık bir tabaka halinde olur. Ancak akım yoğunluğunun aşırı şekilde artmasıyla katod çevresinde deşarj olan iyonların konsantrasyonları azalır ve katod dolayında bir fakirleşme olur. Fakirleşme dolayısıyla hidrojenin deşarj potansiyeline ulaşıldığından metalin birikim hızı aşırı arttığından (kristallerin büyüme hızı, oluşum hızından büyük olduğundan) birikim kalitesiz olur.

2. 2. 4. 2. Polarizasyon

Bir elektrolitin devamlı elektrolizi için uygulanması gerekli olan minimum gerilime elektrolitin ayrılma gerilimi (potansiyeli) denir.

İyonun deşarj potansiyeline ise etkiyen üç faktör vardır. Bunlar standart potansiyel, iyon aktivitesi ve aşırı gerilimdir. Gözlenen gerilimle, teorik gerilim arasındaki fark polarizasyon gerilimini verir. Polarizasyon tiplerinin en çok görüleni gaz polarizasyonudur ki bunun sebebi metalin elektrolizi dışında suyun da elektrolize uğraması sonucu hidrojenin katodda oksijenin anodda toplanmasıdır. Böylece katod hidrojen elektrodun etkisi altında olur, anod ise oksijen elektrod ve zıt EMK tesiri ile akıma karşı bir direnç meydana getirerek uygulanan potansiyelin değişmesine yol açar.

2. 2. 4. 3. Konsantrasyon Polarizasyonu

Katod civarında birim zamanda ayrılan metal iyonu kadar metal yine katod civarına taşınmazsa katod civarı ile elektrolitin diğer kısımları arasında konsantrasyon farkı oluşur. Bundan sonra katod üzerinde meydana gelen iyon fakirleşmesinden dolayı H_2 çıkışı da olur. Bu tip polarizasyon banyonun ısıtılması ile iyonların difüzyon hızını arttırmada ve meydana gelen tabii konveksiyon hareketleri ile elektrolitleri karıştırmak suretiyle veya elektrolitin konsantrasyonunu arttırmakla kısmen önlenabilir.

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en kolay yolu o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Ekonomik yönden başlıca istenen şey yüksek birikim hızıdır. Bu ise yüksek akım yoğunluğu demektir. Katodda derişim polarizasyonunun etkisini azaltmak için çözeltideki metal iyonu derişiminin yüksek olması gerekir. Bu durum ise yüksek çözünürlükteki metal tuzlarının kullanımını sınırlandırır. Bu tuzlar kullanıldığında katyonlar doğrudan katoda göçer ve katod üzerinde metalik halde toplanır. Ne kadar dikkat edilse de bu olay sırasında katod civarındaki fakirleşme nedeniyle konsantrasyon polarizasyonu doğar.

Ayrıca metal iyonu konsantrasyonu fazlalığı nedeniyle hızlı bir kaplama yapmak için akım yoğunluğu arttırıldığında katodda ayrılan taneciklerin boyutu büyür. Sonuç olarak hem akım verimi hem de kaplama kalitesi düşer. Bu durumun önüne geçmek içinse kompleks veya çift tuz şeklindeki metal bileşiklerinden elektrolit çözeltisi hazırlanır.

2.2.5. Elektrolitik Kaplamacılıkta Kullanılan Yardımcı Katkı Maddeleri ve İşlevleri

Bunlar genel olarak yüzey aktif maddelerdir ve elektrolitik olarak çöken billurların yüzeyinde absorblanarak billurların büyüme hızını azaltır, oluşma yani birikme hızını arttırmırlar. Bu da yapışkan ince dokulu kaplama elde etmeye yardımcı bir faktördür. Bu amaçla kullanılan maddeler; jelatin, pepton, agar agar, tutkal, H_2O_2 , alkaloidler, boyar maddeler, şekerler vb. dir.

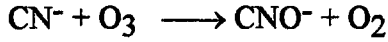
Ayrıca ıslatıcılar olarak da adı geçen bu yüzey aktif maddeler, parça üzerindeki yüzey gerilimi arttırarak kaplama üzerinde gaz kabarcıklarının oluşmasını önlerler.

3. Kaplama Banyosu Atık Sularının Arıtımı

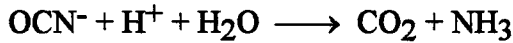
3. 1. Siyanürün Arıtılması

3. 1. 1. Ozonizasyonla Arıtım

Kaplama banyolarından çıkan siyanürlü atıklar ozonlama işlemiyle çok daha az toksik siyanatlarına dönüştürülürler. (Hendrichson, 1973)

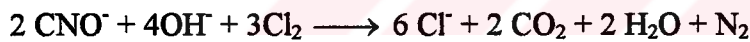
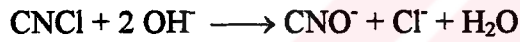
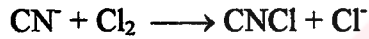


Siyanatlar hidrolizlenerek bozundurulur.



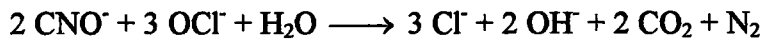
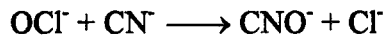
3. 1. 2. Klorla Arıtım

Bu yöntemde de siyanürler önce siyanatlarına dönüştürülüp daha sonra bozundurulurlar. (Kirk ve Othmer, 1979) Siyanürlerin toksisitesi siyanatlardan çok daha fazla olduğundan sadece siyanatlara dönüştürülmesi aşamasının sağlandığı koşullar dahi arıtım açısından çok anlamlıdır.



3. 1. 3. Hipokloritle Arıtım

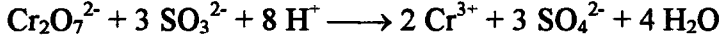
Hipokloritle de, siyanürlerin giderilmesi klorla aynı şekildedir.



3. 2. Krom Arıtılması

3. 2. 1. Çöktürme Yöntemi

Cr(VI); SO_3^{2-} veya HSO_3^- kullanılarak Cr(III)'e indirgenir.



Kaplama banyolarında 6 değerlikli krom bir indirgeme reaktifi, örneğin; sodyum sülfid veya sodyum bisülfid ile krom(III)' e indirgenir. Krom(III) sodyum hidroksit veya diğer bir bazik reaktifle çöktürülerek ortamdan uzaklaştırılır. (Kirk ve Othmer, 1979)

3. 2. 2. Aktif Karbonla Adsorpsiyon Yöntemi

Bu çalışmada, Cr(III)' ün pH' ya bağlı tür dağılımının adsorpsiyonu üzerindeki etkisi, sıcaklığa bağlı olarak incelenmiştir. pH=2' nin altında Cr(III) hiç adsorblanmamıştır. pH=5' de önemli miktarlarda adsorplandığı görülmüştür ve sıcaklığın ayarlanmasıyla bu pH' da optimum adsorbsiyon sağlanmıştır. pH=6.4 civarında ise Cr(OH)₃ olarak çökmüştür. Alınan sonuçlar Cr(III)' ün sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında bu yöntemin diğer yöntemlere bir alternatif olarak sunulabileceğini göstermiştir. (Levy vd., 1995))

3. 2. 3. Anyon Değiştirici Reçinede Adsorpsiyon Yöntemi

Kaplama banyolarının yıkama sularındaki kromik asidin anyon değiştiricide adsorplanması gerçekleştirilmiştir. Bunun için kuvvetli bazik ve zayıf bazik anyon değiştirici reçinelerin kullanılması uygun görülmüştür. Kuvvetli bazik anyon reçinde 1 mg/L altındaki konsantrasyonda kromat iyonunun tutulması başarılmış fakat rejenerasyon için yüksek miktarlarda NaOH gerekmiştir. Buna karşın zayıf bazik anyon değiştirici reçinede daha az tutulma başarısı kaydedilirken rejenerasyon için daha az NaOH gerekmiştir. Bu durumda, ekonomik yönden zayıf bazik anyon değiştirici reçine tercih edilmiştir. Çünkü yüksek oranda kromat tutulması avantaj gibi görülürken, çok rejeneran kullanımı gerektirmesi nedeniyle kuvvetli bazik anyon değiştirici reçine tercih edilmemiştir. (Gold, 1969; Pawlowski vd., 1981)

Kaplama banyolarından çıkan metaller çalkalama banyolarına alınır. Bu banyolarda Cr(VI) konsantrasyonu 50-200 mg/L arasındadır. Konsantrasyonun bunun üzerine çıkmasına izin verilmez.

3. 3. Bakır Arıtılması

3. 3. 1. İyon Değişiricilerle Geri Kazanılması

İyon değişiminin çok önemli bir uygulaması, bakır üretimindeki liç işlemlerinden bakırın geri kazanılmasıdır. pH 2'nin altında normal kelatlayıcı reçineler bakır iyonlarını adsorblamaz. Diğer metal iyonlarına göre bakır seçimli olarak tutabilen iki spesifik reçine geliştirilmiştir. Bu reçinelerden biri (Dowex XFS-4195) bakır iyonlarını 3 N sülfat asidinden dahi tutabilmiş fakat rejenerasyon için daha derişik (10 N) bir asit gerekmiştir. Diğer reçine (Dowex XFS-4196) bakır iyonlarını pH'ı 1.5'un üzerindeki daha az asidik çözeltilerden tutabilmiş ve 100 g H₂SO₄/ L konsantrasyonundaki sülfat asidi ile istenen düzeyde rejenerasyon yapılmıştır. Rejenerasyon eluatı 33 g/L Cu²⁺ ve 40 g/L H₂SO₄ içermektedir. Bu eluat elektrokimyasal proste bakırın üretimi için kullanılabilir. Ayrıca bu proses, nikel iyonunun geri kazanılması için de uygun bulunmuştur. Son zamanlarda Dowex XFS 4196 ya benzer fakat bakır iyonlarını demir iyonlarına göre tercihli olarak tutabilen yeni bir (Dowex XHS 43084) reçine geliştirildi. (Grinstead vd., 1976 ; Grinstead 1979)

3. 4. Nikel Arıtılması

3. 4. 1. Anyon Değişirici Reçine Kullanarak Atık Sulardan Metal Komplekslerinin Giderilmesi

Çapraz bağı polistiren anyon değişirici reçineler, nikel ve bakır gibi metalleri ve EDTA gibi kompleksleyici ajanları metal kaplama yıkama sularından ve diğer atık sulardan seçimli olarak uzaklaştırırlar. Metaller ve kompleksleşmiş ajanlar böylece yeniden kazanılabilir. Bu amaçla, 1 litre iyon değişirici içerisinde 500 mL klorür formundaki kuarternler amin içeren, polistiren kuvvetli bazik anyonik makroretiküler iyon değişirici reçine, atıkları uzaklaştırmak için kullanıldı.(Vignola, 1987)

3. 4. 2. İyon Değişiricilerle Geri Kazanılması

Metal kaplama proseslerindeki nikel atıkları eğer diğer metal atıkları ile karıştırılmazsa geri kazanılması mümkündür. Çünkü nikelin genellikle sülfat tuzu kullanılır ki, sülfat asidi ile rejenerasyon yapıldığından, nikeli geri kazanmak kolaylaşır. Nikel öncelikle kuvvetli asit katyon değişirici reçinede tutulur. Rejenerasyon eluatının çok fazla H₂SO₄ içermesi

nedeniyle prosedür iki adımda gerçekleştirilir. Öncelikle nikel sülfatça zengin rejenerasyon eluatı, nikel karbonatla nötrale edilir ve banyodaki çözeltisini oluşturmak üzere tekrar kullanılır. Katyon değiştiriciden çıkan eluat anyon değiştiriciye aktarılarak anyonları uzaklaştırılır ve demineralize su olarak tekrar kullanılır. Anyon değiştiricinin rejenerasyon eluatı ise atık olarak deşarj edilir. Katyon değiştiricinin rejenerasyonu için yaklaşık 96-160 g/L H_2SO_4 kullanılır ve reçine kapasitesi 19.29 g/L Ni^{2+} 'dır. (Gold, 1969)

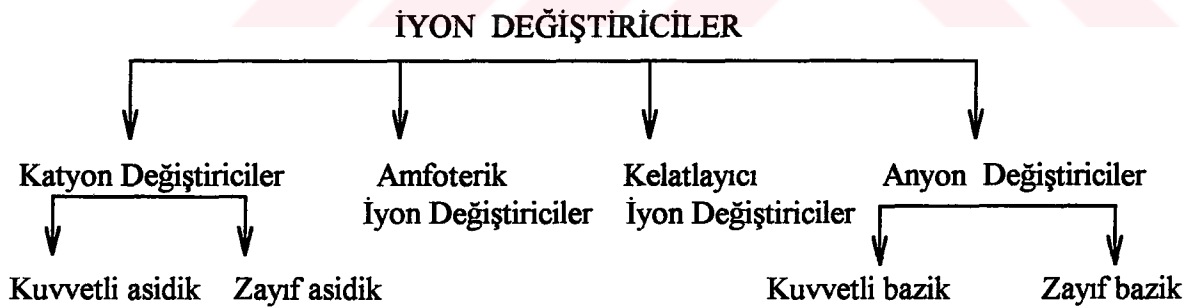
4. İYON DEĞİŞTİRİCİLER

4. 1. Tanım

İyon Değiştiriciler içerdikleri anyon ve katyonları temasa geldikleri elektrolit çözeltilerindeki aynı işaretli iyonla tersinir ve stokiometrik olarak değiştiren suda çözünmeyen katılar veya su ile karışmayan sıvılardır.

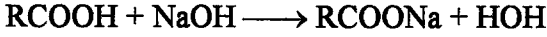
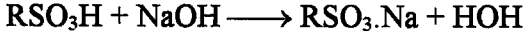
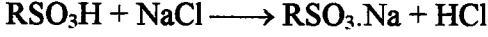
Bunlar genellikle içerisinde anyonik ya da katyonik fonksiyonel gruplar içeren polimer yapıdaki maddelerdir. Günümüzde yaygın olarak kullanılan iyon değiştiricilerin çoğu genellikle divinilbenzen (DVB)- stiren kopolimeri esastır.

İyon değiştiricilerin kimyasal fonksiyonlarına göre sınıflandırılması aşağıdaki şemada gösterilmiştir.

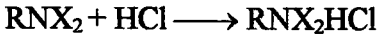
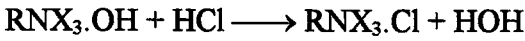
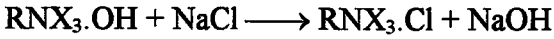


4. 2. İyon Değişiminin Mekanizması

Kuvvetli asidik kation değiştirici reçineler RSO_3H formunda gösterilirler. Zayıf asidik kation değiştirici reçineler $RCOOH$ formunda gösterilirler ve kuvvetli asidik reçineler 1-14 arası pH' da kullanılabilirler. Bütün zayıf asidik reçineler, yaklaşık kendi pK_a değerlerinin üzerindeki pH' larda kullanılabilirler, daha düşük pH' larda kapasiteleri azalır.

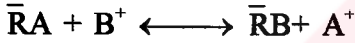


Anyon değiştirici reçinelerden kuvvetli bazik anyon değiştirici reçineler RNX_3OH , zayıf bazik anyon değiştirici reçineler RNX_2 formunda gösterilirler ve kuvvetli bazik reçineler 1-14 arası kullanılırken (yani pH' dan bağımsız olarak), zayıf bazik olanlar $\text{pH} \cong 7$ ' nin altında kullanılabilirler.



4. 3. Seçicilik(Ayırma) Katsayısı

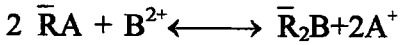
İyon değişim işlemi tersinir olup, örneğin bir A^+ - katyonu tutmuş reçine bir B^+ - elektrolit çözeltisiyle yeterli sürede temasa getirilirse denge kuruluncaya kadar katı ve çözelti fazları arasında belirli bir dereceye kadar iyon değişimi gerçekleşir.



$\bar{\text{R}}, \bar{\text{B}}^+, \bar{\text{A}}^+$: Katı faz

(1)

veya divalent bir iyon ise,



$\bar{\text{R}}, \bar{\text{B}}^{2+}, \bar{\text{A}}^+$: Katı faz

(2)

(1) Dengesi için seçicilik katsayısı

$$E_{\text{A}}^{\text{B}} = \frac{[\bar{\text{R}}\text{B}][\text{A}^+]}{[\bar{\text{R}}\text{A}][\text{B}^+]} = \frac{[\bar{\text{B}}^+][\text{A}^+]}{[\bar{\text{A}}^+][\text{B}^+]}$$

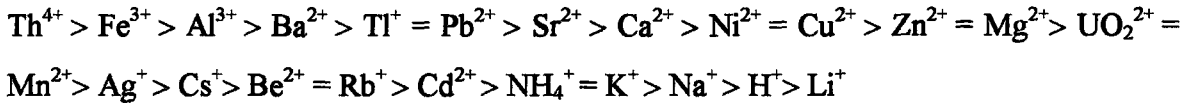
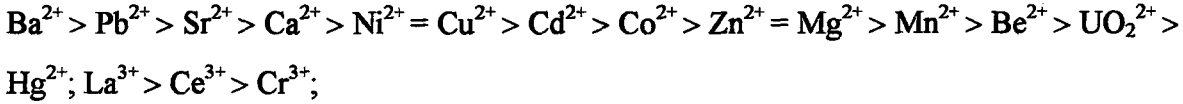
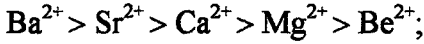
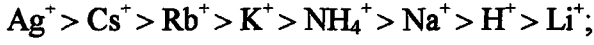
(2) Dengesi iin seicilik katsayısı

$$E_{\text{A}}^{\text{B}} = \frac{[\bar{\text{R}}_2\text{B}][\text{A}^+]^2}{[\bar{\text{R}}\text{A}]^2[\text{B}^{2+}]} = \frac{[\bar{\text{B}}^{2+}][\text{A}^+]^2}{[\bar{\text{A}}^+]^2[\text{B}^{2+}]}$$

4. 4. İyon Değiştiricilerin Seçiciliği (İyonlara karşı ilgisi)

Kuvvetli asid katyon değiştirici reçinenin ilgisi, değiştirilecek elementin iyon çapının artmasıyla, değeriyle, iyonizasyon derecesiyle artar. Hidrate iyonun çapının artmasıyla azalır(eş yüklü katyonlar arasında). (Korkisch, 1989)

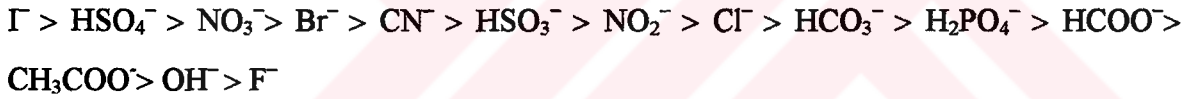
Dowex 50W-X8 Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçinenin Selektiflik Serisi:



≈ 0.1 M konsantrasyondaki çözeltiler için geçerli.

Kuvvetli bazik anyon değiştirici reçinenin ilgisi, iyonun değeriyle artmasıyla artar, hidrate iyonun çapının artmasıyla azalır.

Dowex 1W-X8 Kuvvetli Bazik Anyon Değiştirici Reçinenin Selektiflik Serisi:



4. 5. Dağılma Oranı

Denge halinde bir sistemde, elektrolit çözelti-reçine ilişkisi birçok yolla açıklanabilir.

İyon değişim dengesi sıklıkla dağılma oranı ismi içinde ifade edilir. Bu, iyon değiştirici faz ve çözelti içerisindeki aynı cins iyonun denge konsantrasyonunun oranı olarak verilir ve bir iyonun reçine tarafından bağlanma kuvveti dağılma oranı ile ölçülür.

Tayini: Kalitatif ve kantitatif kompozisyonu bilinen hacimdeki çözelti içine, bilinen iyonik formdaki reçineden bilinen miktarda katılır. Denge sonrası(magnetik karıştırıcı ile sağlanır) katyon konsantrasyonundaki değişim hesaplanır. (Liberti ve Millar, 1985)

Daha kesin sonuçlar ya da ölçümler için iyon değiştirici tarafından adsorbe edilen iyonların tayini yapılmalıdır. Bunun için iyon değiştirici santrifüjle uzaklaştırılır ve bu kez

adsorbe edilen iyonlar elue edilir. Aynı zamanda kalan reçinenin kuru tartımı yapılır. Sonuçlar aşağıdaki eşitliğe göre verilir.

$$D_g(K_d) = \frac{\text{Komponent miktarı(Reçinedeki bağlanmış iyonunun med gramı)/ gram reçine}}{\text{Komponent miktarı(Çözeltide kalan iyonun med gramı)/ likit faz mL hacmi}}$$

Bir iyon değiştiricide iki iyonun ayrılabilirliği için bu iyonların dağılma oranlarının oranına bakılır. Buna K_s “Seçicilik yeteneği” denir.

$$D_1 = \frac{X_1}{C_1} \quad D_2 = \frac{X_2}{C_2} \quad \text{ise} \quad K_s = \frac{D_1}{D_2} = \frac{X_1/C_1}{X_2/C_2} = \frac{X_1 \cdot C_2}{X_2 \cdot C_1}$$

X_1, X_2 iyonların reçinede bağlanan medg.’ı/kuru reçine gramı

C_1, C_2 sulu fazdaki konsantrasyonlar medg./mL

4. 6. Bed Volume:(Reçine Yatak Hacmi)

Bu deyim, reçine hacmini tanımlamak açısından kullanılır ve 1 L reçinenin 1 saatte geçirdiği çözelti miktarıdır (hacim/hacim). Bir mezürde ölçülmüş hacimdeki reçine kolona yerleştirilir ve örneğin; 25 mL’ lik reçine kullanıldıysa, 3 reçine yatak hacimlik sıvı 75 mL dir. (Liberti ve Millar, 1985)

4. 7. Reçine Kapasitesinin Tayini

4. 7. 1. Kuvvetli Asidik Bir Katyon Değiştiricide Kuru(statik) Kapasitenin Tayini

Bir reçine öncelikle değiştirme kapasitesi ile karakterize edilir. “Toplam değiştirme kapasitesi” demek reçine içinde mevcut olan ölçülebilen azami hareketli iyon miktarıdır. Reçinenin kuru kapasitesi intrinsik, spesifik veya statik kapasite olarak da adlandırılır ve temel haldeki toplam değiştirilebilir medg iyon miktarını verir. Bu medg./g. veya edg./kg. olarak ifade edilir. Genellikle standart kuru reçinenin kapasitesinin ölçümü, değişime uğramış kuru reçinedeki iyonların direkt titrasyonu ile olmaktadır. (Liberti ve Millar 1985)

Tayin Yöntemi: Kuvvetli asid katyon değiştirici hidrojen formundaki reçinenin toplam kapasitesi nötral sodyum tuzu kullanarak sodyum iyonları ile yer değiştiren protonların ayarlı baz çözeltisiyle titre edilmesiyle hesaplanır.

Gerekli çözeltiiler;

0.1 N NaOH

N: NaOH normalitesi

NaCl

W: Kuru reçine gram ağırlığı

Metiloranj indikatörü

S: Titrasyonda kullanılan çözelti hacmi

~0.5 g. kuru reçine (H-formu)

$$\text{Kuru Kapasite} = \frac{S \cdot N}{W} \text{ medg./ gram}$$

4. 7. 2. Kuvvetli Asidik Katyon Değiştirici Reçinede Hacimsel (Dinamik) Kapasitenin Tayini

Bu kapasite şekli, yapılan çalışmalarda ve endüstriyel uygulamalarda daha anlamlı sayılır ve genel olarak dinamik kapasite olarak ifade edilir.

Tayin Yöntemi: Kapasite, reçinenin birim hacmindeki değiştirilebilir iyonların eşdeğer gramının ölçölmesiyle bulunur ve sonuç genellikle birim hacimde tutulan değiştirilebilir iyonların eşdeğer gramı olarak verilir (edg./L veya medg/ml). Yine statik kapasitede olduğu gibi hidrojen formundaki reçine nötral sodyum tuzuyla sodyum formuna dönüştürölür, sodyum iyonlarıyla yer değiştiren H⁺ iyonları ayarlı bir baz çözeltisiyle serbest asid olarak titre edilir.

Reçine kolona yerleştirilir (genellikle 25 mL) ve kolondan 200 mL 2N HCl dakikada 3 yatak hacimlik hızla geçirilir. Asit reaksiyonu vermeyene kadar destile su ile yıkanır ve yıkama suları atılır. Daha sonra 200 mL % 5 lik NaCl çözeltisi, 2 dakikada 1 yatak hacim hızla geçirilir ve 2 dk' da 1 yatak hacim 50 mL saf su ile yıkama yapılır. Bunlar aynı erlende toplanır. Erlen içeriği, metiloranj indikatörlüğünde ayarlı NaOH çözeltisiyle titre edilir. (Liberti ve Millar, 1985)

Gerekli çözeltiiler;

2N HCl

V: Reçine hacmi (mL)

0.1 N NaOH

S: Titrasyon hacmi (mL)

% 5' lik NaCl

N: NaOH normalitesi

Metiloranj indikatörü

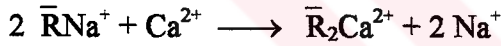
$$\text{Yaş Kapasite} = \frac{\text{S.N}}{\text{A. V}} \text{ medg./ mL(hidrojen formundaki reçine)}$$

4. 8. İyon Değiştirici Reçinelerin Kullanılma Amaçları

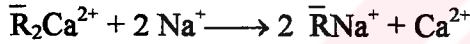
4. 8. 1. Suların Yumuşatılması

Sulara sertlik veren Ca^{2+} ve Mg^{2+} iyonlarının uzaklaştırılması amacıyla iyon değiştiriciler çok sık kullanılmaktadır. Bu iyonların giderilmesi, bu suları kullanan fabrikalar ve suyla çalışan cihazları korumak açısından bir zorunluluktur.

Bu amaçla sodyum formundaki bir katyon değiştirici yatağından bu sular geçirilerek yumuşatma işlemi yapılır. (Kirk ve Othmer, 1979)

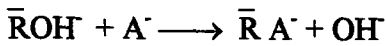
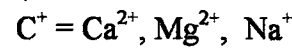
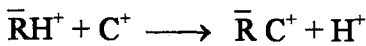


Bu reçinenin rejenerasyonu % 6- 20 lik NaCl çözeltisi ile yapılarak tekrar sodyum formuna dönüştürülür.

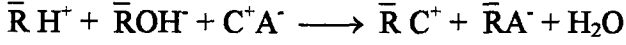


4. 8. 2. Deminerilizasyon

İyon değiştiricilerle deminerilizasyon prosesi katyon ve anyon değiştirici reçinelerin birlikte kullanılmasıyla gerçekleştirilir. Su önce hidrojen formundaki kuvvetli asit katyon değiştirici reçineden geçirilir, bu reçineden çıkan su hidroksil formundaki reçineye verilir. (Kirk ve Othmer, 1979)



Katyon değiştirici reçineden gelen protonlar, anyon değiştirici reçineden çıkan hidroksil iyonları ile birleşerek H_2O oluştururlar. Böylece su tamamen saflaştırılmış ve elektrolitler uzaklaştırılmış olur. Alternatif olarak bu iki sistemi beraber bulunduran bir proses yani karışık iyon değiştirici yatağı kullanılabilir.



4. 8. 3. Saflaştırma

Saflaştırma çok az veya hiç iyonik halde olmayan organik ya da inorganik yapılardan iyonik haldeki safsızlıkların uzaklaştırılması şeklindedir. Bu amaçla iyon değişimine örnek olarak % 50 lik formaldehit çözeltisinden formik asidin uzaklaştırılması karbonmonoksit ve hidrojenle sentezlenen metanolden aminlerin giderilmesi verilebilir. (Kirk ve Othmer, 1979)

4. 8. 4. Ayırma ve Derişiklendirme

Yüksek miktarlarda kirlilik ve eser miktarlarda madde içeren sulu veya organik karışımlarda, seçimli ayırma veya eser miktardaki türü derişiklendirmek için iyon deriştirici reçineler kullanılmaktadır. (Kirk ve Othmer, 1979)

Kuvvetli bazik anyon deriştirici kullanarak sülfat asitli sıyırma çözeltilerinden uranyumun geri kazanılması, nikel yıkama sularından da nikelin geri kazanılması başarılıdır. Değerli metallerin geri kazanılması prosesinde metallerle kompleks halinde bulunan(siyanür ve klorürler) çözeltilerin kullanımı çok fazla işlem gerektirir ve anyon deriştirici reçinede metal komplekslerinin geri kazanılması durumu söz konusu olur.

Yine 0,1 ppm Au (III) iyonu içeren bir suyun litrelerce hacmi uygun bir anyonik reçine kolonundan geçirilerek konsantre edilip daha sonra nispeten derişik HCl çözeltisiyle elue edilir ve ufak bir hacimde toplanır.

5. Nikel, Bakır, Krom Metallerinin Kompleksometrik Analiz Yöntemleri

5.1. Nikel Analizi

Yaklaşık 0, 1 M dolayında Ni (II) içeren bir çözeltiden alınan 25,0 mL örnek 250 mL' lik bir erlene aktararak 100 mL'ye seyreltilir. Çözeltiye 50 mg müreksit indikatör karışımı (veya 5-6 damla indikatör çözeltisi) ile 10 mL 1 M NH₄Cl çözeltisi ve çözeltinin rengi sarı oluncaya kadar (pH $\cong$ 7) damla damla amonyak çözeltisi katılır. Daha sonra standart 0, 1 M EDTA çözeltisi ile titre edilir. Son noktasına yaklaşıldığında 10 mL derişik amonyak çözeltisi katılarak katılarak renk sarıdan mavimsi menekşeye dönüşünceye kadar

titrasyon sürdürülür. Nikelin EDTA ile verdiği kompleks oldukça yavaş olduğundan EDTA çözeltisi damla damla katılmalıdır. 1 mL 0,1 M EDTA = 0,005871 g Ni (Dölen, 1988)

5. 2. Bakır Analizi

25, 0 mL örnek çözeltisi 250 mL'lik bir erlene aktarılır ve damıtık su ile 50 mL'ye seyreltilir. Seyreltik amonyak çözeltisi katılarak oluşan hidroksit çöktürülür. Amonyakın aşırısının katılmasından kaçınılmalıdır. Eğer bu işlem sırasında pH= 8'in üzerine çıkmış ise amonyum klorür katılarak düşürülür. Ardından 1-2 damla indikatör çözeltisi(mürekşid) katılıp renk sarı- turuncudan parlak menekşe oluncaya kadar standart 0,1 M EDTA çözeltisiyle titre edilir.

1 mL 0,1 M EDTA = 0,006354 g Cu (Dölen, 1988)

5. 3. Krom Analizi

Krom iyonları içeren çözeltiden alınan 10 mL lik kısım (krom konsantrasyonu 0,01 M' dan fazla olmamak koşuluyla) içinde magnetik karıştırıcı bulunan 600' mL lik erlene aktarılır ve 0,01 M standart EDTA çözeltisinin 20 mL'si eklenerek, 1 M HNO₃ ile pH 1-2'ye ayarlanır. Krom (III) ile EDTA' nın reaksiyonu yavaş olduğundan karışım 15 dk ısıtılır. Soğutulduktan sonra deiyonize su ile 400 mL' ye seyreltilir ve hekzamin ile pH= 6'ya ayarlanır. 0,5 g Ksilenoranj'ın 100 mL suda çözülmesiyle elde edilen indikatör çözeltisinden bir kaç damla eklenir ve EDTA nın aşırısı 0,01 M'lık standart Pb(NO₃)₂ çözeltisi ile kırmızı - menekşe renge kadar titre edilir. (Bassett vd., 1978)

1 mL 0,1 M EDTA = 0,020719 g Pb

6. MATERYAL ve YÖNTEMLER

6. 1. Denemelerde Kullanılan Cihazlar

Varian 220 AAFS Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi,
Metrohm E512 pH metre ve cam elektrod,
0.95 cm ve 0.8 cm çapında 25 mL'lik büret,
Mekanik çalkalayıcı.

6. 2. Kimyasal Maddeler

Dowex 50W-X8(H) Kuvvetli asidik katyon değiştirici reçine

Reçineler, firma adının yanında iyon değiştiricinin cinsini belirleyen sembol ve yazılarla tamamlanır. (Korkisch, 1989) Çalışmamızda kullandığımız reçinenin adı üzerinde bu sembol ve sayıları aşağıdaki gibi açıklayabiliriz.

Dowex 50W-X8 (H)

Dowex: Firma adı.

50 : Bu sayı Dowex reçinenin kuvvetli asidik katyon değiştirici olduğunu gösterir.(Firmaya göre değişen bir sayıdır.)

W : Genel bir sembol olup reçinenin beyaz veya hafif sarı renkli olduğunu belirtir.

X : Genel bir sembol olup yanındaki sayı ile birlikte kopolimerdeki DVB yüzde ağırlığını verir. (Bu reçinede % 8 DVB olduğu görülmektedir.)

(H) : Fonksiyonel grubun H^+ formunda olduğunu gösterir. İyon değiştirici reçineler, reçine matriksine(iskeletine) bağlı iyonojenik(iyon değiştirebilen) grupların yapısına göre yukarıda tabloda görüldüğü şekilde sınıflandırılabilir.

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (105882 - Merck)

$CrCl_3 \cdot 6H_2O$ (102487 - Merck)

$CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (102733 - Merck)

$NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (106717 - Merck)

$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (106727 - Merck)

$Pb(NO_3)_2$ (107397 - Merck)

NH_3 (0, 1 M) (105422 - Merck)

HCl (1, 6 M) (100317 - Merck)

H_2SO_4 (1 M)	(100713 - Merck)
HNO_3 (1 M)	(100456 - Merck)
$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (0, 1 M)	(10115 - Merck)
HCOOCH_3 (1 M)	(100056 - Merck)
EDTA (0, 1 M)	(814696 - Merck)
Mürekşid	(106161 - Merck)
Erio-T	(103170 - Merck)
Hekzametilentetramin	(818712 - Merck)

6. 3. Hazırlanan Çözeltiler

6. 3. 1. (a) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0, 4 M) çözeltisi; 68, 2 Cu(II) tuzu bir miktar saf suda çözülerek 1L'ye tamamlanarak hazırlandı. Bu stok çözeltiden, gerekli seyreltmeler yapılarak 6. 4. 4. denemesinde kullanılan 0,2, 0,1, 0,06, 0,05, 0,04 M Cu(II) tuzu çözeltileri hazırlandı.

6. 3. 1. (b) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0, 08 M) çözeltisi; kapasite kaybının incelendiği deneme(6. 4. 3.) için, 13.42 g Cu(II) tuzu bir miktar saf suda çözülerek 1 L' ye tamamlandı. Böylece 5000 ppm (mg/L) lik Cu(II) içeren stok çözelti hazırlandı.

6. 3. 2. (a) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0, 4 M) çözeltisi; 47.54 g Ni(II) tuzu bir miktar saf suda çözülerek 500 mL' ye tamamlanarak hazırlandı. Bu stok çözeltiden, gerekli seyreltmeler yapılarak 6. 4. 4. denemesinde kullanılan 0,2, 0,1, 0,06, 0,05, 0,04 M Ni (II) tuzu çözeltileri hazırlandı.

6. 3. 2. (b) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0, 08 M) çözeltisi; kapasite kaybının incelendiği deneme 6. 4. 3. için 20,24 g Ni(II) tuzu bir miktar saf suda çözülerek 1 L' ye tamamlandı. Böylece 5000 ppm(mg/L) 'lik Ni(II) içeren stok çözelti hazırlandı.

6. 3. 3. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0, 2 M) çözeltisi; 53.29 g Cr(III) tuzu bir miktar saf suda çözülerek 1 L' ye tamamlandı.

6. 3. 4. $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0,1 M) çözeltisi; 24.648 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tuzu bir miktar saf suda çözülerek 500 mL'ye tamamlandı.

6. 3. 5. Rejenerasyonda Kullanılan Çözeltiler

% 5'lik HCl çözeltisi; % 37'lik HCl'in 125 mL'sine 800 mL su ilave edilerek hazırlandı.

% 5'lik H₂SO₄ çözeltisi; % 96'lık H₂SO₄'ün 50 mL'sine 910 mL saf su ilave edilerek hazırlandı.

3 M H₂SO₄ çözeltisi; % 96'lık H₂SO₄'ün 163 mL'si 1 L'ye tamamlanarak hazırlandı.

% 10'luk NaCl çözeltisi; 100 g NaCl tuzu bir miktar saf suda çözülerek 1 L'ye tamamlandı

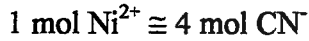
6. 4. Deneyisel Kısım

6. 4. 1. Siyanürlü Banyoların Yıkama Sularında Siyanür Tayini ve Giderilmesi

Siyanürlü banyo atık suyu örneğinde aşağıdaki prosedüre göre analiz ve hesaplamalar yapıldıktan sonra hipokloritle giderme işlemi yapılmıştır.

Siyanür ve bir nikel tuzundan (standart NiSO_4) çözeltisinin belirli hacmi) tetrasiyanonikelat $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ kompleksi oluşturulur ve nikel- (II)- fazlası 0, 1 M EDTA çözeltisi, ile tayin edilerek siyanür miktarı bulunur. Yöntemin esası, $\text{Ni}(\text{II})$ ' in siyanür kompleksinin, EDTA kompleksinden daha kararlı olmasına dayalıdır.

İşlem için 90 mg' dan fazla siyanür içermeyen alkali metal siyanür çözeltisine; 10 mL 0, 1 M nikel sülfat çözeltisi ile 3 ml kadar amonyak çözeltisi katılıp, saf su ile seyreltilir. Çözelti, müreksid indikatörlüğünde; 0,1 M EDTA çözeltisi ile ekivalens noktada renk sarıdan menekşeye dönünceye kadar geri titre edilir. Siyanür içeriği, başlangıçta katılan nikel sülfat miktarı ile tüketilen 0, 1 M EDTA çözeltisi farkından hesaplanır (1 mL 0, 1 M $\text{NiSO}_4 = 10, 407 \text{ mg CN}^-$). (Apak,1993)



Bu teorik hesaplama sonucu atık banyo suyundan alınan örneğin analizi şu şekilde yapılmıştır.

Atık su örneğinden alınan 25 mL için:

Siyanürlü sudaki metal iyonları için tüketilen EDTA: 0, 4 mL

Nikel çözeltisi için tüketilen EDTA: 5, 5 mL

Siyanürlü banyo suyu + nikel sülfat çözeltisi için tüketilen EDTA: 5, 5 mL

Siyanürlü kabul edilen banyo suyu örneğinde siyanür olmasa idi, nikel katıldıktan sonraki EDTA: 5, 5 + 0, 4 = 5, 9 mL olmalıydı, oysa tüketilen 5, 5 mL olup 5, 9- 5, 5 = 0, 4 mL CN^- tarafından bağlanan nikel karşılığıdır.

$$T_{\text{CN}^-} = 0, 4. 0, 1. 26. 4 = 4, 16 \text{ mg} / 25 \text{ mL} \text{ (CN}^- \text{ ' ün eşdeğer tartısı } 26 \text{ g/ed)}$$

Buna göre; atık su örneğinin siyanür içeriği 166, 4 mg/ L dir.

Siyanürlü atık sulardan bu şekilde giderme işlemi yapıldıktan sonra asidik hale getirip, iyon değiştirici reçineden geçirilerek metallerin giderilmesi ve yeniden kazanılması

amaçlandığından kaplama atöyelerinden alınan örneklerde metal iyonlarının konsantrasyonları tespit edilmiştir. Bkz. Yıkama suyu analizi Çizelge 6. 4. 6.

6. 4. 2. Denemelerde Kullanılan Dowex 50W-X8(H) Reçinesinin Kapasitesinin Bulunması

Bu amaçla mezürde ölçülen 20 mL reçine kolona yüklendi. 24,648 g $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ tuzu 500 mL saf suda çözülerek 0.2 M konsantrasyonda stok çözelti hazırlandı. Buradan alınan 103 mL'lik çözelti kısım kısım (2.6 mL/dk hızla) reçineden geçirildi, her defasında tutulmayan miktar tespit edildi. Bunun sonucunda reçinede tutulan miktarın 0.498 g yani 2.05 medg/mL olduğu titrimetrik yöntemle belirlendi.

Yöntem; Yaklaşık 0,1 M dolayında $Mg(II)$ iyonu içeren çözeltinin 25 mL'si 100mL'ye seyreltildikten sonra pH 10 tamponundan (NH_3/NH_4Cl) yaklaşık 2 mL ilave edilir ve Erio-T indikatörlüğünde renk kırmızıdan maviye dönünceye kadar titre edilir. (Dölen, 1988)

(1 mL 0.1 M EDTA $\equiv$ 2.431 mg Mg)

Bu prosedüre bağlı kalınarak yapılan titrimetrik analizde, kolonda tutulan ve tutulmayan magnezyum miktarları toplanarak yüklenen magnezyum miktarıyla karşılaştırıldı, analizin doğruluğu tespit edildi.

6. 4. 3. İyon Değiştirici Reçinenin Kullanımı Sırasında Kapasite Kaybının İncelenmesi

Çizelge 6. 4. 6.' da verilen çeşitli kaplama atöyelerinden alınan örneklerin analizi sonucu, nikel ve bakır iyonlarının ortalama konsantrasyonları 1000 ppm olarak bulunmuştur. Bu bulgulardan yola çıkarak sanayide karşılaşılan atık su konsantrasyonlarına uyulması için 1000 ppm'lik metal konsantrasyonlarındaki çözeltilerle çalışılmıştır.

8,3 mL iyon değiştirici reçine kolona yüklendi. 1000 ppm'lik nikel çözeltisinden 500 mL alınarak 2,6 mL/dk hızla kolondan geçirildi. Reçinenin yüklenen miktarının toplam kapasitesi 17 medg olup 500 mL çözelti içerisindeki nikel iyonları reçineyi doyuracak miktardadır.

500 mL çözelti geçirildikten sonra 100 mL % 5'lik HCl kullanarak rejenere edildi. Reçine saf su ile yıkandıktan sonra yeniden 500 mL çözelti aynı reçine üzerinden geçirilip tekrar rejenerasyon yapıldı. Aynı işlem ardarda 6 defa tekrarlandı, her defasında kolonda tutulan ve tutulmadan geçen nikel miktarı ile yüklenen nikel miktarı, AAS ile ve titrimetrik olarak bulunan değerleri kullanarak karşılaştırıldı ve sonuçların doğruluğu tespit edildi. Tutulan

nikel miktarı, yüklenen nikel miktarına bölündü ve 100 ile çarpılarak tutulma yüzdesi, her geçiş için, hesaplandı. Geçiş sırası ile tespit edilen tutulma yüzdeleri arasında grafik çizildi (Şekil 7. 1a).

Nikel iyonları için yapılan bu deneme bütün şartlar aynı olacak şekilde (eşit miktar reçine, eşit akış hızı) aynı konsantrasyondaki Cu(II) iyonları için de tekrarlandı ve bulunan sonuçlarla grafik çizildi (Şekil 7. 1b.).

6. 4. 4. İyon Tutulmasının Çözelti Konsantrasyonu ile İlişkisi

10 mL reçine kolona yüklendi. Bu reçinenin değiştirebileceği toplam katyon miktarı 20,5 medg (reçine kapasitesi 2.05 medg/mL) olduğundan reçineyi doyuracak miktarda nikel içeren çözelti hazırlandı. Bu amaçla, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzu kullanılarak 0.2, 0.1, 0.06, 0.05, 0.04 M nikel çözeltileri hazırlandı. Bu çözeltilerden sırasıyla 51.3, 102.5, 170.8, 205 ve 256 mL'lik hacimler şeklinde kolondan geçirildi. Böylece her konsantrasyondaki çözeltide kolondan geçirilen nikel miktarı toplam 2.05 medg/mL (10.25 mmol) oldu.

Kolonda tutulmadan geçen ve kolonda tutulan nikel miktarı ile yüklenen nikel miktarı, AAS ile ve titrimetrik olarak bulunan değerlerle karşılaştırıldı, analizin doğruluğu belirlendi. Konsantrasyonlarla tutulma yüzdesi arasında çizilen grafik Şekil 7. 2a 'da görülmektedir.

Nikel iyonu için yapılan bu deneme yine bütün şartlar aynı olacak şekilde Cu(II) iyonları için tekrarlandı ve sonuçlar konsantrasyon ile tutulma yüzdesi arasında çizilen grafikte değerlendirildi (Şekil 7. 2b)

6. 4. 5. İyon Tutulmasının pH İle İlişkisi

İyon değiştirme kapasitesi 2.05 medg/mL olan reçinenin 10 mL'si kolona yüklendi. 0.2 M Ni(II) çözeltisi beş ayrı pH'da (1, 2, 3, 4, 5) ve son hacim 51.3 mL olacak şekilde hazırlanarak kolondan geçirildi. Kolonda tutulan ve tutulmadan geçen nikel miktarlarının toplamı ile yüklenen nikel miktarı, titrimetrik olarak ve AAS ile belirlenen sonuçlarda yararlanarak karşılaştırıldı, analizin doğruluğu belirlendi ve sonuçlar tutulma yüzdesiyle pH arasında grafik çizilerek değerlendirildi (Şekil 7. 3a).

Nikel iyonu için yapılan bu deneme, bütün şartlar aynı olacak şekilde, Cu(II) iyonları için tekrarlandı ve sonuçlar tutulma yüzdesi ile pH arasında grafik çizilerek değerlendirildi (Şekil 7.3b).

6. 4. 6. Krom (VI) Tutulması

Yapılan çeşitli denemelerde Krom (III) ün nikel ve bakırdan çok farklı davranış gösterdiği tespit edilmiş, bu nedenle bakır ve nikelden ayrı olarak incelenmesi uygun bulunmuştur. Krom kaplama banyolarında kromik asit çözeltisi kullanıldığından, yıkama sularında bulunan krom da çoğunlukla altı değerlikli olacaktır. Ancak çeşitli katkı maddelerinin varlığında bir miktar krom, üç değerli hale indirgendiğinden atölyelerden alınan suda bir miktar krom (III) de bulunmuştur. Çeşitli kaplama firmalarının banyo atık sularında yapılan analizler bu tespitleri doğrulamaktadır. (Bkz. Yıkama suyu analizi Çizelge 6.4.6)

Çizelge 6.4.6. Kaplama banyolarından alınan yıkama sularının metal analiz sonuçları (ppm)

Firma Adı Banyo Cinsi	Mikron Metal	Akgün Kaplama
Asitli Bakır	1100	950
Siyanürlü Bakır	1390	700
Nikel	850	1200
Krom (III)	360	315
Krom (VI)	840	920

Krom (VI) yı tutmak için Dowex 1-X8 (Cl) anyon değiştirici ile çalışılmış ancak Cr(VI) nın tutulmasından sonra eluasyonda çok büyük güçlüklerle karşılaşmış ve tam olarak gerçekleştirilememiştir. Tam olmasa bile büyük oranda eluasyonu gerçekleştirmek amacıyla olan çok sayıda araştırma literatürde yer almaktadır.

Örneğin; bazik reçine üzerinde adsorblanan Cr (VI)' nın eluasyonu için kuvvetli indirgeme yeteneğine sahip indirgenlerden yararlanılmıştır. Krom (VI)' nın bu şekilde indirgen eluasyonu için 1 M HCl- % 9 askorbik asit çözeltisi (Brunfelt vd., 1967), 1 M H₂SO₄-hidroksil amin (Shigetomi vd., 1976), 1 M HCl-Fe (II) amonyum sülfat (Pankow vd, 1974), % 10 luk NH₂OH. HCl (Papadopoulou vd., 1976), O, 1 M HCl- % 5 lik Na₂SO₃ çözeltisi (Pakholkov ve Panikarovskikh, 1967) ve 0, 1 M H₂SO₄ - 0, 01 M Na₂SO₃ (Yamashige vd., 1975) çözeltileri kullanılmıştır.

İndirgeme yapılmaksızın eluasyonu içinse 2 M KNO_3 (Marino ve Ingle, 1981), 1 M NaCl (Pankow vd., 1975), 2 M KSCN (Stella vd. 1976) ve 0, 4 M NaClO_4 (Fritz vd., 1972) kullanılmıştır. Bunlardan başka krom (VI)'nın eluasyonu amacıyla % 8-10 luk Na_2CO_3 çözeltisi ve bunun yanısıra daha etkili olarak Na_2CO_3 ve NaHCO_3 karışımlarını içeren çözeltilerde kullanılmıştır. (Mulokozi, 1972, 1973)

Bu yöntemlerin endüstride uygulanmasının hem pratik hem de ekonomik açıdan güç olduğu düşünülerek ve krom (VI) yanında bulunan krom (III) ü tumak için yeniden katyon değiştirici reçine kullanılması gerekeceğinden krom (VI) nın öncelikle krom (III)'e indirgenmesi ve katyon değiştirici reçine kolonunda tutulması uygun bulunmuştur.

Krom (III) ile yapılan çalışmada; reçineye yüklenen kromun reçinedeki adsorpsiyon eğiliminin çok yüksek oluşu nedeniyle, kromla doyan reçine 3 M ve 1,5 M H_2SO_4 çözeltilerinin değişik hacimleriyle rejenere edildi. Asit ile muamele işleminden sonra reçineler her defasında nötralleşene kadar distile su ile yıkandı. Reçinede tutulmuş olan kromun hemen hemen tamamının geri kazanıldığı, reçine kolonuna yüklenen miktarın ve toplanan eluatın, titrimetrik yoldan ve AAS ile analizleri yapılarak bulunan değerlerin karşılaştırılmasıyla belirlendi. Asitle rejenerasyon işleminden sonra NaCl çözeltisiyle de rejenerasyonlar yapıldı.

6. 4. 7. Krom (III) Tutulması

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan 0. 115 M konsantasyonunda hazırlanmış Krom (III) çözeltisinin 50 ml si Dowex 50 W-X8 reçine (10 ml) kolonundan geçirildi. Tutulmadan geçen krom analiz edildiğinde ancak % 15 inin tutulduğu saptandı. Kolondan çıkan çözeltinin pH sı ölçüldüğünde çıkan çözeltinin pH' ın 1 in altında olduğu gözlemlendi. Oysaki yüklenen çözeltinin pH sı 3. 4 idi. Ayrıca kolonun yalnızca üstten yaklaşık 2 cm lik kısmında krom tutulduğu renk değişiminden de gözlemlenebildi.

6. 4. 8. Krom Tutulması Sırasında pH Değişimi

Kromun az tutulmasının, krom tutulması sırasında reçine tarafından çözeltiye verilen hidrojen iyonlarının pH ı düşürmesinden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Bu durumu araştırmak ve pH değişimini saptamak amacıyla pH ı 3, 7 olan 0.115 M krom (III) iyonu içeren çözelti, reçinenin 5 ml si ile cam kapaklı erleninde, mekanik karıştırıcıda çalkalandı.

Çalkalama işlemi ile birlikte başlangıçtaki ve her dakikada değişen pH ölçüldü. pH'ın değişmeyerek sabit kaldığı değerde artık iyon değişiminin gerçekleşmediği varsayılarak NaOH çözeltisi ilave edildi. NaOH ilavesi ile yükselen pH'ın devam eden çalkalama işlemleri ile düşerek, sonunda bir önceki deneme ile aynı değerde sabit kaldığı tespit edildi. Bu işlem ard arda 6 defa tekrarlandı. Son denemede ise değişiminin çok az olduğu görülerek reçinenin doyduğu artık daha fazla iyon değiştiremeyeceği saptandı (Çizelge 6.4.8)

Çizelge 6.4.8. Krom tutulması ile pH değişimi

t(dk)	pH	t(dk)	pH	t(dk)	pH	t(dk)	pH	t(dk)	pH	t(dk)	pH
0	3.7	7	3.9*	13	3.9*	20	3.5*	26	3.5*	31	3.6*
1	2.3	8	2.3	14	2.3	21	2.3	27	2.3	32	2.4
2	2.1	9	2.1	15	2.1	22	2.1	28	2.1	33	2.4
3	2.0	10	1.9	16	2.0	23	2.0	29	2.0	34	2.3
4	1.9	11	1.9	17	1.9	24	1.9	30	2.0	35	2.3
5	1.9	12	1.9	18	1.9	25	1.9			36	2.3
6	1.9			19	1.9						

*0.1 M NaOH ilavesi ile ayarlanan pH değerleri.

6. 4. 9. Sodyum Formundaki Reçineyle Krom Tutulması

Reçine tarafından çözeltiye hidrojen iyonu verilmesi ve işlem sırasında pH değişiminin önüne geçmek için Dowex 50 W-X8 reçinesinden hazırlanan kolondan % 5 lik NaCl çözeltisi geçirilerek reçine sodyum formuna dönüştürüldü. Kolon saf su ile yıkandıktan sonra pH= 3, 4 de kolondan geçirildi ve % 60 oranında bir tutulma gerçekleşti. Daha sonra sodyum hidroksit ilavesiyle pH'ı 4'e getirilmiş çözelti ile çalışıldığında tutulma oranının % 80'e ulaştığı gözlemlendi.

6. 5. Taze Hazırlanmış Krom Çözeltisinin pH'ındaki Değişim

Yukarıdaki denemede kullanılmış pH'sı 3,4 olan çözeltinin hazırlanmasından bir gün sonra yavaş hidroliz sonucu pH'sının kendiliğinden 2,7'ye düştüğü görüldü. Bu bekletilmiş çözelti hidrojen ve sodyum formundaki reçinelerin 5 ml si ile cam kapaklı erlenlerde 20 dk çalkalandı (Kesikli Temas (Batch)Testi). Sırasıyla % 66.7 ve % 78.6 lık tutulma oranları tespit edildi. Böylece tutulma oranının yalnızca pH ya bağlı olmayıp daha çok çözeltideki krom (III) iyonunun türüne bağlı olduğu düşünüldü ve bu doğrultuda taze hazırlanmış ve NaOH katılarak pH sı yükseltilmiş ve bekledikten sonra yine NaOH ile pH sı yükseltilmiş krom çözeltisi ile sodyum ve hidrojen formundaki reçinelerle çalışmalar yapıldı. Aynı deneme asetik asit/asetat tamponuyla da tekrarlandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 7.4'de verilmiştir.

Ayrıca, denge pH'ı 3,4 olan çözelti ile sodyum ve hidrojen formundaki reçinelerle yüklenmiş kolonda çalışma yapıldığında bulunan değerler de Çizelge 7.4'de görülmektedir.

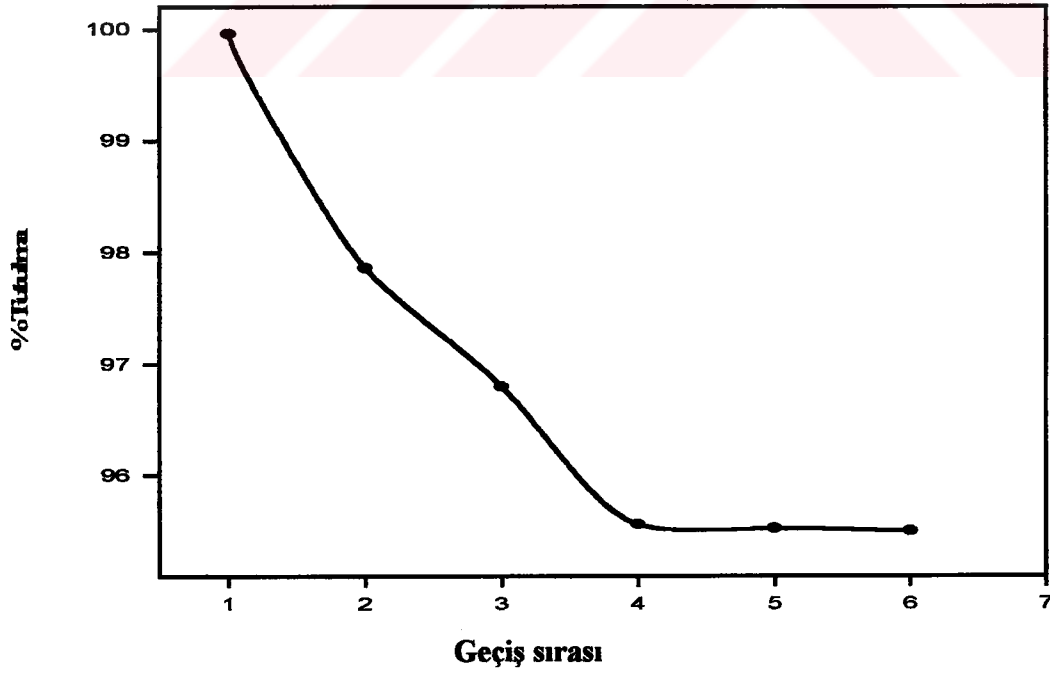
7. BULGULAR

7.1. İyon Değiştirici Reçinenin Kullanımı Sırasında Kapasite Kaybının İncelenmesi

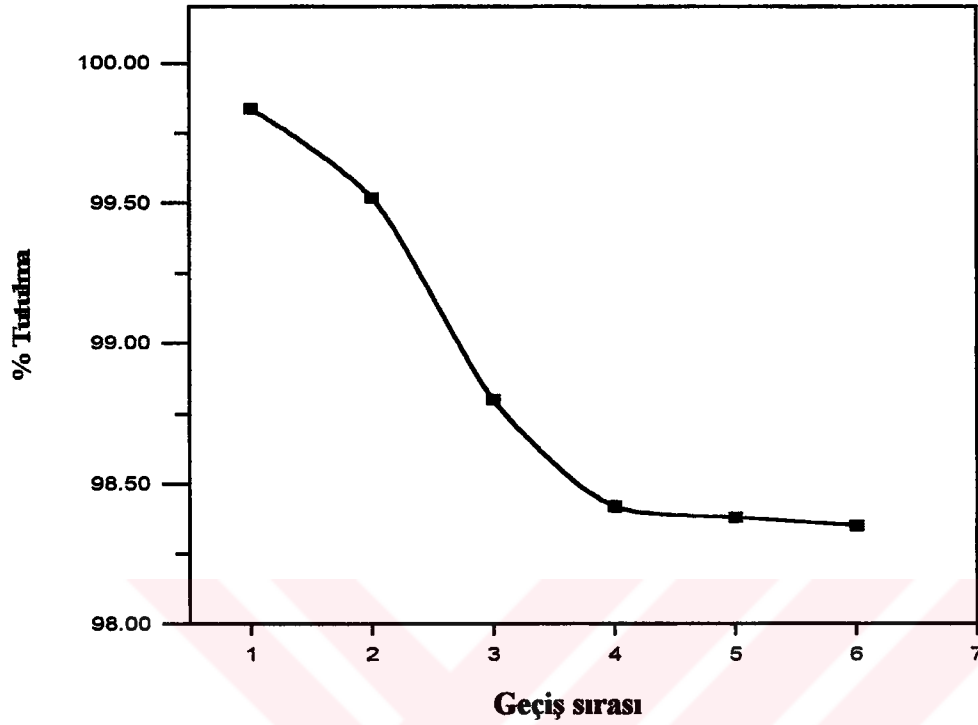
İyon değiştirici reçinenin tekrar kullanımı sırasında, kapasitesinde bir kayıp olup olmadığını araştırmak amacıyla yapılan denemelerde (Deney 6.4.3.) normal olarak rejenerasyonda kullanılan % 5'lik HCl ile rejenerasyon yapıldığında ilk dört kullanımda hem bakır hem de nikel için rejenerasyon kapasitesinin bir miktar, lineer şekilde azaldığı ve bundan sonraki beşinci ve altıncı kullanımlarda kapasite kaybının hemen hemen ortadan kalktığı Çizelge 7.1 ile Şekil 7.1a ve Şekil 7.1b'de görülmektedir.

Çizelge 7.1 . Ni (II) ve Cu (II) iyonları için Dowex W-50X8 reçinesinde kapasite değişimi

Geçiş sırası	% Tutulma	
	Ni (II)	Cu (II)
1	99.96	99.84
2	97.86	99.52
3	96.80	98.80
4	95.56	98.42
5	95.52	98.38
6	95.50	98.35



Şekil 7.1a. Ni (II) iyonları için Dowex W-50X8 reçinesinde kapasite değişimi



Şekil 7.1 b. Cu (II) iyonları için Dowex W-50X8 reçinesinde kapasite değişimi

Ancak bu kapasite kaybının çok büyük olmadığı tutulma yüzdesinin nikel için % 95 50, bakır için % 98. 35 değerine kadar düştüğü tespit edilmiştir. Her ne kadar daha derişik konsantrasyonda (2 M) HCl ile rejenerasyon yapıldığında ilk kullanım kapasitesine eriştiği tespit edilmişse de (Deney 5. 4. 3.) kapasite kaybı çok büyük olmadığından çok derişik asitle rejenerasyon yapılması uygun bulunmamıştır. Çünkü bu sistem orta ve küçük ölçekteki kaplama atölyelerine önerilecektir ve ekonomik olması da önem taşımaktadır. Ayrıca bir miktar metalin iyon değıştirici üzerinde kalmasının, kolon sürekli aynı amaçla kullanılacağından, herhangi bir sakıncası olmayacaktır

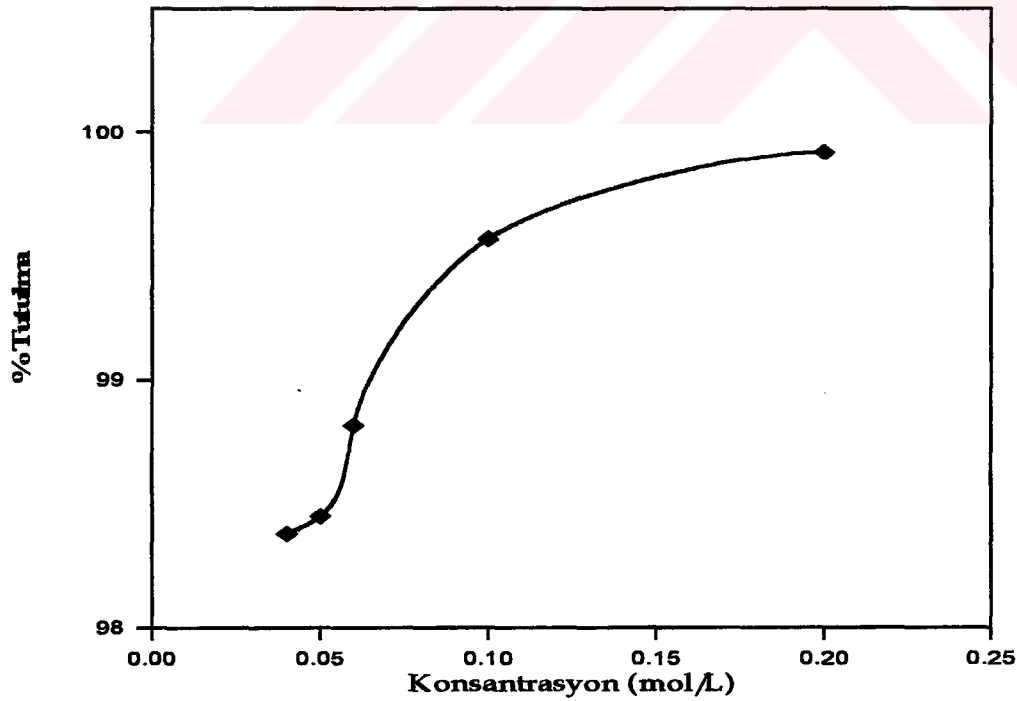
7. 2. Bakır ve Nikel Tutulmasının Konsantrasyonla İlişkisi

Bu amaçla yapılan denemelerde (Deney 6.4.4.) bakırın tutulma oranının artan konsantrasyonla hızla arttığı ancak 0.1 M'in üzerindeki konsantrasyon artışlarında tutulma oranındaki artışın yavaşladığı ve grafiğin lineer olmaktan çıktığı görülmüştür. Nikel için

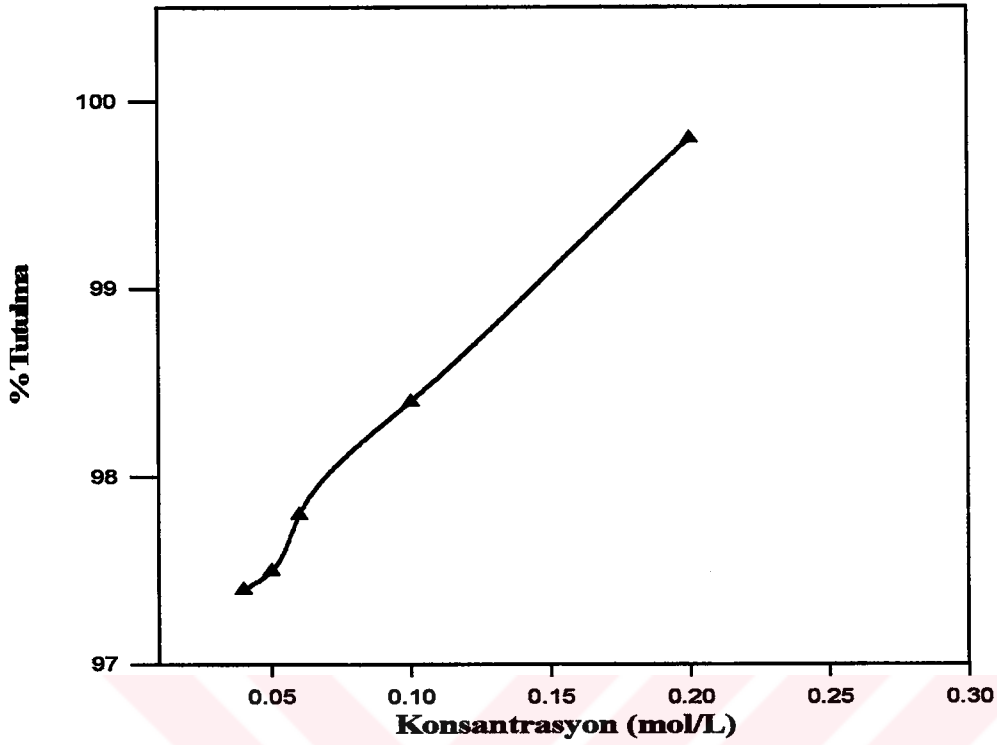
yapılan denemede ise, 0.2 M nikel çözeltisine kadar, bakıra göre daha az eğilimli olmakla birlikte tutulma yüzdesinde lineer bir artış görülmüştür . Gerçek yıkama sularındaki bakır ve nikel konsantrasyonları 0.015-0.020 M arasında değiştiğinden çok derişik çözeltilerle çalışma olanağı bulunmayacaktır. Bununla birlikte Çizelge 7.2’de verilen değerlerle çizilen grafikler (Şekil 7.2a, Şekil 7.2b) dikkate alınırsa bu konsantrasyonlarda tutulma kapasitesinin her iki metal için % 97’nin üstünde olduğu görülmektedir. Bu nedenle pratik uygulamada dahi bu yöntemle bakır ve nikel tutulmasının ekonomik olacağı açıktır

Çizelge 7.2. Ni (II) ve Cu(II) tutulmasının konsantrasyonla değişimi

Konsantrasyon (mol/L)	% Tutulma	
	Ni (II)	Cu (II)
0.04	97.40	98.38
0.05	97.50	98.45
0.06	97.80	98.82
0.1	98.40	99.57
0.2	99.80	99.92



Şekil 7.2a. Cu (II) tutulmasının konsantrasyonla değişimi



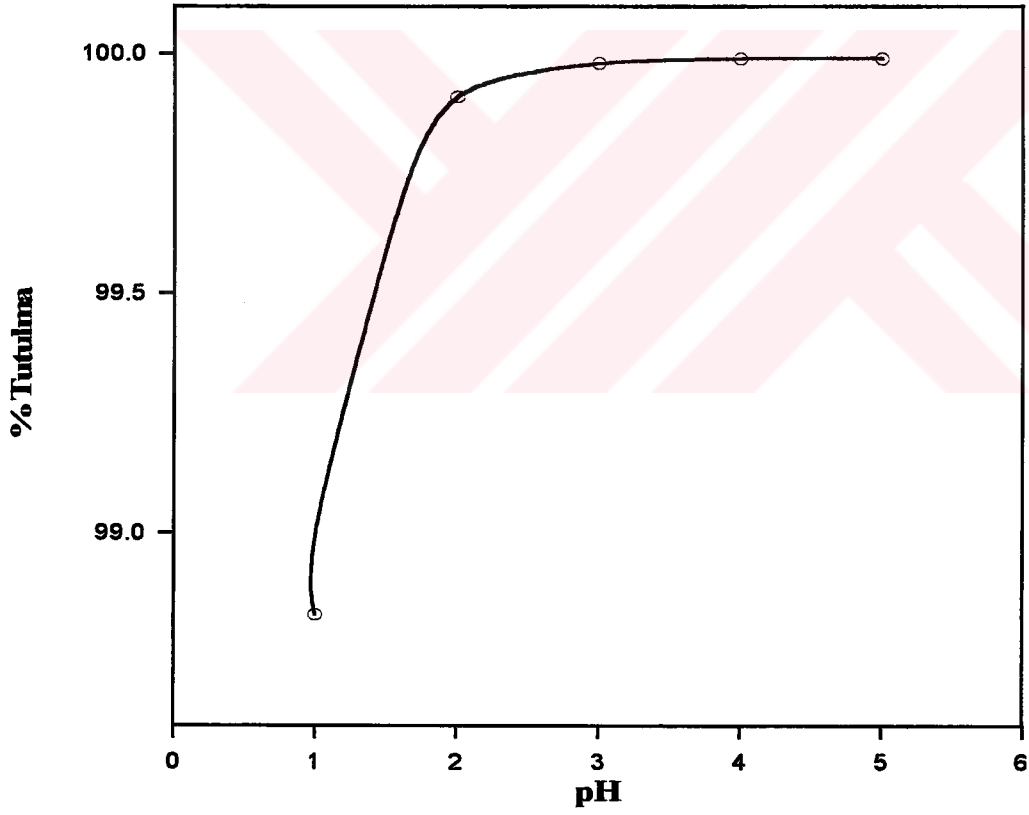
Şekil 7. 2b. Ni (II) tutulmasının konsantrasyonla değişimi

7.3. Nikel ve Bakır Tutulmasının pH ile İlişkisi

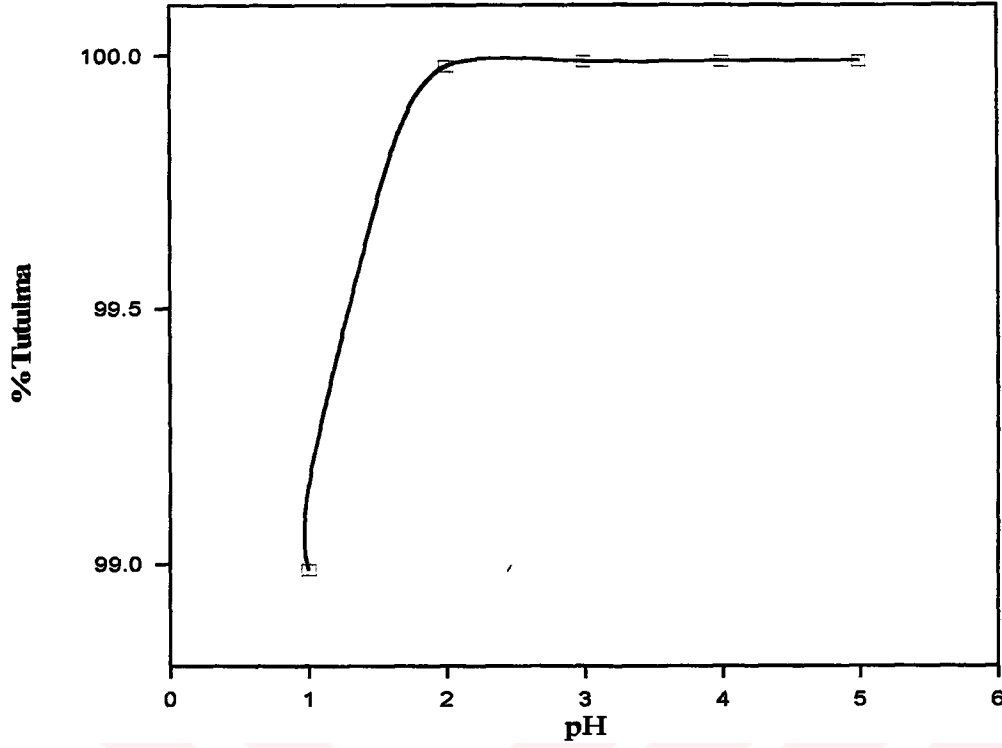
Kullanılan reçine ile pH 0-14 arasında çalışma olanağı bulunmakla birlikte pH değişiminin metal iyonlarının tutulabilirliği üzerinde ne tür bir etki göstereceği Deney 6.4.5 'de incelenmiştir Çizelge 7.3 'de görülen değerler ile Şekil 7.3a ve Şekil 7.3b göz önüne alındığında pH 2'den itibaren pH 5'e kadar tutulma oranında herhangi bir değişiklik olmadığı görülecektir. Yıkama sularının asidik olması ve yapay pH artırılmasının bakır ve nikelin hidrolizine neden olacağı düşüncesiyle daha yüksek pH'larda deneme yapılmamıştır. Grafiklerden görüldüğü gibi her iki metal iyonu için pH 1'de çalışıldığında daha az oranda tutulma saptanmıştır. (Divalent metal katyonlarının reçineye afinitesi H^+ iyonunkinden yüksektir). Ancak bu pH'ta dahi tutulma oranı yaklaşık % 99'a eriştiğinden yıkama suları az asidik olsa dahi çalışma engellenmeyecektir. Ayrıca bu deneme göstermiştir ki asitle rejenerasyon işleminden sonra kapsamlı bir yıkama yapılmaksızın kolon bir sonraki tutulma işleminde kullanılabilir. Nikel ve bakır iyonlarının pH= 1'de, yani 0,1 M konsantrasyondaki H^+ iyonları varlığında dahi ~ % 99 oranında tutulması bu iyonların iyonik yüklerinin fazla olmasından dolayı reçinenin bu iyonlara ilgisinin daha fazla olmasıyla izah edilebilir.

Çizelge 7.3. Ni (II) ve Cu (II) tutulmasının pH ile değişimi

pH	% Tutulma	
	Ni (II)	Cu (II)
1	98.83	98.99
2	99.91	99.98
3	99.98	99.99
4	99.99	99.99
5	99.99	99.99



Şekil 7.3a. Ni (II) tutulmasının pH ile değişimi

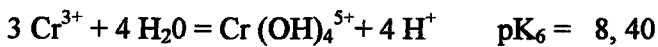
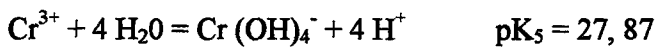
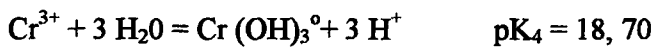
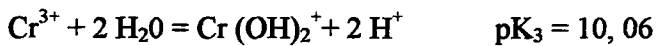
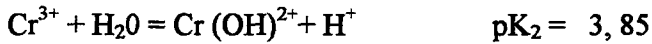
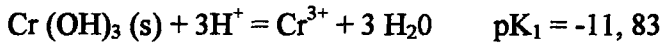


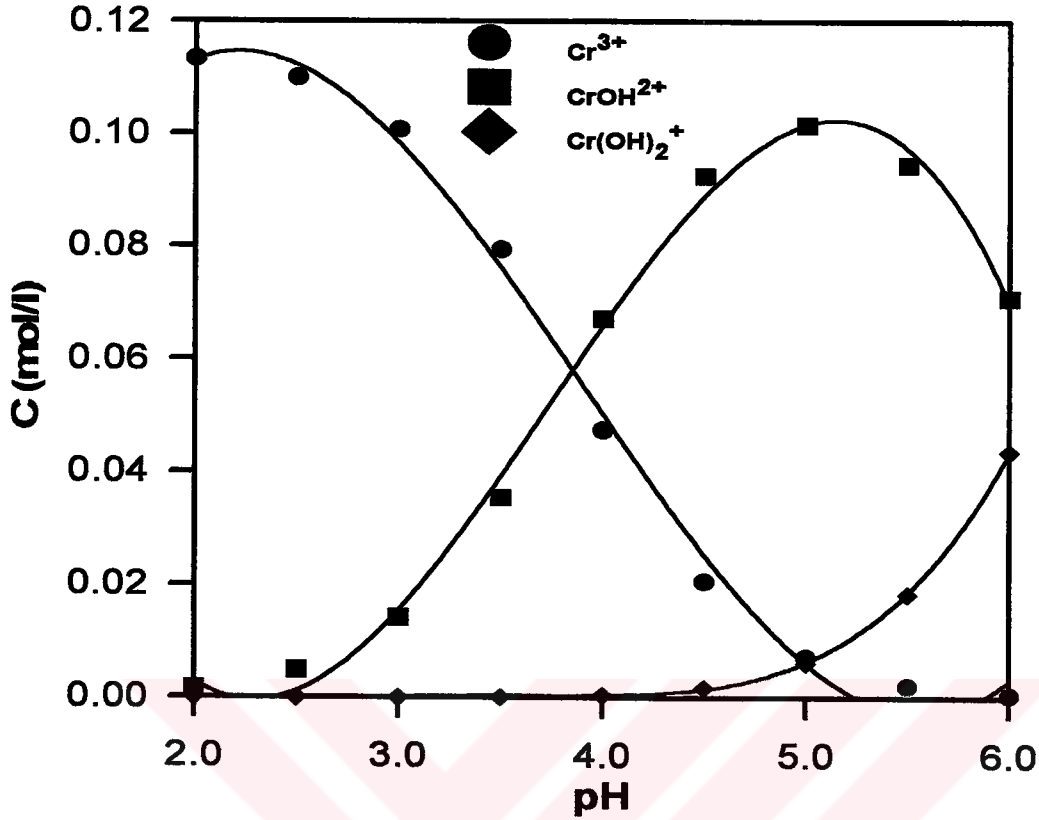
Şekil 7.3b Cu (II) tutulmasının pH ile değişimi

7.4. Krom Tutulması

Taze hazırlanmış krom çözeltisiyle hidrojen formundaki reçinede tutulmasının çok az olmasına karşın bekletilmiş çözeltinin reçinede daha fazla tutulma görülmesi, krom tutulmasının pH'dan daha çok çözelti içerisinde kromun hangi yapıda bulunduğuyla bağlantılıdır. Bunun üzerine literatür bazında pH'ya bağlı olarak çözeltide bulunabilecek krom türlerinin miktarı araştırılmış ve bulunan deneme sonuçları orjinal verilerle çizilen Şekil 7.4'deki grafiklerle birlikte değerlendirilmiştir.

Krom türlerinin hidroliz sabitleri aşağıda verilmiştir. (Latimer vd., 1952; Rai vd., 1987)





Şekil 7.4. Cr (III) iyonlarının pH' ya bağlı tür dağılımı
(Toplam krom konsantrasyonu 0,115 M)

Çizelge 7.4'de görüldüğü gibi bir süre kendi halinde beklemiş ve pH sı 2,7'ye düşmüş krom çözeltileri, krom cinsinden sodyum formunda % 66,7 ve hidrojen formunda % 78,6 oranında tutulmuştur. Bu pH da Şekil 7.4'de görüldüğü gibi çözeltideki kromun ancak % 8'i $Cr(OH)_2^+$ formunda iken, % 92 si Cr^{3+} formundadır, pH 3,4'te çözeltideki kromun % 30'u $Cr(OH)_2^+$, % 70'i de Cr^{3+} formundadır. Burada bir Brönsted asidi(Cr^{3+}) ve konjuge bazından ($Cr(OH)_2^+$) oluşan tampon sistem, krom (III) tutulmasıyla açığa çıkan protonların pH'yı fazlaca düşürmesini ve tutulma verimini azaltmasını engeller. Verim açısından en iyi sonuçlar $Cr^{3+}/CrOH^{2+}$ tampon sisteminin her iki bileşeninin birarada bulunduğu çözeltiler de gözlenmiştir. Çözelti pH'sı daha da arttırıldığında örneğin pH=4,8'de krom cinsinden tutulma oranında yeniden bir düşüş görülmüştür. Çünkü bu pH'da belirli oranda $Cr(OH)_2^+$ iyonu da oluşmaya başlamıştır. Ayrıca pH yükseltildikçe yerel $Cr(OH)_3$ çökmesinden ötürü adsorplanan krom (III)'un serbest kalmama olasılığı da vardır. Kesikli temas testi yapılan

denemeler kolonda tekrarlandığında tutulma oranlarının daha da yükseldiği gözlemlendi. Kolon denemelerinde pH, NaOH çözeltisi ve asetik asit/asetat tamponuyla ayarlandı. Çizelge 7. 4 de görüldüğü gibi tutulma oranlarının daha da yükseldiği gözlemlendi..

Çizelge 7.4. Cr(III) iyonunun tür dağılımında ve Dowex 50W-X8 reçinesinde tutulmasında pH etkisinin incelenmesi.

Çözelti denge pH'sı	Yüklenen madde mmol Cr ³⁺ /mL reçine	Reçinenin başlangıç formu	Tutulma oranı , %
Kesikli Temas Testi (Batch) Denemesi Sonuçları			
2.7	0.57	H ⁺ -R	78.7
2.7	0.57	Na ⁺ -R	66.7
3.4	0.57	H ⁺ -R	89.0
3.4	0.57	Na ⁺ -R	88.7
4.8	0.57	Na ⁺ -R	80.0
Kolon Denemesi Sonuçları			
2.7	0.57	H ⁺ -R	98.3
3.4	0.57	H ⁺ -R	99.4
3.4	0.57	Na ⁺ -R	99.5
3.5*	0.57	H ⁺ -R	97.5
4.0*	0.57	H ⁺ -R	99.0

(*) Asetik asit/asetat tamponu ile ulaşılan pH

Bunun, yani aynı pH değerindeki Kesikli Temas Testi (Batch) denemelerinde kromun tutulma yüzdesinin daha az oluşunun nedeni; karıştırma sırasında adsorblanmış (gevşek şekilde bağlanmış) kromun, yeniden çözeltiye geçmesi şeklinde açıklanabildiği gibi bir teorik platoya eşdeğer yükseklik kavramı kullanılarak da açıklanabilir. Kolon denemelerinde kolona doldurulmuş iyon değiştirici reçinede ilerleyen çözelti her defasında işgal edilmemiş reçine yüzeyi ile karşılaşmaktadır. Oysa, batch denemelerinde reçine ile çözeltinin temasa

getirilmesi bir transfer biriminde olmakta, bir iyon değiştirici kolonu ise reçinenin bir teorik platoya eşdeğer yksekliğine (HETP) gre birden fazla transfer birimi içermektedir. Bylece kolon denemelerinde iyon değiştirici reçine tarafından tutulan miktar daha fazla olmaktadır.

Kromla doymuş olan reçinenin rejenerasyonu için farklı konsantrasyon ve hacimlerdeki slfat asidi czltileri farklı akış hızlarında kolondan geçirildi. Krom (III)'n reçinede adsorpsiyon eğiliminin yksek oluşu nedeniyle nce 3 M H₂SO₄ czltisi ile rejenerasyon yapıldı; 2,6 mL/dk akış hızı ve 300 mL 3 M H₂SO₄ czltisi ile yapılan rejenerasyon neticesinde yklenen kromun yaklaşık tamamının geri alınabildiği saptandı. 1 mL/dk akış hızı ve 70 mL 3 M H₂SO₄ czltisi ile yapılan rejenerasyonda ise bu czltinin ilk 50 mL'si ile reçinedeki kromun % 99,63'nn, kalan 20 mL'si ile de % 99,8'inin geri alındığı, reçinede adsorplandığı dşnlen % 0,2'sinin de ilave bir 30 mL H₂SO₄ kullanımı ile geri alınabildiği tespit edildi. Bundan başka 0,7 mL/dk akış hızında ve 140 mL 1, 5 M H₂SO₄ czltisi ile yapılan rejenerasyonda bu czltinin ilk 100 mL'siyle % 99'unun, kalan 40 mL ile de % 99,6'sının geri alınabildiği ve reçinede kalan % 0,4'nn de 25 mL 3M H₂SO₄ czltisi ile tamamen geri alınabildiği belirlendi.

NaCl czltisi ile yapılan rejenerasyonda , % 10'luk ntral NaCl czltisi ve HCl ile pH'ı 3'e getirilen diğer bir % 10'luk NaCl czltisinin 300'er mL'lik hacimleri kullanıldı. Bu son iki rejenerasyonda da reçine tarafından tutulmuş olan krom trlerinin yaklaşık olarak tamamının geri alındığı belirlendi, analizler titrimetrik olarak ve AAS ile yapıldı.

Yapılan rejenerasyonların yeterince başarılı olması için, kromla doyan reçinenin bekletilmeksizin derhal rejenere edilmesi gerektiği, aksi takdirde kromun zellikle Cr (III)-hirokso kompleksleri ve muhtemelen mevzi ckmelerle Cr(OH)₃ jeli halinde reçinede daha fazla adsorplandığı ve geri alınmasının gcleştiği grld.

8. SONUÇLAR

Metal kaplama sanayii atık suları çevre sağlığı için ciddi tehdit yaratacak düzeyde siyanür, asit, baz ve metal tuzları içermektedir. Bu atıkların arıtılmasını ve geri kazanılmasını sağlayacak bir sistem olarak uygulanması basit, pratik, ufak atölye düzeyindeki tesislerde fazla yer kaplamayacak, ekonomik olan iyon değiştiriciler düşünülmüştür.

Bu amaç doğrultusunda, banyo atık sularındaki siyanürün bulunduğu pH'ta hipokloritle oksidasyonundan sonra asitlendirilen çözeltiden bakırın ve asidik banyo atık sularından da bakır ve nikelin doğrudan giderilmesi ve geri kazanılması için kuvvetli asit katyon değiştirici Dowex 50W-X8(H) reçinesinin kullanımı uygun görülmüştür. Ayrıca asidik kaplama banyo atık sularında krom(III) ile birlikte bulunan krom(VI)' yı, krom(III)'e indirgedikten sonra (krom (VI) için yüksek kapasiteli ve ucuz iyon değiştiriciler bulunmamaktadır) yine kuvvetli asit katyon değiştirici (Dowex 50W-X8(H)) kullanarak uzaklaştırılabileceği ve krom (III) olarak geri kazanılabileceği saptanmıştır.

KAYNAKLAR

- Apak, R., 1993 Temel Analitik Kimya, İstanbul Üniversitesi Müh. Fak. Yayınları, İstanbul,
- Bassett, J., Denney, R. C., Jeffery, G. H. ve Mendham, J., 1978. Vogel's Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, London.
- Brunfelt, A. O. ve Steinnes, E., Determination of Chromium in Rocks by Neutron Activation and Anion Exchange, Anal. Chem., 39, 833, 1967.
- Dölen E., 1988, Analitik Kimya (Volumetrik Yöntemler), Marmara Üniversitesi Eczacılık Fakültesi Yayınları, İstanbul,
- Fritz, J. S. ve Sickafoose, J. P., 1972, "Rapid Separation and Determination of Chromium", Talanta, 19, 1573, 1972.
- Graham, A. Kenneth, 1971, Electroplating Engineering Handbook, New York. Gold, H., 1969. Metal Finishing Wastes. Ion Exchange for Pollution Control, edit by C. Calvin ve H. Gold, CRC Press ; 1969, p. 173
- Grinstead, R. R., Nasutavicus, W. A. ve Wheaton, R. M., 1976. "New Selective Ion Exchange Resins for Copper and Nickel Recovery, Extractive Metallurgy of Copper, American Institute of Mining", Metallurgical and Petroleum Engineers.
- Grinstead, R. R., 1979. "Copper-Selective Ion Exchange Resin with Improved Iron Rejection" Journal of Metals, 1979, 31, 13-16.
- Hendrichson, 1973. Proceeding of the First International Symposium on Ozone Technology; p. 579.

Kirk - Othmer, 1979. Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley ve Sons, New York; Vol.18, pp. 626-865.

Korkisch, J., 1989. CRC Handbook of Ion Exchange Resins: Their Application to Inorg. Anal. Chem.

Latimer, W. M., 1952, "The Oxidation States of The Elements and Their Potentials in Aqueous Solution". Prentice- Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, pp. 281.

Leyva-Ramos, R., Fuentes-Rubio, L., Guerrero-Coronado, R., M. and Mendoza-Barron, J., 1995. "Adsorption of Trivalent Chromium from Aqueous Solutions onto Activated Carbon", J. Chem. Tech. Biotechnol.; 62, pp. 64-67.

Liberti, L., Millar, J. R., 1985 Fundamentals and Applications of Ion Exchange (IV), 1985 Martinus Nijhoff Publishers, USA.

Marino, D. F. and Ingle, J. D., 1981, "Determination of Chromium(VI) in Water by Iophine Chemiluminescence", Anal. Chem, 53, 294, 1981.

Mulokozi, A. M., 1972 "Quantitative Separation of Chromium (VI) From Other Elements With a Strongly Basic Anion Exchange Resin", Analyst (London), 97, 820, 1972

Mulokozi, A. M., 1973, "Ion-Exchange Isolation of Chromate From Alkaline Peroxide Solutions", Talanta, 20, 1341, 1973

Pakholkov, V. S. and Panikarovskikh, V. E., 1967 "Separation of Chromium, Molybdenum and Tungsten in Hydrofluoric Acid Solutions by Using Anionites, Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol.", 10 (2), 168, 1967.

Pankow, J. F. and Janauer, G. E., 1974, "Analysis of Chromium Traces in Naturel Waters. I. Preconcentration of Chromate From Parts Per-Billion Levels in Aqueous Solutions by Ion Exchange", *Anal. Chim. Acta*, 69, 97, 1974.

Papadopoulou, C., Kanas, G., and Hadzistliios, I., 1976, "Radiochemical Determination of in Biological Tissues by Ion Exchange", *J. Radioanal. Chem.*, 31(2), 389, 1976.

Pawlowski, L., Klepack, B. and Zalewski, R., 1981. "A New Method of Regeneration of Anion Exchanger Used for Recovering Chromates from Wastewater", *Water Res.*; 15, pp. 1153-1156.

Rai, D. ,Sass, B. M., Moore, D. A., 1987, "Chromium (III) Hydrolysis Constant and Solubility of Chromium (III) Hydroxide.", *Inorg. Chem*, 26 (1987) 345-9

Shigetomi, Y., Hatamoto, T., Nagoshi, K., and Yamashige, T.,1976, "Reducing Elution in Anion- Exchange Chromatography As Pretreatment for Colorimetry of Chromium (VI) and Vanadium (V)", *Nippon Kagaku, Kaishi*, No. 4, 619, 1976.

Stella, R., Genova, N., Di Casa, M., and Orvini, E.,1976, "Comparative Investigation of Different Radiochemical Methods for Chromium Determination in Biologycal and Environmental Matrices, *J. Radioanal. Chem.*", 34 (1), 59, 1976.

Vignola, Micheal A.(Kollmorgen Technologies Corp.), 1987, "Removal of Metal Complexes From Waste Water by Anion Exchange." *C. A. Vol. 106*, 1987

Yamashige, T., Izawa, H., and Shigetomi, Y., 1975, "Seperation and Determination of Chromium(VI) by Elution Under Reducing Conditions using Anion- Exchange Resin and Sodium Sulfite.", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48 (2), 715, 1975.

ÖZGEÇMİŞ

Doğum tarihi 08.06.1966

Doğum yeri İstanbul

Lise 1980-1983 Yahya Kemal Beyathı Lisesi

Lisans 1984-1990 İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi
Kimya Bölümü

Yüksek Lisans 1995-1998 Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya Programı

Çalıştığı kurum(lar)

1991-1992 Glaxo SÜSTAŞ

1994-1995 Teknolab A.Ş.

1996-Devam ediyor İ.Ü. Mühendislik Fakültesi Kimyager