

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GALVANİZ ÇAMURUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ ve  
GERİ KAZANIMI**

**Kimya Müh. Özgül DERE ÖZDEMİR**

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Tez Danışmanı: Prof. Dr.Sabriye PİŞKİN  
İkinci Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL**

**İSTANBUL, 2009**

**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**GALVANİZ ÇAMURUNUN DEĞERLENDİRİLMESİ ve  
GERİ KAZANIMI**

Kimya Müh. Özgül DERE ÖZDEMİR

**F.B.E. Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı Kimya Mühendisliği Programında  
Hazırlanan**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sabriye PİŞKİN  
İkinci Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Nurcan TUĞRUL  
Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Ahmet EKERİM (YTÜ)  
Doç. Dr. Ahmet KARAASLAN (YTÜ)

**İSTANBUL, 2009**

|                                                                  |      |
|------------------------------------------------------------------|------|
| SİMGE LİSTESİ .....                                              | vii  |
| KISALTMA LİSTESİ .....                                           | viii |
| ŞEKİL LİSTESİ .....                                              | ix   |
| ÇİZELGE LİSTESİ .....                                            | xi   |
| ÖNSÖZ .....                                                      | xii  |
| ÖZET .....                                                       | xiii |
| ABSTRACT .....                                                   | xiv  |
| 1. GİRİŞ .....                                                   | 1    |
| 2. TEHLİKELİ ATIKLAR .....                                       | 3    |
| 2.1 Tehlikeli Atıkların Çevreye Etkileri .....                   | 3    |
| 2.2 Tehlikeli Atıkların Toplanması .....                         | 6    |
| 2.3 Tehlikeli Atıkların Taşınması .....                          | 6    |
| 2.4 Tehlikeli Atıkların Bertarafına Alternatif Uygulamalar ..... | 7    |
| 2.5 Tehlikeli Atık Yönetimi .....                                | 7    |
| 2.6 Türkiye’de Yaşanan Başlıca Tehlikeli Atık Vakaları .....     | 10   |
| 2.7 Dünyada Yaşanan Başlıca Atık Vakaları .....                  | 11   |
| 3. AĞIR METALLER ve ETKİLERİ .....                               | 13   |
| 4. YÜZEY KAPLAMALARI .....                                       | 19   |
| 4.1 Metalik Olmayan Kaplamalar .....                             | 19   |
| 4.1.1 İnorganik kaplamalar .....                                 | 19   |
| 4.1.2 Organik kaplamalar .....                                   | 19   |
| 4.2 Metalik Kaplamalar .....                                     | 20   |
| 4.2.1 Askı (Tank) kaplama .....                                  | 20   |
| 4.2.2 Dolap kaplama .....                                        | 21   |
| 4.2.3 Özel kaplama teknikleri .....                              | 22   |
| 4.2.3.1 Fırçayla (seçici) kaplama .....                          | 22   |
| 4.2.3.2 Sprey kaplama .....                                      | 22   |
| 4.2.3.3 Daldırma kaplama .....                                   | 22   |
| 4.2.3.4 Akımsız kaplama .....                                    | 22   |
| 4.2.3.5 Anodizasyon .....                                        | 23   |
| 4.2.3.6 Elektrikli parlatma .....                                | 23   |
| 4.2.3.7 Elektroforetik kaplama .....                             | 23   |
| 4.2.3.8 Vakumlu kaplama .....                                    | 23   |
| 4.2.3.9 Buharla kaplama .....                                    | 23   |

|          |                                                                      |    |
|----------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 4.2.3.10 | Darbeye karşı kaplama.....                                           | 23 |
| 4.2.3.11 | Kompozit kaplama.....                                                | 24 |
| 4.2.3.12 | Elektrikli şekil verme.....                                          | 24 |
| 4.2.3.13 | Jel kaplama .....                                                    | 24 |
| 4.2.3.14 | Akmalı kaplama.....                                                  | 24 |
| 5.       | METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ .....                                       | 25 |
| 5.1      | Metal Kaplama Tarihi .....                                           | 25 |
| 5.2      | Elektrolitik Metal Kaplama .....                                     | 27 |
| 5.2.1    | Elektrolit .....                                                     | 27 |
| 5.2.2    | Anot .....                                                           | 28 |
| 5.2.3    | Katot.....                                                           | 28 |
| 5.2.4    | Kaplama tankı .....                                                  | 28 |
| 5.2.5    | Kaplama öncesi yüzey hazırlık işlemleri .....                        | 29 |
| 5.2.5.1  | Pas giderme.....                                                     | 29 |
| 5.2.5.2  | Elektrolitik polisaj.....                                            | 29 |
| 5.2.5.3  | Kimyasal polisaj .....                                               | 29 |
| 5.2.5.4  | Yağ ve cila artıklarını temizleme.....                               | 29 |
| 5.2.5.5  | Yıkama.....                                                          | 32 |
| 5.2.6    | Kaplama sonrası işlemler.....                                        | 32 |
| 5.2.7    | Kaplama kalitesine etki eden faktörler .....                         | 33 |
| 5.2.7.1  | Akım yoğunluğu .....                                                 | 33 |
| 5.2.7.2  | Konsantrasyon ve karıştırma.....                                     | 33 |
| 5.2.7.3  | Sıcaklık .....                                                       | 33 |
| 5.2.7.4  | pH'in etkisi .....                                                   | 33 |
| 5.2.7.5  | Dağılma gücü.....                                                    | 34 |
| 5.2.7.6  | Temel metalin ve elektrolitin yapısı .....                           | 34 |
| 6.       | METAL KAPLAMA ATIK SULARININ ARITIMI.....                            | 35 |
| 6.1      | Alkali ve Asidik Karakterdeki Suların Arıtımı .....                  | 35 |
| 6.1.1    | Alkali karakterdeki sular (metal iyonları içermeyen) .....           | 35 |
| 6.1.2    | Asidik karakterdeki sular (metal iyonları içermeyen) .....           | 35 |
| 6.2      | Siyanürün Arıtılması.....                                            | 35 |
| 6.2.1    | Ozon ile arıtım .....                                                | 35 |
| 6.2.2    | Klor gazıyla oksidasyon.....                                         | 35 |
| 6.2.3    | Sodyum hipoklorit ile oksidasyon .....                               | 36 |
| 6.2.4    | Permanganat ile oksidasyon.....                                      | 36 |
| 6.2.5    | Hidrojen peroksit (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) oksidasyonu ..... | 36 |
| 6.2.6    | Siyanürün çöktürülmesi .....                                         | 37 |
| 6.2.7    | Kükürt dioksit (SO <sub>2</sub> )/hava siyanür bozunması .....       | 37 |
| 6.2.8    | Elektrolitik bozunma.....                                            | 37 |
| 6.3      | Ağır Metallerin Arıtılması .....                                     | 37 |
| 6.3.1    | Kimyasal çöktürme .....                                              | 37 |
| 6.3.2    | Koagülasyon-flokülasyon .....                                        | 38 |
| 6.3.3    | Flotasyon.....                                                       | 38 |
| 6.3.4    | Membran filtrasyonu.....                                             | 38 |
| 6.3.4.1  | Mikrofiltrasyon .....                                                | 39 |
| 6.3.4.2  | Ultrafiltrasyon.....                                                 | 39 |

|          |                                                                                   |    |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| 6.3.4.3  | Nanofiltrasyon .....                                                              | 40 |
| 6.3.4.4  | Ters osmoz .....                                                                  | 40 |
| 6.3.5    | İyon değıştiriciler .....                                                         | 40 |
| 6.3.6    | Elektrokimyasal arıtmalar .....                                                   | 41 |
| 6.3.6.1  | Elektrodializ .....                                                               | 41 |
| 6.3.7    | Adsorpsiyon .....                                                                 | 42 |
| 6.3.8    | Cr'un arıtılması .....                                                            | 42 |
| 7.       | ATIK ÇAMURLARININ DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİ.....                                 | 44 |
| 7.1      | Hidrometalürjik Yöntemler .....                                                   | 44 |
| 7.1.1    | Liç yöntemi .....                                                                 | 44 |
| 7.1.1.1  | Süzölme liç .....                                                                 | 44 |
| 7.1.1.2  | Karıştırma liç .....                                                              | 48 |
| 7.1.2    | Ağır metallerin liç çözeltisinden geri kazanılması.....                           | 49 |
| 7.1.2.1  | Sementasyon yöntemi .....                                                         | 49 |
| 7.1.2.2  | Solvent ekstraksiyonu yöntemi .....                                               | 51 |
| 7.1.2.3  | İyon değıştirici yöntemi .....                                                    | 52 |
| 7.1.2.4  | Kristalizasyon yöntemi .....                                                      | 52 |
| 7.1.2.5  | Kimyasal çöktürme .....                                                           | 52 |
| 7.1.2.6  | Elektrolitik geri kazanım .....                                                   | 52 |
| 7.1.3    | Galvaniz çamurdan hidrometalürjik yolla ağır metallerin geri kazanılması.....     | 53 |
| 7.2      | Biyohidrometalürjik Yöntemler.....                                                | 55 |
| 7.2.1    | Galvaniz çamurdan biyohidrometalürjik yolla ağır metallerin geri kazanılması..... | 56 |
| 7.3      | Pirometalürjik Yöntemler .....                                                    | 56 |
| 7.3.1    | Galvaniz çamurdan pirometalürjik yolla ağır metallerin geri kazanılması.....      | 56 |
| 7.4      | Kombine Teknolojiler .....                                                        | 59 |
| 8.       | DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....                                                         | 60 |
| 8.1      | Deneyde Kullanılan Hammaddeler, Malzemeler ve Cihazlar .....                      | 60 |
| 8.1.1    | Kullanılan hammaddeler ve malzemeler .....                                        | 60 |
| 8.1.1.1  | Galvaniz çamur .....                                                              | 60 |
| 8.1.1.2  | Yağmur suyu .....                                                                 | 61 |
| 8.1.1.3  | Sülfıit asidi (H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ).....                              | 61 |
| 8.1.1.4  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....                                              | 61 |
| 8.1.1.5  | Zn tozu .....                                                                     | 61 |
| 8.1.1.6  | Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma çamuru .....                           | 62 |
| 8.1.1.7  | Kalsiyum karbonat (CaCO <sub>3</sub> ).....                                       | 62 |
| 8.1.1.8  | Sodyum karbonat (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ).....                           | 62 |
| 8.1.1.9  | Borik asit (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ) .....                                | 62 |
| 8.1.1.10 | Asetik asit (CH <sub>3</sub> COOH).....                                           | 63 |
| 8.1.1.11 | NaOH .....                                                                        | 63 |
| 8.1.2    | Kullanılan cihazlar .....                                                         | 63 |
| 8.1.2.1  | X-Işını Difraktometresi (XRD).....                                                | 63 |
| 8.1.2.2  | Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR) .....                           | 64 |
| 8.1.2.3  | Mikrodalga çözümlendirme sistemi.....                                             | 64 |
| 8.1.2.4  | İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) .....             | 64 |
| 8.1.2.5  | Agat havan .....                                                                  | 64 |
| 8.1.2.6  | Etüv .....                                                                        | 64 |

|          |                                                                           |    |
|----------|---------------------------------------------------------------------------|----|
| 8.1.2.7  | Kül fırını .....                                                          | 64 |
| 8.1.2.8  | Manyetik karıştırıcı ısıtıcı .....                                        | 65 |
| 8.1.2.9  | Yüksek sıcaklık fırını .....                                              | 65 |
| 8.1.2.10 | Bilyalı öğütücü .....                                                     | 65 |
| 8.2      | Deneyin Yapılışı .....                                                    | 66 |
| 8.2.1    | Galvaniz atığın karakterizasyonu .....                                    | 66 |
| 8.2.1.1  | Galvaniz atığın elek analizi .....                                        | 66 |
| 8.2.1.2  | XRD analizi .....                                                         | 67 |
| 8.2.1.3  | FT-IR analizi .....                                                       | 67 |
| 8.2.1.4  | Mikrodalga çözündürme sistemi .....                                       | 67 |
| 8.2.1.5  | ICP-OES analizi .....                                                     | 67 |
| 8.2.1.6  | Siyanür analizi .....                                                     | 68 |
| 8.2.2    | Galvaniz çamurun yağmur suyu ile çözünürlüğünün belirlenmesi .....        | 68 |
| 8.2.3    | Kalsinasyon deneyleri .....                                               | 68 |
| 8.2.4    | Liç deneyleri .....                                                       | 68 |
| 8.2.4.1  | Farklı asitlerin çözünürlüğe etkisi .....                                 | 68 |
| 8.2.4.2  | Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğe etkisi .....                         | 68 |
| 8.2.4.3  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi ..... | 69 |
| 8.2.4.4  | Çözünme sıcaklığının çözünürlüğe etkisi .....                             | 69 |
| 8.2.4.5  | Çözünme süresinin çözünürlüğe etkisi .....                                | 69 |
| 8.2.5    | Bakırın sementasyonu .....                                                | 69 |
| 8.2.5.1  | Zn miktarının sementasyon verimine etkisi .....                           | 70 |
| 8.2.5.2  | pH'ın sementasyon verimine etkisi .....                                   | 70 |
| 8.2.5.3  | Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi .....                              | 70 |
| 8.2.5.4  | Sementasyon süresinin sementasyon verimine etkisi .....                   | 71 |
| 8.2.6    | Camlaştırma deneyleri .....                                               | 71 |
| 8.2.6.1  | Cam hazırlama .....                                                       | 71 |
| 8.2.6.2  | XRD analizi .....                                                         | 73 |
| 8.2.6.3  | FT-IR analizi .....                                                       | 73 |
| 8.2.6.4  | Toksik karakteristik liç prosedürü (TCLP) .....                           | 73 |
| 9.       | SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME .....                                           | 74 |
| 9.1      | Galvaniz Çamurun Karakterizasyon Sonuçları .....                          | 74 |
| 9.1.1    | Galvaniz çamurun elek analizi .....                                       | 74 |
| 9.1.2    | Galvaniz çamurun XRD analizi .....                                        | 74 |
| 9.1.3    | Galvaniz çamurun FT-IR analizi .....                                      | 75 |
| 9.1.4    | Galvaniz çamurun ICP-OES analizi .....                                    | 76 |
| 9.1.5    | Siyanür analizi .....                                                     | 76 |
| 9.2      | Galvaniz Çamurun Yağmur Suyu İle Çözünürlüğünün Belirlenmesi .....        | 77 |
| 9.2.1    | Sıcaklığın metal çözünmesine etkisi .....                                 | 77 |
| 9.3      | Kalsinasyon Deneyleri .....                                               | 78 |
| 9.4      | Liç Deneyleri .....                                                       | 80 |
| 9.4.1    | Farklı asitlerin çözünürlüğe etkisi .....                                 | 80 |
| 9.4.2    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> liç deneyleri .....                        | 81 |
| 9.4.2.1  | Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğe etkisi .....                         | 81 |
| 9.4.2.2  | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi ..... | 82 |
| 9.4.2.3  | Çözünme sıcaklığının çözünürlüğe etkisi .....                             | 84 |
| 9.4.2.4  | Çözünme süresinin çözünürlüğe etkisi .....                                | 85 |

|                |                                                                                                                            |     |
|----------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 9.5            | Sementasyon Deneyleri .....                                                                                                | 86  |
| 9.5.1          | Zn miktarının sementasyon verimine etkisi.....                                                                             | 86  |
| 9.5.2          | pH'in sementasyon verimine etkisi.....                                                                                     | 86  |
| 9.5.3          | Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi.....                                                                                | 87  |
| 9.5.4          | Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi .....                                                                     | 88  |
| 9.6            | Camlaştırma Deneyleri .....                                                                                                | 88  |
| 9.6.1          | Cam hazırlama işlemi .....                                                                                                 | 88  |
| 9.6.2          | XRD analizi .....                                                                                                          | 90  |
| 9.6.3          | FT-IR analizi .....                                                                                                        | 91  |
| 9.6.4          | TCLP analizi .....                                                                                                         | 94  |
| 10.            | SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....                                                                                                  | 95  |
| KAYNAKLAR..... |                                                                                                                            | 97  |
| EKLER.. .....  |                                                                                                                            | 103 |
| Ek 1           | Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri (Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Ek 11-A, 2005)..... | 103 |
| Ek 2           | Galvaniz Çamurun Kalsinasyon Deneyi Ağırlık Azalışı Sonuçları.....                                                         | 104 |
| Ek 3           | Liç Deneyleri Sonuçları.....                                                                                               | 105 |
| Ek 4           | Sementasyon Deneyi Sonuçları .....                                                                                         | 108 |
| ÖZGEÇMİŞ.....  |                                                                                                                            | 109 |

## SİMGE LİSTESİ

|              |                         |
|--------------|-------------------------|
| $e^-$        | Elektron                |
| $^\circ$     | Derece                  |
| $\sim$       | Yaklaşık                |
| $\geq$       | Büyük eşit              |
| Cu $K\alpha$ | X-Işını tüpünün kaynağı |
| $2\theta$    | Difraksiyon açısı       |
| $\Delta E$   | Potansiyel farkı        |

## KISALTMA LİSTESİ

|         |                                                                                                          |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ADR     | Tehlikeli Atıkların ve Kimyasalların Karayolu ile Uluslararası Taşınmasını İlgilendiren Avrupa Anlaşması |
| BTEX    | Benzen, toluen, etilbenzen ve xylenes                                                                    |
| DC      | Doğru akım                                                                                               |
| DOC     | Çözülmüş organik karbon                                                                                  |
| EMF     | Elektromotif güç                                                                                         |
| EPA     | Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı                                                          |
| FT-IR   | Fourier Transform Infrared Spektrometresi                                                                |
| HLD     | Yüksek yoğunluklu lipoprotein                                                                            |
| ICDD    | International Center for Diffraction Data                                                                |
| ICP-OES | İndüktif Eşleşmiş Plazma-Optik Emisyon Spektrometresi                                                    |
| ICSD    | Inorganic Crystal Structure Data                                                                         |
| LOI     | Kızdırma kaybı                                                                                           |
| MF      | Mikrofiltrasyon                                                                                          |
| M1      | Soy metal                                                                                                |
| M2      | Daha az soy metal                                                                                        |
| PCE     | Perkloretilen                                                                                            |
| PTFE    | Politetrafloroetilen                                                                                     |
| PDF     | Powder diffraction file                                                                                  |
| RF      | Radyo frekansı                                                                                           |
| RNA     | Ribonükleik asit                                                                                         |
| TCE     | Triklloretilen                                                                                           |
| TCLP    | Toksik karakteristik liç prosedürü (Toxicity characteristic leaching procedure)                          |
| TDS     | Toplam çözünen katı                                                                                      |
| TSE     | Türk Standartları Enstitüsü                                                                              |
| TOC     | Toplam organik karbon                                                                                    |
| XRD     | X-Işınları Difraktometresi                                                                               |

## ŞEKİL LİSTESİ

|                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 2.1 Tehlikeli atıkların atmosferik olaylar ve yeraltı yollarından canlılara taşınımı .....                      | 5  |
| Şekil 2.2 Seçilmiş başlıklarla atık yönetiminin tarihsel gelişimi.....                                                | 9  |
| Şekil 3.1 Ağır metallerin doğaya yayınımları. ....                                                                    | 15 |
| Şekil 3.2 Yenilen balıklar yoluyla oluşan biyolojik birikim .....                                                     | 16 |
| Şekil 5.1 19. yüzyılda altın ve gümüş kaplamada kullanılan terazi .....                                               | 25 |
| Şekil 5.2 Dinamo elektrik ile Ni kaplama .....                                                                        | 26 |
| Şekil 5.3 Elektrolitik metal kaplama örneği .....                                                                     | 27 |
| Şekil 5.4 Yağ alma işlemleri.....                                                                                     | 30 |
| Şekil 6.1 Atık sulardan siyanürün kimyasal oksidasyon ile arıtılması.....                                             | 36 |
| Şekil 6.2 Elektrodializ hücresi.....                                                                                  | 42 |
| Şekil 6.3 Kükürt dioksit (SO <sub>2</sub> ) ile atık sulardaki hegzavalent Cr'un trivalent kroma dönüştürülmesi ..... | 43 |
| Şekil 7.1 Liç metotlarının sınıflandırılması.....                                                                     | 44 |
| Şekil 7.2 Bir madende yapılan yerinde liç.....                                                                        | 45 |
| Şekil 7.3 Yığın liç prosesi .....                                                                                     | 46 |
| Şekil 7.4 Tekne liç prosesi.....                                                                                      | 47 |
| Şekil 7.5 Ağır metal geri kazanımı.....                                                                               | 49 |
| Şekil 7.6 Sementasyon işlemi.....                                                                                     | 50 |
| Şekil 7.7 Elektrokazanım hücresi .....                                                                                | 53 |
| Şekil 8.1 Öğütülmüş galvaniz çamur.....                                                                               | 60 |
| Şekil 8.2 ICP-OES cihazı ve otomatik örnekleyici sistemi .....                                                        | 64 |
| Şekil 8.3 Protherm marka kül fırını .....                                                                             | 65 |
| Şekil 8.4 Yüksek sıcaklık fırını .....                                                                                | 65 |
| Şekil 8.5 Deneysel çalışma akım şeması .....                                                                          | 66 |
| Şekil 8.6 Camlaştırma prosesi akım şeması .....                                                                       | 72 |
| Şekil 9.1 Galvaniz numunesi elek analiz sonuçları .....                                                               | 74 |
| Şekil 9.2 Galvaniz çamurun XRD difraktogramı .....                                                                    | 75 |
| Şekil 9.3 Galvaniz çamurun FT-IR spektrumu.....                                                                       | 76 |
| Şekil 9.4 Galvaniz çamurun yağmur suyuyla çözünme yüzdeleri.....                                                      | 77 |
| Şekil 9.5 Galvaniz çamurun kalsinasyonla ağırlık azalış grafiği.....                                                  | 80 |
| Şekil 9.6 Kalsine galvaniz çamurun XRD difraktogramları.....                                                          | 79 |
| Şekil 9.7 Farklı asitlerin çözünürlüğe etkisi .....                                                                   | 81 |
| Şekil 9.8 Kalsinasyon sıcaklığının metal çözünmesine etkisi .....                                                     | 82 |

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 9.9 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> konsantrasyonunun metal çözünmesine etkisi..... | 83 |
| Şekil 9.10 Liç sıcaklığının metal çözünmesine etkisi.....                                | 85 |
| Şekil 9.11 Liç süresinin metal çözünmesine etkisi.....                                   | 85 |
| Şekil 9.12 Zn miktarının sementasyon verimine etkisi .....                               | 86 |
| Şekil 9.13 pH'ın sementasyon verimine etkisi .....                                       | 87 |
| Şekil 9.14 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi .....                                  | 87 |
| Şekil 9.15 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi .....                        | 88 |
| Şekil 9.16 Deneme 1'in cam hazırlama işlemi sırasındaki görüntüleri.....                 | 89 |
| Şekil 9.17 Elde edilen 3 farklı cam ürünün görüntüsü .....                               | 89 |
| Şekil 9.18 Elde edilen 3 farklı cam ürünün XRD difraktogramları .....                    | 91 |
| Şekil 9.19 Elde edilen 3 farklı cam ürünün FT-IR spektrumları .....                      | 93 |

## ÇİZELGE LİSTESİ

|                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Çizelge 3.1 Çeşitli endüstrilerin atıksularındaki ağır metallerin dağılımı.....                     | 14 |
| Çizelge 3.2 TS 266'a göre eser element konsantrasyonları.....                                       | 16 |
| Çizelge 6.1 Membran yapılarının karşılaştırılması. ....                                             | 39 |
| Çizelge 6.2 Seçici iyon değiştirici reçineler .....                                                 | 41 |
| Çizelge 8.1 Yağmur suyunun kimyasal analizi .....                                                   | 61 |
| Çizelge 8.2 H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 'in özellikleri.....                                     | 61 |
| Çizelge 8.3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 'in özellikleri.....                                     | 61 |
| Çizelge 8.4 Zn tozunun özellikleri .....                                                            | 61 |
| Çizelge 8.5 Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma çamurunun özellikleri.....                   | 62 |
| Çizelge 8.6 CaCO <sub>3</sub> 'ün özellikleri.....                                                  | 62 |
| Çizelge 8.7 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 'ün özellikleri.....                                    | 62 |
| Çizelge 8.8 H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 'ün özellikleri .....                                    | 62 |
| Çizelge 8.9 CH <sub>3</sub> COOH'in özellikleri.....                                                | 63 |
| Çizelge 8.10 NaOH'un özellikleri.....                                                               | 63 |
| Çizelge 8.11 Galvaniz çamurun kristal yapı tayini XRD programı .....                                | 67 |
| Çizelge 8.12 Farklı oranlarda hazırlanan cam hammaddelerinin % bileşimi.....                        | 72 |
| Çizelge 9.1 Galvaniz çamurun kimyasal analizi .....                                                 | 76 |
| Çizelge 9.2 Yağmur suyuyla yapılan çözünürlük deneyleri sonuçları .....                             | 78 |
| Çizelge 9.3 Elde edilen 3 farklı cam ürünün TCLP analizi sonuçları ve EPA 1311 limit değerleri..... | 94 |

## ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında destek ve yardımlarını gördüğüm, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, bana bilimsel tutumuyla destek olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Sabriye Pişkin'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında büyük emeği geçen, her konuda yardımcı olan ikinci tez danışmanım Yrd. Doç. Dr. Nurcan Tuğrul'a çok teşekkür ederim.

Bilgileri ve manevi destekleriyle hep yanımda olan değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Emek Möroydor Derun, çalışma arkadaşlarım Arş. Gör. Aysel Kantürk Figen, Arş. Gör. Müge Sarı Yılmaz, Arş. Gör. H. Eren Figen, Arş. Gör. A. Seyhun Kıpçak, Teknisyen Cem Çakmak, Teknisyen Ferdi Erol ve Tekniker Nükhet Taşçı'ya çok teşekkür ederim.

Çalışmalarımın camlaştırma prosesi kısmını gerçekleştirdiğim Remsan Refrakter Malzeme Sanayi A.Ş. personeline ve özellikle Ar-Ge laboratuvarı şefi Fehmi Kula'ya çok teşekkür ederim.

Beni maddi ve manevi tüm imkanlarıyla her zaman destekleyerek bugünlere gelmemi sağlayan sevgili ailem ve daima yanımda olan desteğini ve hoşgörüsünü benden hiç esirgemeyen sevgili eşim N. Onur Özdemir'e teşekkürlerimi sunarım.

## ÖZET

Sanayi devriminden bu yana, dünyada endüstriyel atık oluşumu artarak günümüzün en büyük problemlerinden biri haline gelmiştir. Özellikle ağır metal içeren tehlikeli atıkları depolamak oldukça büyük bir sorun haline gelmektedir. Metal kaplama endüstrisi de bu sorundan etkilenen endüstri dallarından birisidir.

Bu çalışmada; metal kaplama tesisi atık su arıtma ünitesinde oluşan ve galvaniz çamur olarak adlandırılan filtre pres kekinin değerlendirilmesi incelenmiştir. Bu amaçla 2 farklı çalışma (metal geri kazanımı ve cam üretimi) yapılmıştır. Deneysel çalışmalardan önce galvaniz çamurun karakterizasyonu yapılmış ve açık alanda toprağa depolanması durumunda atmosferik koşulların etkisini inceleyebilmek için yağmur suyuyla çözünürlüğü araştırılmıştır. Deneysel çalışmanın ilk aşamasında metal geri kazanımı için kalsinasyon sıcaklığı, uygun asit, asit konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve liç süresi gibi optimum asit liçi parametreleri belirlenmiştir. Ardından bakır (Cu) geri kazanımı için sementasyon işlemi uygulanmıştır. Verimin en yüksek olduğu parametreleri belirleyebilmek için sementatör miktarı, pH, sementasyon sıcaklığı ve süresi incelenmiştir. İkinci olarak galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılmış ve toksik karakteristik liç prosedürü (TCLP) kullanılarak ağır metal salınımı olup olmadığı incelenmiştir. Sonuç olarak, ilk kısımda belirlenen optimum liç parametreleri; 1 M sülfürik asit ( $H_2SO_4$ ) konsantrasyonu, 323 K liç sıcaklığı ve 5 dk liç süresidir. Sementasyon deneyleri sonucu belirlenen optimum parametrelerde ise % 95.45 verimle Cu geri kazanımı sağlanmış, ikinci aşamadaysa üretilen cam ürünün rengi dolayısıyla süs veya dekoratif eşya olarak kullanılabileceği görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:** Galvaniz çamur, tehlikeli atık, liç, sementasyon, camlaştırma

## ABSTRACT

Industrial waste generation was increased in the world since Industrial Revolution and become one of the big problem of today. Especially, storage is very big problem if this wastes are contained heavy metals. Metal plating industry is one of the sections of industry which was affected from this problem.

In this study, assessment of the filter press cake which is entitled galvanic sludge that generated from waste water treatment unit of the metal plating plant was investigated. For this purpose 2 different studies were done. Galvanic sludge's characterization was performed before the experimental studies and dissolution with the rain water was analyzed to investigate the effect of atmospheric conditions for the storage on the landfill. In the first stage of the studies parameters that calcinations temperature, suitable acid, acid concentration, leaching temperature and time were determined for the metal recovery. Afterwards, cementation was performed for the copper recovery. The parameters that cementator amount, pH, cementation temperature and time was studied in order to determine maximum efficiency.

In the second part of the study, use of galvanic sludge as a raw material in the glass industry was investigated. The characterization of the obtained glass products was performed and heavy metal release was investigated by use of TCLP analysis.

As a result, determined optimum leaching parameters in the first stage were;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as acid type, 1 M as acid concentration, 323 K as leaching temperature and 40 minutes as leaching time. 95.45 % copper recovery was obtained with the optimum parameters that were determined from the result of the cementation experiments. Additionally, in the second part, obtained glass product can be use as decorative glass because of the color.

**Key Words:** Galvanic sludge, Hazardous waste, leaching, cementation, vitrification

## 1. GİRİŞ

Dünyada tehlikeli atık kavramı, kimya endüstrilerinin 1950'den itibaren başlayan büyümesiyle giderek önem kazanmaya başlamıştır. Tehlikeli atıklar gelişigüzel uzaklaştırıldığı takdirde insan sağlığı ve çevre için çok büyük bir risk oluşturmaktadır (Onay ve Erses, 2006).

Ağır metaller yer kabuğunun doğal yapıtaşı olmasına rağmen insan aktiviteleri ile beraber bu metallerin hem jeokimyasal döngüsü hem de biyokimyasal dengesi değişmektedir (Giachetti ve Sebastiani, 2006). Endüstriyel gelişimle beraber metal ve kimyasal kullanımının artmasıyla endüstri atık sularında ciddi çevre problemlerine neden olan ağır metal miktarı da artmaktadır (Bilgin ve Balkaya, 2003).

Ağır metallerin çevreye yayılımında etken olan en önemli endüstri alanları çimento üretimi, demir çelik endüstrisi, termik santraller, cam üretimi, kaplamacılık, madencilik, mineral prosesleri, çöp ve atık çamur yakma tesisleridir. Havaya atılan ağır metaller, sonuçta karaya ardından bitkiler ve besin zinciri yoluyla da hayvanlara ve insanlara ulaşırlar. Aynı zamanda hayvan ve insanlar tarafından havadan aerosol olarak veya toz halinde solunurlar. Ağır metaller endüstriyel atık suların içme sularına karışması yoluyla veya ağır metallerle kirlenmiş partiküllerin tozlaşması yoluyla da hayvan ve insanlar üzerinde etkin olurlar (Kahvecioğlu vd., 2004).

Metal kaplama prosesi sonucu oluşan atık suların arıtılmasıyla ortaya çıkan galvaniz çamur ağır metal içeriğinin zengin olması nedeniyle direk olarak deşarj edilememektedir. Bu atık çamur hem ekonomik hem de çevresel açıdan mutlaka bertaraf edilmeli, geri kazanılmalı ya da başka bir endüstride yeniden kullanılabilmelidir.

Bu tez kapsamında, galvaniz çamur içindeki ağır metallerin geri kazanımı ve bu atığın başka bir endüstride hammadde olarak kullanılıp kullanılamayacağı incelenmiştir. Bu çalışmalar, metallerin liç edilmesi, ardından sementasyon yoluyla geri kazanımı, ayrıca galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanımı esasına dayanmaktadır. Yapılan çalışmalarda  $H_2SO_4$  liç çözeltisi kullanılmıştır. Kalsinasyon çalışmaları yapılmış, liç verimini etkileyen parametreler arasında kalsinasyon sıcaklığı da değerlendirilmiştir. Ayrıca liç parametresi olarak liç sıcaklığı, liç konsantrasyonu ve süresi de gözönünde bulundurularak optimum şartlar belirlenmiştir. Liç çözeltisindeki Cu'ı geri kazanabilmek için çinko (Zn) ile sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiş, benzer şekilde sementasyon prosesi için de

sementatör miktarı, pH, sementasyon sıcaklığı ve süresinin sementasyon verimine etkisi belirlenmiştir. Metal geri kazanımına alternatif olarak galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanımı araştırılmış, elde edilen ürünün karakterizasyonu yapılmıştır.

## 2. TEHLİKELİ ATIKLAR

Tehlikeli atıklar literatürde pek çok farklı şekilde tanımlanmıştır. 14 Mart 1991 tarih ve 20814 sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne göre zararlı ve tehlikeli atıklar patlayıcı, parlayıcı, kendiliğinden yanmaya müsait, suyla temas halinde parlayıcı gazlar çıkaran, oksitleyici, organik peroksit içerikli, zehirli, korozif, hava ve su ile temasında toksik gaz bırakan, toksik ve ekotoksik özellik taşıyan ve Müsteşarlıkça tehlikeli ve zararlı atık olduğu onaylanan atıklardır (20814 sayılı Resmi gazete, 1991).

Tehlikeli Atık Yönetimi isimli kitapta ise tehlikeli atıklar şu şekilde tanımlanmıştır:

“Tehlikeli atıklar, tek başlarına ya da diğer atıklarla etkileşime geçerek çevre ve insan sağlığı üzerinde tehlike yaratan, kimyasal aktiviteleri, toksik, patlayıcı ve çürütücü özellikleri nedeniyle diğer atıklardan daha radyoaktif ve bulaşıcı olan atıklar (katı, çamur, sıvı ve gaz)’dır .

Bir atığın tehlikeli olup olmadığına karar verilirken esas alınan kriterler, atığın bileşimi, atık içindeki bileşenlerin miktarları, atık içindeki bileşenlerin kimyasal reaktifleri, atığın fiziksel durumu, atığın çevredeki etkileri ve kalıcılığı şeklinde özetlenebilir. Kısaca tehlikeli atık, zararlı madde içermesi veya kimyasal reaksiyon ortaya çıkarması nedeniyle tehlikesiz katı atıklar ile birlikte bertaraf edilemeyen atıktır (Tenikler, 2007).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (EPA)’ da bir atığın tehlikeli atık olarak değerlendirilebilmesi için dört özellik belirlemiştir [1]. Bunlar:

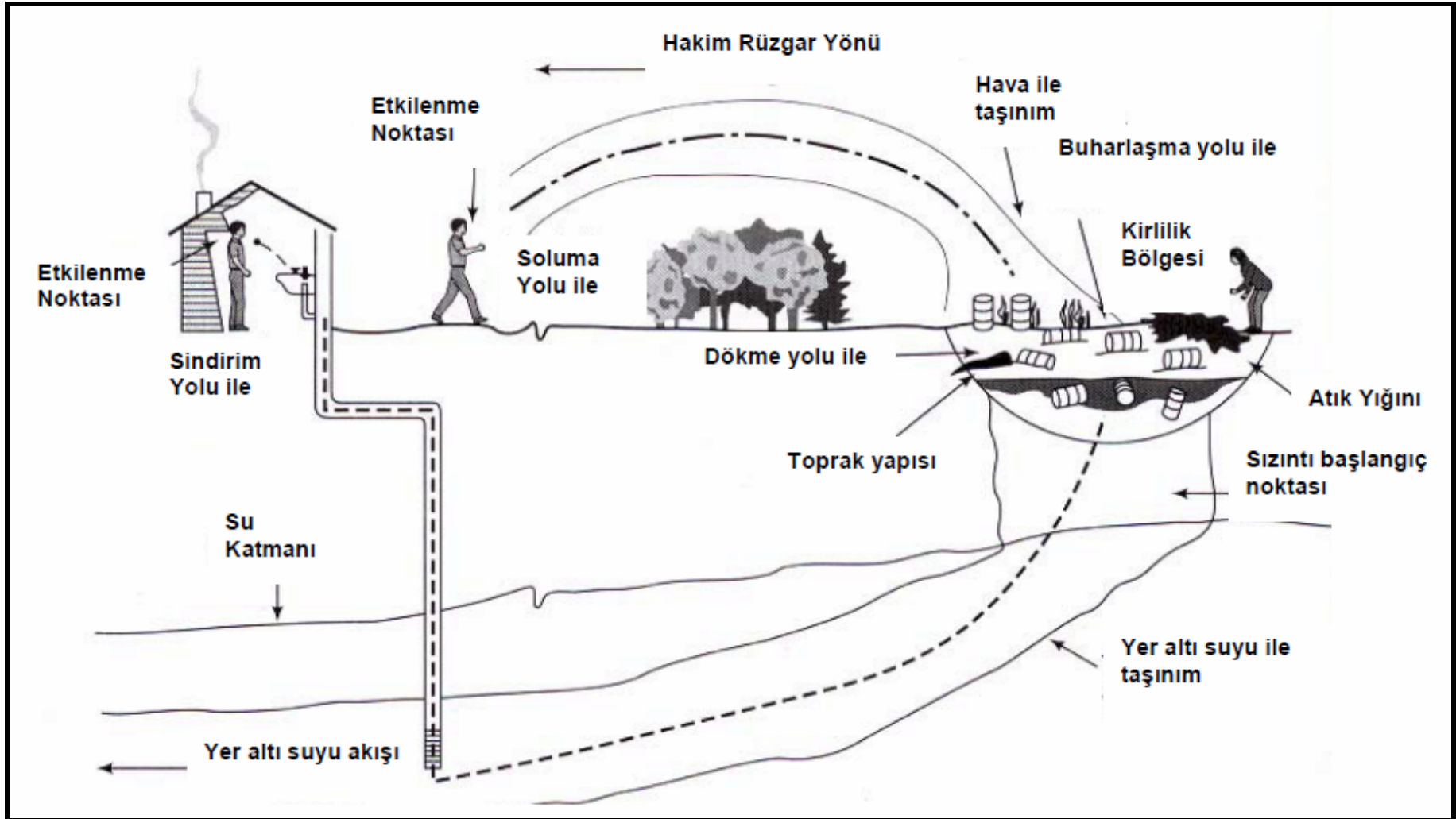
- Yanabilir olma,
- Çürütücü ve paslandırıcı olma,
- Reaksiyona girme,
- Zehirli olmadır.

### 2.1 Tehlikeli Atıkların Çevreye Etkileri

Tehlikeli atıkların çevreye olan etkileri; sadece alıcı ortama bırakılmaları sonucu değil, aynı zamanda bu atıkların depolanma, taşınma ve bertarafı sırasında meydana gelebilecek herhangi bir kaza sonucu su, toprak ve havaya karışması da söz konusu olabilir. Aynı zamanda atık yakma tesislerinde tehlikeli atıkların yeteri kadar yakılamaması sonucu ortaya çıkan kalıcı organik kirleticiler de canlı sağlığı ve ekolojik çevre açısından riskler taşıyabilmektedir.

Tehlikenin derecesi atığın miktarına, toksitesine (zehirliliğine) ve etkileme hızına göre değişebilmektedir. Şekil 2.1’de tehlikeli atıkların atmosferik olaylar ve yer altı suyu veya toprak yoluyla canlı yapılarına taşınımı görülmektedir.

Tehlikeli atıklar, insan ve diğer canlıların sağlığı, genleri ve metabolizmaları üzerinde tahribatlar yaratan, hatta ölümlerine neden olabilen atıklardır. Bu atıkların bir kısmı akut bir kısmı da kronik olarak etki ederler. İnsan ve çevre sağlığının korunabilmesi için bu atıkların çevresel etkileri iyi değerlendirilmeli ve bertarafları düzenli ve kontrollü bir sistem içinde yürütülmelidir.



Şekil 2.1 Tehlikeli atıkların atmosferik olaylar ve yeraltı yollarından canlılara taşınımı (Tenikler, 2007)

## 2.2 Tehlikeli Atıkların Toplanması

Tehlikeli atıkların diğer atıklardan ayrı olarak toplanması gerekmektedir. Tehlikeli atıkları diğer atıklardan ayırmak mümkün değil ise karışık atık grubunun bütünü tehlikeli atık olarak nitelendirilmeli ve taşınması, depolanması, arıtılması ve bertarafı tehlikeli atıklara ilişkin esaslara göre gerçekleştirilmelidir. Doğal olarak karışık atık grubuna yapılacak olan her işlemin maliyeti diğer ayrıştırılmış atıkların maliyetinden daha yüksek olacaktır. Tehlikeli atıkların usulüne göre toplanması bu açıdan oldukça önemlidir.

Atık üreticileri de 14 Mart 2005 Tarihli ve 25755 Sayılı Resmi Gazete’de yayınlanan Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği’ne göre tesis içinde atıkların toplanması, taşınması ve geçici depolanması gibi işlemlerden sorumlu olan çalışanların sağlığı ve emniyeti ile ilgili her türlü tedbiri almakla yükümlüdürler.

Bununla birlikte tehlikeli atık toplama faaliyetinden sorumlu personelin eğitimi olması, tehlikeli atığın ayrı toplanmasının gereğine inanması ve ayırma kurallarına hakim olması çok önemlidir. Eğer ayırma usulüne göre yapılmaz ise geri dönüşü olmayan sonuçlar ile karşılaşılabilir (Tenikler, 2007).

## 2.3 Tehlikeli Atıkların Taşınması

Tehlikeli atıklar sadece Çevre ve Orman Bakanlığı’ndan lisans almış olan firmalar tarafından ve atığın özelliklerine uygun teknolojiye sahip araçlar tarafından taşınabilir. Atık üreticisinin valilikten temin edeceği Atık Taşıma Formları’nın araçta bulundurulması zorunludur. Bu formlar mavi, pembe, beyaz, yeşil ve sarı renkli olup ülke içi ve uluslararası tehlikeli atık taşınması amacıyla kullanılırlar, formlarda kullanılan renkler ise uluslararası düzeyde akredite olmuş renklerdir.

Üç yıl için geçerli olan taşıma lisansı firmaya ve taşıyacak araçlara verilmekte, süre bitiminde lisansın yenilenmesi gerekmektedir.

Tehlikeli atıkların uluslararası naklinde atıkla muhatap olan kişi veya kurumlar, atıkların ambalajlanması, etiketlenmesi ve taşınmasında uluslararası kurallara ve standartlara uymak zorundadır. Bu kural ve standartlar “Tehlikeli Atıkların ve Kimyasalların Karayolu ile Uluslararası Taşınmasını İlgilendiren Avrupa Anlaşması” (ADR) ile belirlenmiştir. Bu anlaşma tehlikeli kimyasalları kapsadığı gibi tehlikeli atıkları da kapsamaktadır. Bu anlaşmanın büyük bir kısmı tehlikeli atıkların ulusal taşınması için de kullanılabilir. ADR,

Avrupa için Birleşmiş Milletler Ekonomik Komisyonu tarafından Cenevre’de belirlenmiş bir anlaşmadır. ADR kurallarına taraf olma çalışmaları Ulaştırma Bakanlığı tarafından yürütülmektedir. Tehlikeli atıkların taşınması, depolanması ve ambalajlanmasına ilişkin uygulamalarda atığın tehlikelilik özelliğine bağlı olarak özel etiketleme işaretleri kullanılmalıdır (Tenikler, 2007).

## **2.4 Tehlikeli Atıkların Bertarafına Alternatif Uygulamalar**

Bu bölümde yer alan ideal uygulamalar tüm atık teknolojileri ve tipleri için geçerli olabilir. Atık miktarındaki fazlalık ve çeşitlilik, bu uygulamaları ön plana çıkarmaktadır. Üretilen atığın bertarafı bazı durumlarda, o atığın kaynaklandığı ürünün üretim maliyetinden de yüksek rakamlara ulaşabildiği için kaynak sürdürülebilirliği açısından atık politikalarında yeni atılımlar gerçekleştirilme ihtiyacı ortaya çıkmıştır.

Atık üretmeme öncelikli ele alınması gereken hedefler arasında yer almalıdır. Ancak günümüzde atık üretmeme çok geniş uygulama fırsatı bulamamakla birlikte bazen çok gerçekçi bir bakış açısına da sahip olamamaktadır.

Bu nedenle 4R prensibinin uygulanması önem kazanmaktadır:

Reduction (Azaltma)

Reuse (Yeniden Kullanım)

Recycle (Geri dönüşüm)

Recovery (Geri kazanım)

Literatürde geri kazanım ve geri dönüşüm kavramlarının çoğu kez birbirleri yerine kullanıldığına rastlanmakla birlikte, bu iki kavram farklı anlamlara sahiptir (Tenikler, 2007).

## **2.5 Tehlikeli Atık Yönetimi**

Atıklar ve atıklara ilişkin uygulamaların geçmişi milattan önce 3000'lere dayandırılmakla birlikte sorunun boyutlarının ve karmaşıklığının anlaşılması geçen yüzyıl itibariyle mümkün olmuştur (Şekil 2.2). Atıkların doğal çevre ve canlı sağlığı üzerinde yarattığı baskının yerel, bölgesel ve ulusal çabalara rağmen şiddetini arttırmaya başlaması, ulusal sınırları aşarak uluslararası işbirliğine dayalı tedbirlerin geliştirilmesine yönelik yönetim mekanizmalarına ihtiyaç doğurmuştur.

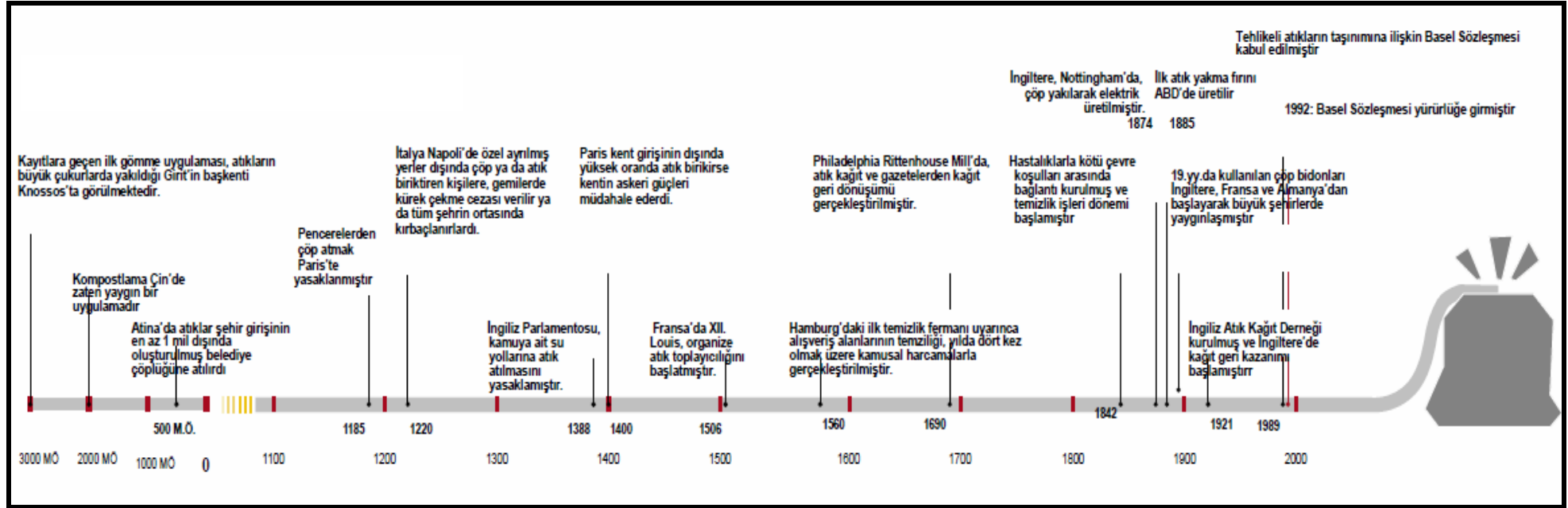
II. Dünya Savaşı ile büyük bir yıkım yaşayan doğal çevre, savaş sonrası dönemde de ülkelerin yeniden yapılanma çabaları ve bu çabalara hizmet edecek doğal kaynakların rasyonel olmayan kullanımı ile karşı karşıya kalmıştır.

Çevre ve canlı sağlığı üzerinde yaratılan baskının giderek artması ve çevresel bozulmanın ulusal sınırları aşp uluslararası bir sorun olarak algılanmaya başlaması, ulusal, bölgesel ve uluslararası düzeyde işbirliği ve eşgüdüm çalışmalarını kaçınılmaz kılmıştır.

Günümüzde özellikle gelişmiş ülkelerin ağırlıklı olarak ürettiği tehlikeli atıklar, bırakıldıkları doğal ortamda geri dönüşü olmayan bozulmalara neden olmaktadır. Bunun dışında üretildiği sınırlar içinde tutulmayarak az gelişmiş ve gelişmekte olan ülkelere yasal ya da yasadışı ihracatı söz konusu olmaktadır.

Tehlikeli atık sorunu, uluslararası düzeyde ağırlığını hissettirdikçe, uluslararası hukuk düzenlemelerine ve koruma standartlarına gereksinim artmıştır.

Ortaya çıkış amaçlarına göre siyasal, ekonomik ve askeri amaçlarla oluşturulmuş olan ulusüstü veya uluslararası organizasyonlar, son yıllarda ortaya atılan bilimsel yok oluş senaryolarından etkilenmişler, bunun sonucunda “atık kontrolü” olgusunu da politikaları içerisinde öncelikli maddeler arasına almak durumunda kalmışlardır (Tenikler, 2007).



Şekil 2.2 Seçilmiş başlıklarla atık yönetiminin tarihsel gelişimi [2]

## 2.6 Türkiye’de Yaşanan Başlıca Tehlikeli Atık Vakaları

Tehlikeli atıkların yönetimi Türkiye için oldukça yeni ve geç kalınmış bir konu olmakla birlikte, ilk yasal düzenlemeler 1995 yılında gerçekleştirilmiştir. Maalesef günümüze kadar ulusal basına yansımış bazı tehlikeli atık vakaları ile karşı karşıya kalınmıştır. Bu vakaların başlıcaları şunlardır:

- Karadeniz sahillerine vuran tehlikeli atık varilleri, 1986
- Yakıt kullanım amaçlı Almanya’dan ithal edilen tehlikeli atıklar, 1987
- Tehlikeli Atık yüklü M/V Ulla Gemisi, 2004 (Şekil 2.3)



Şekil 2.3 MV Ulla, 2200 tonluk toksik atıkla birlikte batarken [3]

- Orhanlı beldesinde gömülü tehlikeli variller, 2006 (Şekil 2.4)



Şekil 2.4 Tuzla Orhanlı bölgesinde bulunan variller [4]

- Hollanda'dan gönderilen asbestli hurda gemi, 2006 (Tenikler, 2007).

## 2.7 Dünyada Yaşanan Başlıca Atık Vakaları

Ülkemizde olduğu gibi dünyada da tehlikeli atık vakaları yaşanmıştır. Bu vakalardan bazıları şunlardır;

1932 ile 1968 yılları arasında Japonya'da Chisso Firması tarafından Minamata Körfezi'ne 27 ton civa (Hg) bileşikleri boşaltılmıştır. Bu nedenle, körfezden temin edilen balıkları yiyen binlerce insanda metil Hg zehirlenmesine bağlı semptomlar gelişmiştir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5 Minamata Hastalığı [5]

Bu hastalık Minamata hastalığı olarak anılmaktadır. 1400'ün üzerinde insanın öldüğü, 20000 civarında insanın da daha az derecede zehirlendiği bilinmektedir [6], [7] .

Bir başka vaka yine Japonya'da gerçekleşmiştir. 1947 yılında, Kamiska madenlerinin asitli maden drenaj sularının Jinzu Nehri'ne boşaltılması sonucu nehir kadmiyum (Cd) ile kirlenmiş, yakınlarında yetişen Cd ile kirlenmiş pirinç nedeniyle Itai-itai Hastalığı olarak anılan Cd zehirlenmesinin sebep olduğu semptomlar görülmüştür (Şekil 2.6). Yaklaşık 5000 kişinin bu hastalıktan etkilendiği tahmin edilmektedir. Bu hastalığın belirtileri bel ve kas ağrıları şeklinde başlamakta, hastalığın ileri aşamalarında kemik yumuşaması ve deformasyonu, vücut ağırlığının sürekli azalması, kemik kırılmaları, görme bozuklukları görülmektedir (Wei vd., 2009; [8]).

Hindistan’da Hema Chemicals isimli krom (Cr) içeren kimyasallar üreten firma yaklaşık 77000 ton toksik Cr (VI) içeren atıkları 1989’dan 2001 yılına kadar yakınındaki alanlara bırakmıştır.



Şekil 2.6 Itai Itai Hastalığı olan bir insan [9]

1999 ile 2001 yılları arasında Hema Chemicals şirketinde çalışan 9 işçi Cr zehirlenmesine bağlı olarak hayatını kaybetmiş, birçok işçinin de kangrene bağlı olarak öldüğü “Supreme Court Monitoring Committee on Hazardous Wastes” tarafından rapor edilmiştir (Chakrabarti ve Alvares, 2004).

Maalesef bu tip zehirlenme haberleri dünyanın dört bir yanında endüstriyel üretimin gerçekleştirildiği ülkelerden gelmektedir. Tehlikeli atıkların kontrol edilmemesi sebebiyle pek çok insan hayatını kaybetmektedir.

### 3. AĞIR METALLER ve ETKİLERİ

Ağır metaller yoğunluğu  $5 \text{ g/cm}^3$ 'ten daha yüksek olan metaller için kullanılan bir tanımdır. Bu gruba kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), civa (Hg) ve çinko (Zn) olmak üzere 60' tan fazla metal dahildir. Bu elementler yer kürede genellikle karbonat ( $\text{CO}_3$ ), oksit (O), silikat ( $\text{SiO}_2$ ) ve sülfür (S) halinde stabil bileşik olarak veya  $\text{SiO}_2$  içinde bulunurlar.

Ağır metallerin taşınımı, endüstriyel atıklardan su kaynaklarına direk veya dolaylı olarak gerçekleşmektedir. Asit yağmurlarının ağır metallerle kirlenmiş toprağı çözmesi nedeniyle bu metaller ırmak, göl ve yeraltı sularına ulaşırlar. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen  $\text{CO}_3$ , sülfat ( $\text{SO}_4$ ), S halinde katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir (Kahvecioğlu vd., 2004).

Ağır metallerin çevreye yayınımlarında önemli yer tutan endüstriyel faaliyetler Çizelge 3.1'de verilmektedir. Ayrıca bu ağır metallerin çevreye yayınımları Şekil 3.1'de gösterilmektedir.

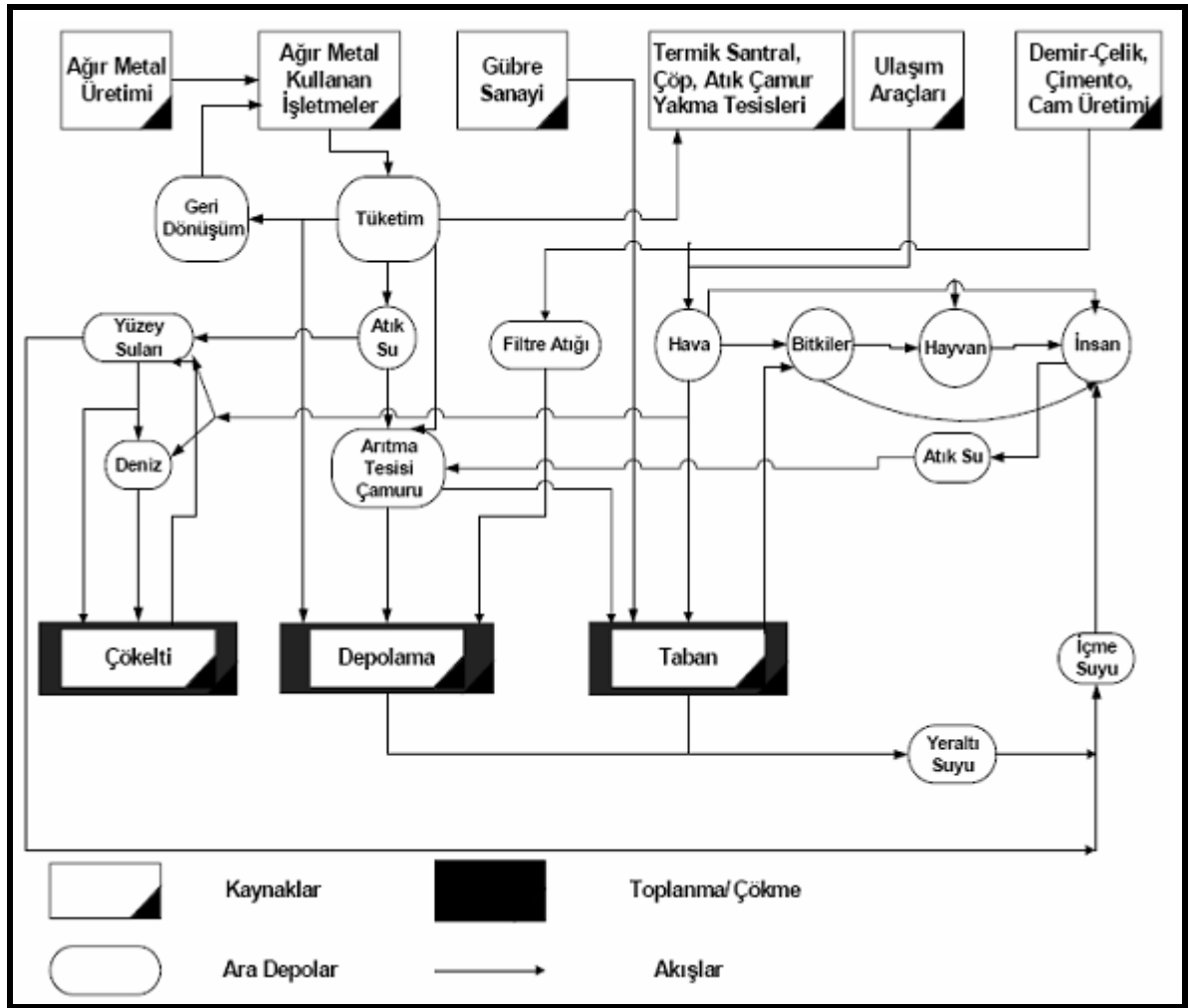
Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olarak sınıflandırılırlar. Yaşamsal olarak tanımlananların organizma yapısında belirli bir konsantrasyonda bulunmaları gereklidir ve bu metallerin biyolojik reaksiyonlara katıldıklarından dolayı düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Örneğin Cu hayvanlarda ve insanlarda kırmızı kan hücrelerinin ve birçok oksidasyon ve redüksiyon prosesinin vazgeçilmez parçasıdır. Buna karşın yaşamsal olmayan ağır metaller çok düşük konsantrasyonda dahi psikolojik yapıyı etkileyerek sağlık problemlerine yol açabilmektedirler. Bu gruba en iyi örnek kükürtlü enzimlere bağlanan Hg'dır.

Ağır metaller konsantrasyon sınırını aştıkları zaman zehirli etki gösterirler. Aslında ağır metaller canlı bünyelerde sadece konsantrasyonlarına bağlı olarak etki göstermezler. Etki canlı türüne ve metal iyonunun yapısına bağlıdır (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekline, çevrede bulunma sıklığına, lokal pH değeri vb.). Bu nedenle özellikle düzenli olarak tüketildiğinden dolayı içme sularının ve yiyeceklerin içerebileceği maksimum konsantrasyon değerleri sınırlandırılmıştır. Yasal kuruluşlar tarafından düzenli olarak kontrol edilmesi zorunludur (Kahvecioğlu vd., 2004).

Çizelge 3.1 Çeşitli endüstrilerin atıksularındaki ağır metallerin dağılımı (Ateş, 2006)

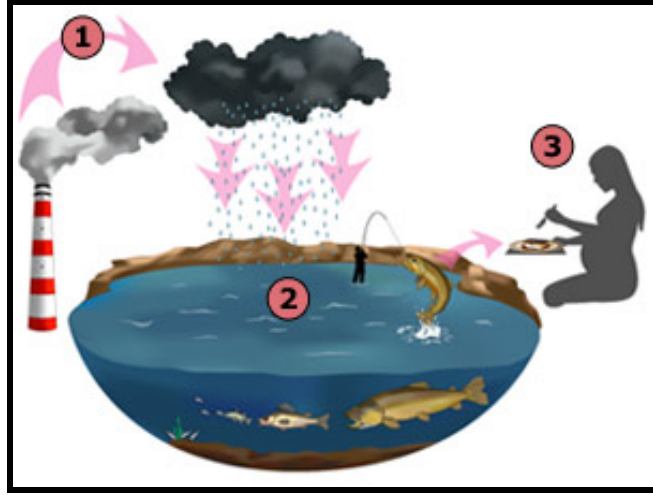
| Endüstri               | Cr             | Cu             | Ni | Fe             | Zn             | Sn             | Pb             | Cd             | Ac             | Hg | Co |
|------------------------|----------------|----------------|----|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----|----|
| Alüminyum              |                |                |    |                |                |                |                |                | X <sup>x</sup> |    |    |
| Otomotiv               | X              | X              | X  | X              | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> |                |    |    |
| Azotlu gübre           | X              |                |    |                | X              |                |                |                |                |    |    |
| Fosforlu gübre         |                |                |    | X <sup>x</sup> |                |                |                |                | X <sup>x</sup> |    |    |
| Cam                    | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> |    | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> |                |                |                |    |    |
| Çimento                | X <sup>x</sup> |                |    |                | X <sup>x</sup> |                |                |                |                |    |    |
| Deri                   | X              |                |    |                |                |                |                |                |                |    |    |
| Metal                  | X              | X              | X  | X              | X              | X              | X              | X              |                |    |    |
| Petrol Rafinerisi      | X              | X <sup>x</sup> |    | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> |                | X <sup>x</sup> |                |                |    |    |
| Plastik Sentetik madde |                |                |    |                | X <sup>x</sup> |                |                |                |                |    |    |
| Kağıt                  | X              |                |    |                |                |                |                |                |                |    |    |
| Termik Enerji          | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> |    | X <sup>x</sup> | X <sup>x</sup> |                |                |                |                |    |    |
| Çelik                  | X              |                |    | X              | X              | X              |                |                |                |    |    |
| Tekstil                | X              |                |    |                |                |                |                |                |                |    |    |
| Şarap                  | X              | X              |    |                | X              |                | X              | X              |                |    |    |
| Boya                   | X              | X              |    | X              | X              | X              | X              | X              | X              | X  | X  |
| Asbest                 | X <sup>x</sup> |                |    |                | X <sup>x</sup> |                |                |                |                |    |    |

(X İkincil kirlenici olan ağır metaller)



Şekil 3.1 Ağır metallerin doğaya yayınımları (Kahvecioğlu vd., 2004).

Kirletici maddelerin bir kısmı besin zincirinde birikirken, bir kısmı ise birikmez. Bazı kirleticiler besin zincirinin ilk halkalarında düşük düzeylerde bulunsalar bile, birbirini izleyen halkalarda artan yoğunluklarda bulunabilirler ki, bu olaya **"biyolojik birikim"** denir (Şekil 3.2) (Vural, 1993). Birikim sonucu canlıların bünyesinde yoğunlaşan ağır metaller, etkili dozlara ulaştıklarında, ciddi hastalıklara hatta ölümlere sebep olabilirler. Yapılan araştırmalar, selenyum (Se), Fe, mangan (Mn), Co gibi elementlerin doğal olarak yer kabuğundan sulara karıştığını, magnezyum (Mg), potasyum (K), kalsiyum (Ca) elementlerinin deniz suyunun doğal bileşenleri olup, hava ortamına denizlerden geçtiğini, buna karşılık Zn, Cu, Cd, Hg, antimon (Sb), gümüş (Ag), arsenik (As), Pb ve Cr gibi kronik ve akut zehirliliği yüksek elementlerin insan faaliyetleri sonucunda oluşup, atmosfere ve alıcı ortamlara ulaştıklarını ortaya koymaktadır (Kaynak ve Taşdemir, 2003).



Şekil 3.2 Yenilen balıklar yoluyla oluşan biyolojik birikim [10]

İnsan sağlığı açısından, çeşitli ülkelerde maksimum eser element konsantrasyonları belirlenmiştir. Ülkemizde ise Türk Standartları Enstitüsü (TSE) tarafından hazırlanan TS 266 olarak bilinen içme sularının fiziksel ve kimyasal özelliklerini gösteren normlara göre müsaade edilebilen ve maksimum eser element konsantrasyonları Çizelge 3.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2 TS 266’a göre eser element konsantrasyonları (TSE 266, 2005)

| Eser Anorganik Madde | Müsaade Edilebilen Konsantrasyon (mg/lt) | Konsantrasyon (mg/lt) |
|----------------------|------------------------------------------|-----------------------|
| Pb                   | -                                        | 0.05                  |
| Se                   | -                                        | 0.01                  |
| As                   | -                                        | 0.05                  |
| Cr <sup>+6</sup>     | -                                        | 0.2                   |
| CN <sup>-</sup>      | -                                        | 0.01                  |
| F <sup>-</sup>       | 1                                        | 1.5                   |
| Fe                   | 0.3                                      | 1                     |
| Mn                   | 0.1                                      | 0.5                   |
| Cu                   | 1                                        | 1.5                   |
| Zn                   | 5                                        | 15                    |

Genel olarak eser elementlerin kullanıldıkları yerler ve meydana getirdikleri başlıca sorunlar şunlardır;

**Arsenik:** Tarımda kullanılan insektisit, herbisit ve pestisitler gıda maddelerinin As ile kirlenmesinde önemli etkenlerdir. As ayrıca yarı iletken endüstrisinde de kullanılmaktadır.

Düşük dozda arseniğin etkisinde kalmak mide bulantısı, ishal, karın ağrısına ayrıca kırmızı ve beyaz kan hücrelerinin azalmasına sebep olmaktadır. As ile kirlenmiş sütte zehirlenen bebeklerde, karaciğer büyümesi ve kansızlık belirtileri, bazılarında deride kahve renkli pigmentler, tırnaklarda çizgiler ve anormal elektrokardiyogram saptanmıştır. Sudan zehirlenen yetişkinlerde deri dökülmesi, deride nasır şeklinde kalınlaşma, idrarda protein ve reflekslerde yavaşlama görülmüştür. Yüksek dozda As etkisi altında kalındığında ise deride renk değişimi ve deri, karaciğer, akciğer, mesane, kemik ve solunum sistemi kanseri de görülebilmektedir.

**Kadmiyum:** Cd ve bileşikleri; boya (boyar madde ve mürekkep üretimi), cam, tekstil, elektrik, pil, fungusit, insektisit ve metal alaşımlar ile sentetik polimerlerin üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Cd'un en önemli etkisi hipertansiyona neden olmasıdır. En fazla etkilenen organ böbreklerdir. Cd'un en önemli kronik zehirlenmesi Japonya'da görülmüştür. İtai-İtai olarak adlandırılmıştır. Cd'un bazı kişilerde akciğer kanserine neden olduğu tespit edilmiştir.

**Krom:** Cr ve bileşikleri deri, metal ve ağaç endüstrisi gibi farklı alanlarda kullanılmaktadır. Cr (VI) bileşikleri Cr (III) bileşiklerinden çok daha zehirleyicidir. Cr etkisi altında kalan kişilerde en sık görülen problem solunum yolu rahatsızlıklarıdır. Bu rahatsızlıklar; burunda tahriş, astım, öksürük, hırıltılı nefes alıp vermedir. Ayrıca ülser, anemi ve üreme sisteminde bozukluklara sebep olmaktadır. Bunların dışında Cr (VI) akciğer kanserine ve mide tümörlerine neden olmaktadır.

**Bakır:** Cu ve bileşikleri otomotiv, metal kaplama ve tarım endüstrisinde kullanılmaktadır. Cu solunum yollarında tahriş, öksürüğe ve burunda akıntıya sebep olmaktadır. Ayrıca akciğerde fibrosis, bazen de nodül oluşumuna neden olmaktadır. İştahsızlık, mide bulantısı ve ishal gibi şikayetlerin yanı sıra hematolojik olarak hemoglobin ve eritrosit seviyesinde azalma da görülebilmektedir. Maalesef yüksek dozda Cu elementinin etkisinde kalmak ölümle sonuçlanmaktadır.

**Kurşun:** Pb ve bileşikleri akü, petrol-boya endüstrisinde, pillerde, elektrik kablolarında, seramiklerin renklendirilmesinde, plastiklerde stabilizatör olarak, alaşımlar, cam ve insektisit endüstrisi ile boru ve kapların parlatılması gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Pb sinir sistemi, kan, mide, bağırsak ve böbrekler üzerinde olumsuz etkilere neden olmaktadır. Üreme organları ve akciğerler de etkilenen organlardır. Pb'un akut belirtileri kalp yetmezliği, koma ve ölümdür. Deney hayvanlarında kansere neden olduğu da saptanmıştır.

**Civa:** Hg ve bileşenleri; asetaldehit ve viniklorit gibi sentetik endüstriyel maddelerin üretiminde katalizör olarak, sodyum klorürden (NaCl) sodyum hidroksit (NaOH) ve klor (Cl) üretiminde elektrot olarak, termometre ve elektrikli aletlerin üretiminde, endüstriyel kontrol aygıtlarında, tarım ilaçlarında fungusit olarak, ayrıca boya ve kağıt endüstrisinde de kullanılmaktadır. Hg zehirlenmesi sonucu ortaya çıkan klinik ve patolojik bulgular; halsizlik, ağız ve dudaklarda yanma, yürümede dengesizlik, işitme ve görme bozuklukları, reflekslerin yavaşlaması ve zihinsel bozukluklar şeklindedir.

**Çinko:** Galvanize demir, bronz, beyaz boya, cam, kağıt yapımı, fungusitler, akü ve kauçuk lastik endüstrisinde kullanılmaktadır. Tıpta; dermal ürünler, antiseptikler, insülin preparatlarında da kullanılır. Zn'nun toksikolojik belirtileri; kısa süre etkisi altında kalındığında mide krampları, ishal, mide bulantısı şeklinde gözlenmektedir. Uzun süre etkisi altında kalınırsa, anemi, pankreas rahatsızlıkları ve yüksek yoğunluklu lipoprotein (HDL) kolesterol seviyesinde azalma tespit edilmiştir. Deney hayvanları üzerinde kanserojenik etkisi saptanmıştır.

**Nikel:** Maden filizleri, tasfiye fırınları ve rafineri atıkları Ni kirliliğinin en önemli etkenleridir. Elektronik, çelik, pil ve gıda endüstrisinde kullanılmaktadır. Ni organizmada ribonükleik asit (RNA) gibi moleküllerle kuvvetlice bağlanabilir. Sistin, metiyonin ve histidin gibi aminoasitler, fosfolipidler, asetil koenzim A ve sitrik asit gibi komponentlerle birleşebilir. Ni genellikle alerjik reaksiyonlara neden olmaktadır. Yaklaşık olarak toplumun %10-20'sinde Ni alerjisi görülmektedir. Bu insanlar Ni içeren mücevherler taktıklarında o bölgede döküntü meydana gelmektedir. Ayrıca egzamaya da neden olmaktadır. Uzun süre Ni etkisi altında kalındığında ise kronik bronşit ve akciğer fonksiyonlarında azalma görülür. Rusya'da Ni rafinasyon işçileri üzerinde yapılan bir çalışmada, mide ve akciğer kanserine yakalanma oranının yüksekliği dikkat çekicidir.

**Kobalt:** Co metali genelde alaşım olarak uçak motorları, magnetler ve kesme aletleri gibi endüstriyel alanlarda kullanılırlar. Ayrıca Co bileşikleri renk vermek için cam, seramik ve boya endüstrilerinde kullanılmaktadır. Vücut için gerekenden fazla Co metali almak, nefes almada güçlük, astım, zatürre, hırıltılı nefes alıp verme ve ciltte kırmızı beneklerin oluşumuna neden olmaktadır. 1960'lı yıllarda bazı içki üreticileri köpüğü stabilize edebilmek için biraya Co tuzları eklemişlerdir (0.04-0.14 mg Co/kg). Aşırı miktarda bira tüketen bazı insanlarda kalp sorunları oluşmuş hatta bazıları hayatını kaybetmiştir (Hayes, 2001; [11] ).

#### 4. YÜZEY KAPLAMALARI

Bir malzeme yüzeyine başka bir malzeme katılması ya da çöktürülmesi (metal-alaşım bileşik-seramik kaplama, boya-cam-beton-emaye kaplama vb.) işlemine yüzey kaplama ismi verilmektedir.

Yüzey işlemlerinin önemli bir grubu olan yüzey kaplamaları kullanılan malzeme cinsine göre belli başlı 2 gruba ayrılır.

- Metalik olmayan kaplamalar
- Metalik kaplamalar

##### 4.1 Metalik Olmayan Kaplamalar

###### 4.1.1 İnorganik kaplamalar

İnorganik kaplamalar kimyasal reaksiyon sonucu metal yüzeyinde oluşturulan oksit, tuz, emaye ve seramik kaplamalardır. İnorganik kaplamalara örnek olarak; sıcak bazik çözeltilere daldırma yoluyla çeliğin yüzeyinde oksit tabakasının oluşturulması, anodik oksitlenme yoluyla alüminyum yüzeyinin  $Al_2O_3$  kaplanması ve çelik parçaların fosfatla kaplanması verilebilir.

İnorganik kaplamaların diğer bir türü de emaye kaplamalardır. Emaye kaplamalar bir oksit bileşiminden oluşan, sıcaklığın artmasıyla önce yumuşayan, sonra sıvılaşıp cam yapısındaki kaplamalardır. Emaye kaplamalar, yaş elektrostatik püskürtme, elektrostatik daldırma, elektrostatik toz püskürtme gibi yöntemlerle uygulanır. Bir diğer inorganik kaplama çeşidi de seramik kaplamalardır. Bu kaplamalar; oksitler, silikatlar, karbürler, borürler ve nitrürler gibi seramik esaslı malzemelerin ısıp püskürtme teknikleri (alev, plazma, detonasyon) gibi tekniklerle metal yüzeyine uygulanması ile elde edilir. Ayrıca en çok kullanılan seramik kaplama malzemeleri de metal oksitlerdir. Bunlar özellikle aşınma direnci, korozyon direnci, ısıp bariyer gibi bazı özelliklerinin iyi olmalarından dolayı tercih edilir (Evcin, 2006).

###### 4.1.2 Organik kaplamalar

Boyalar organik kaplamaların en önemli çeşididir. Boyalar pigmentle ve bunları askıda tutan taşıyıcıların karışımından oluşmaktadır. Genel olarak boyalar; güzelleştirme boyaları, tanıma boyaları, koruyucu ve tecrit edici boyalar olmak üzere çeşitli tipte imal edilirler. Boya ve benzeri kaplama malzemeleri ile korozyon kontrolü çok yaygın bir yöntemdir. Bu

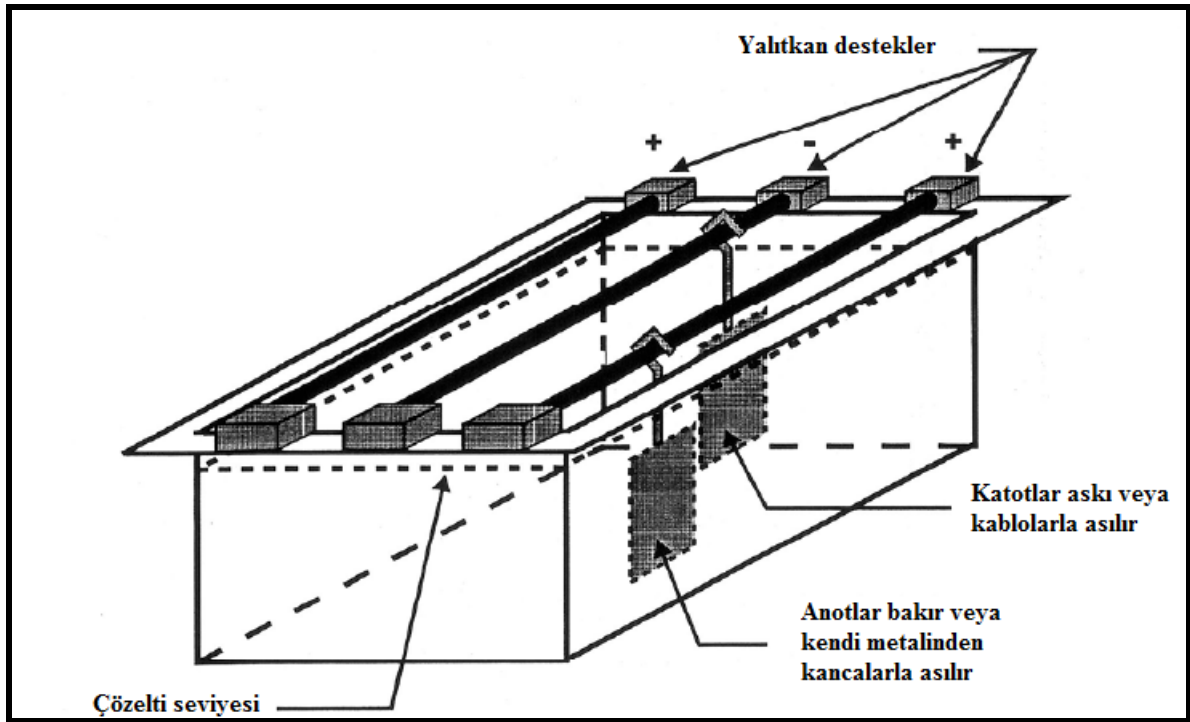
uygulamanın çok yaygın olmasının başlıca nedenleri; uygulama kolaylığı, maliyetinin düşük olması, koruyucu özelliği ve tüm bunların yanında dekoratif özelliğinin olması da sayılabilir (Evcin, 2006).

## 4.2 Metalik Kaplamalar

Metal kaplama farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir. Bu yöntemler aşağıdaki gibidir.

### 4.2.1 Askı (Tank) kaplama

Askı kaplamalar genellikle dikdörtgen şeklindeki kaplama tanklarında bazen de dairesel veya özel bir şekilde olabilir. Tipik bir dikdörtgen kaplama tankı Şekil 4.1’ de gösterilmiştir. Bu tankın içinde kaplama çözeltisi bulunur ve seramik, cam, demir, çelik, tahta, kauçuk, fiberglas, plastik gibi değişik yapı malzemelerinden oluşur. Kaplamaya yardımcı olması için tank boyunca bir veya daha fazla Cu veya pirinç bara yerleştirilmiştir. Buna katot barası veya malzeme barası denir.



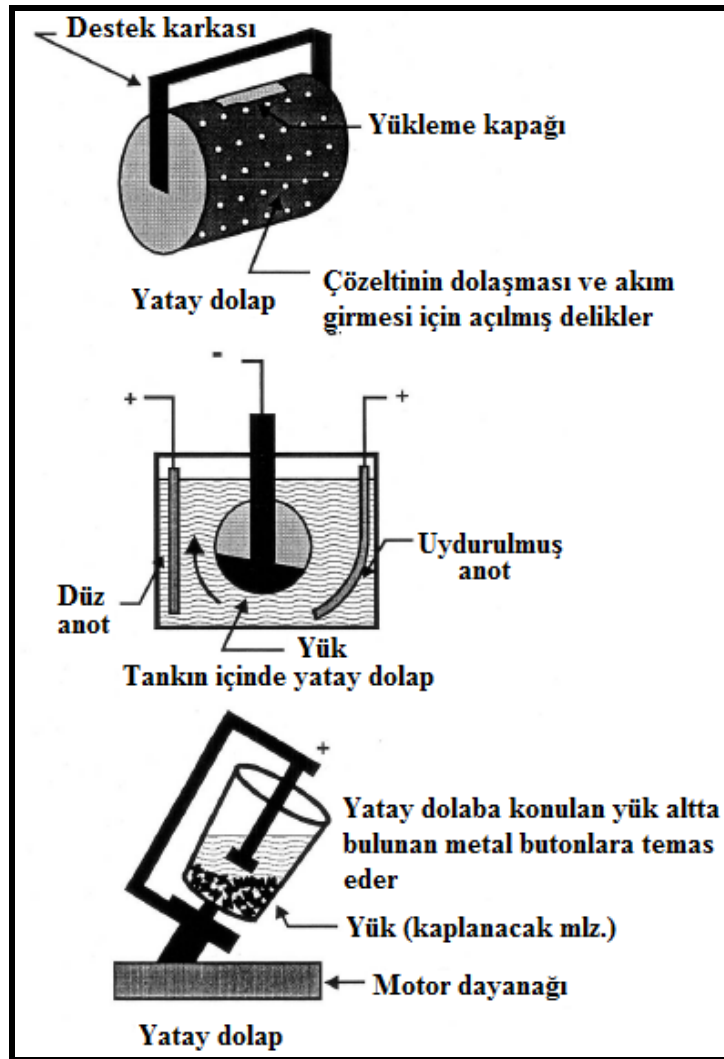
Şekil 4.1 Tipik bir kaplama tankı [12].

Şekil 4.1’deki tankta katot barası tankın ortasındadır. Geniş tanklarda anot baraları arasına üç katot barası eşit aralıklarla yerleştirilebilir. Katot barasının karşısında bulunan Cu veya pirinçten baralara anot barası (bağlantı barası) adı verilir. Anot baraları birbirlerine genellikle kalın Cu kablo veya bara ile ve en son da redresörün artı (pozitif) ucuna bağlanırlar. Katot ve

anot baraları birbirlerinden ve kaplama tankından tankın iki ucundaki yalıtkan desteklerle yalıtılmıştır. Bu yalıtkan destekler genellikle porselen, plastik veya tahta takozdur [12].

#### 4.2.2 Dolap kaplama

Kaplanacak madde çok küçük ebatta ve fazla sayıda ise askı kaplama pratik bir yöntem olmaz ve dolap kaplama yöntemi tercih edilir. Bu kaplama yönteminde kaplanacak malzeme genelde küçük hacimlidir, silindirik veya hegzagonal şekilli dolaba boşaltılır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Tipik kaplama dolapları [12]

Eğer dolap doğru şekilde yapılmış ve düzenlenmişse, çok küçük ve aynı şekilli malzeme üzerinde mükemmel uniform kaplama elde edilir. Kaplama dolaplarının çeşitli türleri vardır. Her birinin üstün ve eksik yönleri mevcuttur. Silindirik veya yatay tip dolapta; anotlar anot busbarına bağlıdır ve dolabın dış yüzeyine bazı durumlarda uyar bazen uymaz. Dolaba uyan anotlarla daha iyi sonuçlar elde edilir. Açılı tip dolapta; anot çözeltinin içinde ve kaplanan

malzemenin üzerindedir. Bununla beraber özel tasarlanmış açılı tip dolaplar delikli olup anotlar dolabın dışındadır. Basit bir açılı tip dolabın; düşük elektriksel dirençten dolayı üstünlükleri vardır fakat kaplama bittikten sonra içindeki çözelti boşaltılmalıdır.

Ayrıca çözünmez anot veya torba kullanılmazsa anot parçacıkları kaplanan malzemenin üzerine çöker ve bozuk kaplamaya neden olur. Dolabın tipi yapılacak işleme göre seçilmelidir [12].

### **4.2.3 Özel kaplama teknikleri**

#### **4.2.3.1 Fırçayla (seçici) kaplama**

Fırça ile kaplama tankta kaplamaya uygun olmayan geniş cisimlerin veya bunların bir kısmının kaplanmasında uygulanır. Kaplama bu işe uygun bir yerde yapılabilir. Fırça ile kaplamada elektrolit pasta veya ağdalı sıvı formundadır (kalınlaştırılmış elektrolit) ve özel katot fırçası ya da sünger ile sürülerek bir doğru akım kaynağından elektrik verilir. Kaplanan malzeme katot gibi, fırçanın içindeki metal levha ise anot gibi davranır. Malzemenin fırçalanması ve kaplanması eşzamanlı olarak yapılır. Göreceli olarak küçük alanları ince bir tabaka ile kaplamak için uygundur. Bununla birlikte geçmişte fırçaya sürtünerek döndürülebilen el aletleri vb. onarımında kalın metal katmanları kaplamak için kullanılmıştır [12].

#### **4.2.3.2 Sprey kaplama**

Sprey kaplama yöntemiyle küçük bir bölgeye göreceli olarak kalın bir kaplama hassas bir şekilde yapılabilir. 1960'ların başlarından itibaren kullanılmaya başlanmıştır. Yarı iletken kaplamacılığında kullanılan bir tekniktir [12].

#### **4.2.3.3 Daldırma kaplama**

Elektro motor kuvvet (EMF) tablosundaki bir metal kendinden aşağıdaki bir metalle yer değiştirebilir. Altın suyuna batırma, renklendirme ve kalaylamada sık kullanılan bir yöntemdir [12].

#### **4.2.3.4 Akımsız kaplama**

Metal tabakası kaplama kabının ya da tankın içyüzünde değil sadece kaplanacak yüzeyde oluşur ve kaplanacak cisme ön işlem uygulandığı için katalizör gibi davranır. Bu nedenle

sadece kaplanması istenen cismin yüzeyi kaplanır. Akımsız Ni kaplama bu işlem için verilebilecek iyi bir örnektir. Tampon çözeltisinde bulunan hipofosfit iyonları Ni çözeltisini indirger [12].

#### **4.2.3.5 Anodizasyon**

Bu anodik bir işlemdir (işlem anotta gerçekleşir) ve esasen aluminyumu Mg gibi metallere karşı korumak ve dekoratif aluminyum elde etmek için kullanılır [12].

#### **4.2.3.6 Elektrikli parlatma**

Bir başka anodik işlemdir ve çok parlak metaller elde etmek için kullanılır [12].

#### **4.2.3.7 Elektroforetik kaplama**

Elektriği iletmeyen malzemelerin veya kısımların özel bir kaplama çözeltisinden elektrik akımı geçirmek suretiyle kaplanması işlemidir. Uniform şekilde boya kaplamada kullanılması yeni gelişmekte olan kullanım alanlarına tipik bir örnektir [12].

#### **4.2.3.8 Vakumlu kaplama**

Bu işlemde elektroliz yeralmadığı için aslında bu isimlendirme yanlış kullanılmaktadır. Metali yüksek vakumda buharlaştırarak vakum haznesinin içindeki askıda asılı olan malzemeye kaplanması işlemidir. Pahalı olmayan bir metal sonlandırma işlemi haline gelmiştir [12].

#### **4.2.3.9 Buharla kaplama**

Vakumlu kaplamaya çok benzer. Buhar veya gaz formunda bulunan metal (element veya bileşik şeklinde olabilir) ısıtma veya katalizör etkisi ile kaplanmak istenen cisimlere kaplanır [12].

#### **4.2.3.10 Darbeye karşı kaplama**

El aletlerinin Zn ile kaplanmasında kullanılan bir kaplama tekniğidir. Zn tozu ve katalizör ile hazırlanmış çözeltide çekiç başlarının kaplanması işi güzel bir örnektir. Zn parçacıkları dolapta veya varilde karıştırılan çelik malzemenin yüzeyine kaplanır. Bu yöntem 15 yıl kadar geçmiş olmakla birlikte kısıtlı bir alanda kullanılmaktadır [12].

#### **4.2.3.11 Kompozit kaplama**

Alüminyum oksit ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) veya elmas tozu gibi iletken olmayan maddelerin Ni gibi metaller üzerine kaplanmasında kullanılır. Aşınmaya dayanıklı, sert malzeme elde etmek amacıyla uygulanır. Yeni bir teknik olmamasına karşın yeni yeni önem kazanmaktadır [12].

#### **4.2.3.12 Elektrikli şekil verme**

Malzemenin tümüne veya bir kısmına kaplama işlemi ile şekil verilmesi amacıyla uygulanır. Gelecekte geniş bir uygulama alanı bulması muhtemeldir [12].

#### **4.2.3.13 Jel kaplama**

Akışkan çözelti yerine jelin içerisinde kaplama işlemi gerçekleşir. Dolap kaplamada zaman zaman kullanılır [12].

#### **4.2.3.14 Akmalı kaplama**

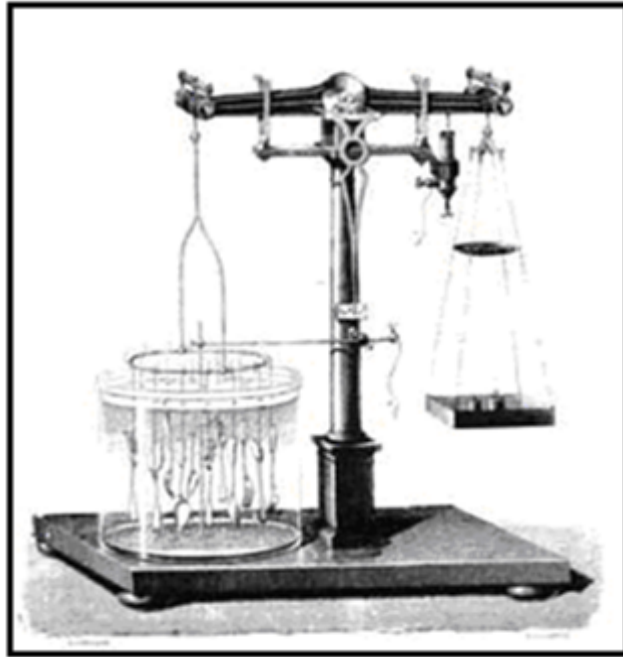
Eski bir prensibe bağlı olarak yapılan yeni bir kaplama tekniğidir. Elektrik kaynağına bağlı olmasa da bazı noktaların kaplanmasını sağlar [12].

## 5. METAL KAPLAMA ENDÜSTRİSİ

Günlük hayatımızda yüzeyi elektrolitik yöntemlerle kaplanmış birçok ürün kullanılmaktadır. Bu ürünler pek çok farklı amaca hizmet etmektedir. Malzemeyi korozyondan korumak ayrıca malzemeye dekoratif görüntü, özel yüzey özellikleri (elektrik iletkenliği, reflektans özellik, vb.), mekanik, fiziksel ve kimyasal özellikler kazandırmak amacıyla kurulmuş önemli bir endüstri dalıdır (Wang vd., 2004). Sadece korozyon nedeni ile ortaya çıkan ekonomik kayıp tüm dünyada milyar dolarları bulmaktadır. Günümüzde doğal kaynakları ve sarf malzemelerini olabildiğince az tüketmek için doğayı korumaya ve enerji tasarrufuna odaklanmış işlemler tercih edilmektedir [13]. Bir ülke ekonomisinde metal kaplamacılığının önemi büyüktür. Ağır sanayiden hediyeelik eşya endüstrisine kadar hemen her sahada kullanılmaktadır.

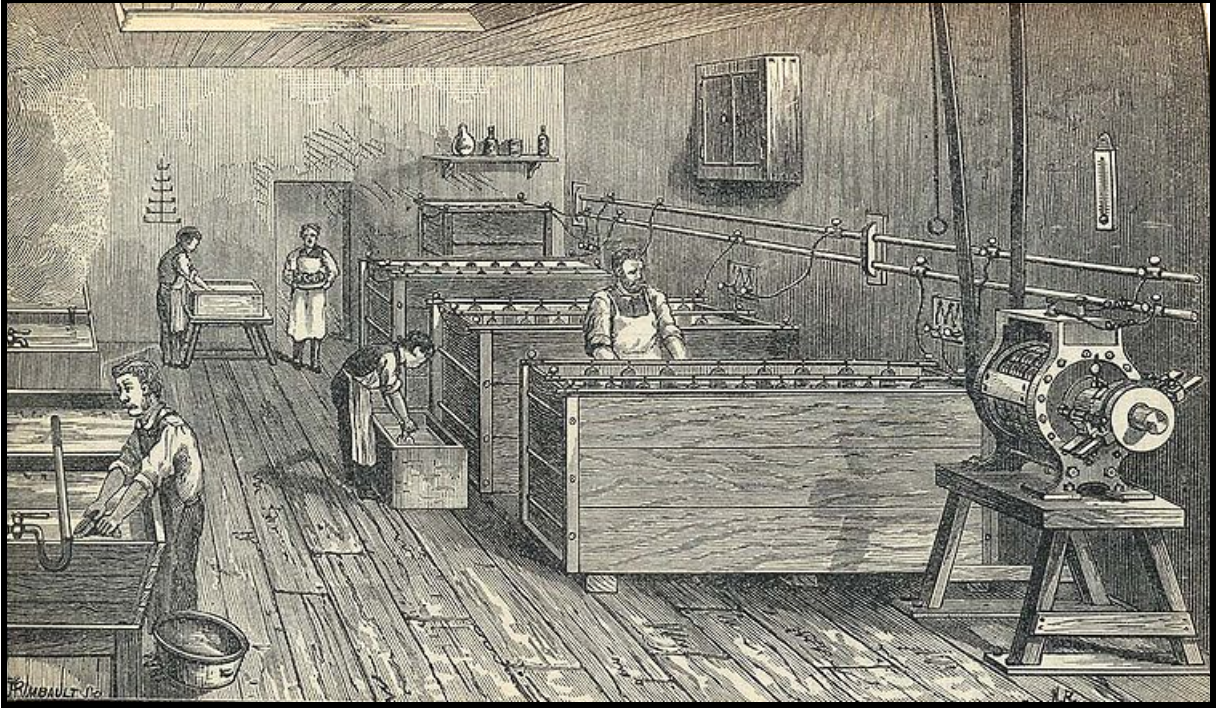
### 5.1 Metal Kaplama Tarihi

Elektrolitik yolla metal kaplama 1800'lü yıllarda başlamıştır. Bir üniversitede profesör olan İtalyan kimyacı Luigi Brugnatelli, 1805'te ilk kez gümüş plakalar üzerine altın kaplamıştır. Yine 1800'lü yıllarda R. Boettger ilk Ni kaplamayı yapmıştır. Banyo içeriği nikel sülfat ( $\text{NiSO}_4$ ) ve amonyum sülfattır ( $\text{NH}_4\text{SO}_4$ ). 1840'da Henry and George Elkington ilk ticari gümüş ve altın elektro kaplamayı gerçekleştiren İngiliz üreticilerdir.



Şekil 5.1 19. yüzyılda altın ve gümüş kaplamada kullanılan terazi (Sebastian, 2001)

1849’ da ilk olarak ticari anlamda Ni kaplama başlamıştır. Daha sonraki yıllarda yeni içerikler geliştirilmiştir.



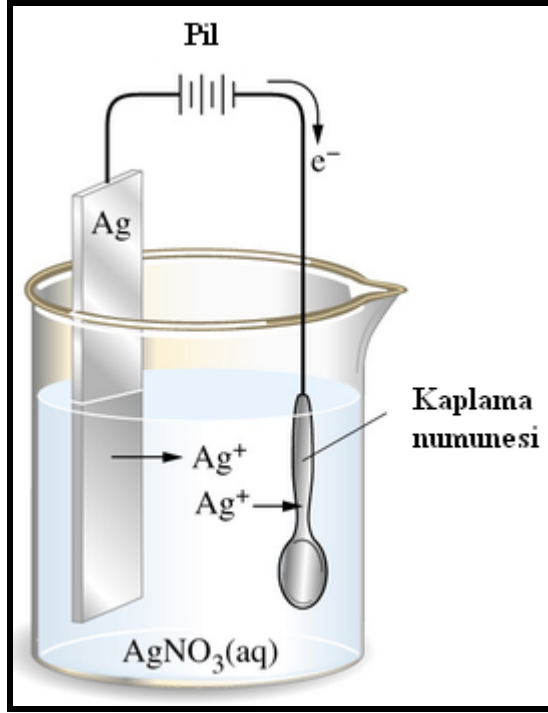
Şekil 5.2 Dinamo elektrik ile Ni kaplama [14]

Karbonlu anotlar kullanılmaya başlanmıştır. İlk Cr kaplamayı 1843’ te Antoine Clesar Becquerel uygulanmıştır. Yaptığı çalışmalarda krom klorür ( $\text{CrCl}_3$ ) ve krom sülfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  kullandığını belirtmektedir. Kromik asit ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ) çözeltisinden ilk krom kaplama 1856’ da Geuther tarafından yapılır. 1870-1940 yılları arasında anodik ve katodik reaksiyon prensipleri ve kaplama banyosu formülleri geliştirilmiştir. 1912’ de İngiltere’ de ilk parlatici kullanılmıştır. 1915’ ten sonra gelişmeler hızla artmıştır. Watt’s ve De Verter özellikle kaplamanın kalite kontrolü üzerinde durmuşlardır. 1935’ te Thompson pH kontrolünün önemini belirtir. Modern parlak Ni banyolarının ticari anlamda değer kazanması ve kullanılmasını Schlötter başlatır. Daha sonra bu alandaki gelişmeler devam eder.

Günümüzde artık platin, osmiyum ve rutenyum kaplamaları yapılabilmekte ve elektronik cihazlar için konnektörlerde, devre levhalarında ve elektrik bağlantılarında kullanılabilir. Ayrıca 1997’den bu yana Cu devre levhalarında 0.02 mikron kalınlıkta bir kaplama yapılabilir ([15]; Sebastian, 2001; Berk, 2004).

## 5.2 Elektrolitik Metal Kaplama

Metal kaplama yüzeylere elektrolitik birikim (Şekil 5.3) yolu ile uygulanır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal veya metal olmayan bir maddedir.



Şekil 5.3 Elektrolitik metal kaplama örneği [14]

Bir kaplama birimi başlıca bir katot, bir anot, bir elektrolit ve uygun bir kaplama banyosundan oluşur. Bunun yanında bazı ek araçlara da gereksinim duyulur. Bunlar elektrolitin karıştırılması ve saflaştırılması için gerekli olan ve herhangi bir otomatik kontrol için gerekli olan araçlardır (Saraç, 1995).

### 5.2.1 Elektrolit

Elektrolit, kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu bir çözeltilidir. Elektrolitte metali iyon halde bulundurmanın en basit yolu o metalin basit bir tuzunun çözeltisini kullanmaktır. Bazı durumlarda metal bir kompleks iyon halinde bulunuyorsa daha iyi bir kaplamanın elde edildiği saptanmıştır. Metal tuzunun ve yanında elektrolitin diğer bileşenlerinin bulunduğu kaplama en uygun birikim veren kaplamadır. pH kaplama banyolarında çok büyük önem taşır. Birikimin özelliklerini iyileştirmek amacıyla elektrolite genellikle organik maddelerden oluşan, bazıları ise kolloidal maddeler olan katkı maddeleri eklenir. Bu maddeler elektrolit içine çok az katılırlar (% 0.01) ancak bu miktar bile büyük değişimlere yetecek orandadır.

Elektrolitteki safsızlıklar istenmeyen özellikte birikimlerin oluşumuna sebep olur. Endüstriyel sistemlerin çoğunda çözünmeyen taneciklerin sürekli olarak filtre edilmesi gerekir (Saraç, 1995).

### 5.2.2 Anot

Metal iyonu derişimini sürekli olarak sabit tutabilmek için genel olarak kaplanacak metalin çözünebilen türde anodu kullanılır. Elektrolitte sabit bir metal iyonu derişiminin sağlanması anottaki akım veriminin katottaki ile aynı olmasına bağlıdır. Anodun pasifleşmesi önlenmesi gereken bir durumdur. Bazı koşullar altında anodik reaksiyon metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabakanın oluşumuna neden olur ve anot bu oksit tabakası tarafından pasif hale getirilir. Eğer pasifleşme gerçekleşmişse elektrot potansiyeli değişir ve oksijen açığa çıkar. Kaplama biriminde koşullar pasifleşme olmayacak şekilde ayarlanmalıdır. Bu ise elektrolit ve akım yoğunluğunun doğru olarak seçilmesi ile olasıdır. Bunun dışında anodun cinsi ve anot polarizasyonunun büyüklüğü de kaplamayı etkileyen önemli faktörlerdir (Saraç, 1995).

### 5.2.3 Katot

Kaplama işlemine başlamadan önce kaplanacak metalin yüzeyindeki yağ, pislik ve diğer tabakaların giderildiği ön işlemlerin mutlaka uygulanması gerekmektedir. Kaplama banyosunda kaplanacak metal katot olarak bağlanır. Eğer kaplanacak yüzey metalik değilse kaplamadan önce yüzey üzerinde uygun bir iletken tabakanın oluşturulması gereklidir (Saraç, 1995).

### 5.2.4 Kaplama tankı

Kaplama tankından istenen başlıca özellik kaplama banyosunun bulunduğu kabın elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmış olmasıdır. Genellikle çelik tanklar alkali elektrolitler Pb kaplı tahta kaplar ise asit elektrolitler ile kullanılır. İşlem sıcaklığı ve ısıtmanın şekli tankın yapılacağı maddenin seçiminde önemli etkindir. Normal bir kaplama işleminde kaplanacak parça uygun bir taşıyıcıdan bir iletken tel ile banyo içine asılır, anotlar benzer şekilde tank içine asılır. Bu sistem vida, somun gibi küçük parçalar için uygun değildir, bunlar için dolap kaplama yöntemi kullanılır. Bu yöntemde çok sayıda küçük parça elektrolit içeren ve dönen bir dolap içine doldurulur. Bazı sistemlerde varil dikey bir eksen etrafında tüm silindirik tankın dönmesi şeklindedir. Bunun dışında bu sistemin yerine geçebilecek başka bir

sistemde, enine kesiti hegzagonal olan delikli bir plastik kaplama tankında yatay olarak yerleştirilen ve plastik dolabın boyuna doğru olan eksen etrafında döndürülür.

Kaplama sisteminin özellikleri yalnızca kaplanan metalle değil aynı zamanda kaplama yapılacak olan yüzeyin özelliklerine göre de değişmektedir (Saraç, 1995).

### **5.2.5 Kaplama öncesi yüzey hazırlık işlemleri**

Temel metale iyi yapışık ve dayanıklı bir tabakanın elde edilmesinde en önemli faktör kaplanacak parçanın yüzeyinin temizliğidir. Kaplanacak parçaların, kaplama banyolarına girmeden önce tabi tutulacağı işlemler çok önemlidir. Kaplanacak yüzeyin temizliği eksik ise yapılan tüm çalışmalar sadece malzeme, zaman ve enerji kaybına sebep olur (Berk, 2004).

#### **5.2.5.1 Pas giderme**

Demir ve çelikten üretilmiş parçaların yüzeyindeki oksit ve pasın giderilmesi için tuz ruhu ve  $H_2SO_4$  tek başına veya her ikisinin karışımı şeklinde uygun konsantrasyonlarda kullanılır. Bu asitlerin yanı sıra pas ve kireç çözücüsü de alternatif olarak kullanılmaktadır (Berk, 2004).

#### **5.2.5.2 Elektrolitik polisaj**

Metal, elektrolitik bir pilde anot olarak kullanılır. Metalin çözünmesi ile yüzeydeki pürüzler kalkar ve yüzey düz ve parlak olur. Elektrolitik parlatma işlemi her metal için özel banyolarda yapılır (Berk, 2004).

#### **5.2.5.3 Kimyasal polisaj**

Dışarıdan bir potansiyel uygulamadan, metali kendisini çözen bir banyoya daldırıp kimyasal çözülmeye uğratarak yüzeyinin düzeltilip parlatılmasıdır. Reaksiyonun yürüyüşü elektrolitik parlatmaya benzer, tek farkı burada iki ayrı elektrot (anot ve katot) olmayıp, anot ve katot olarak oluşmakta ve anodik bölgeler film yardımıyla aşınmaktadır (Berk, 2004).

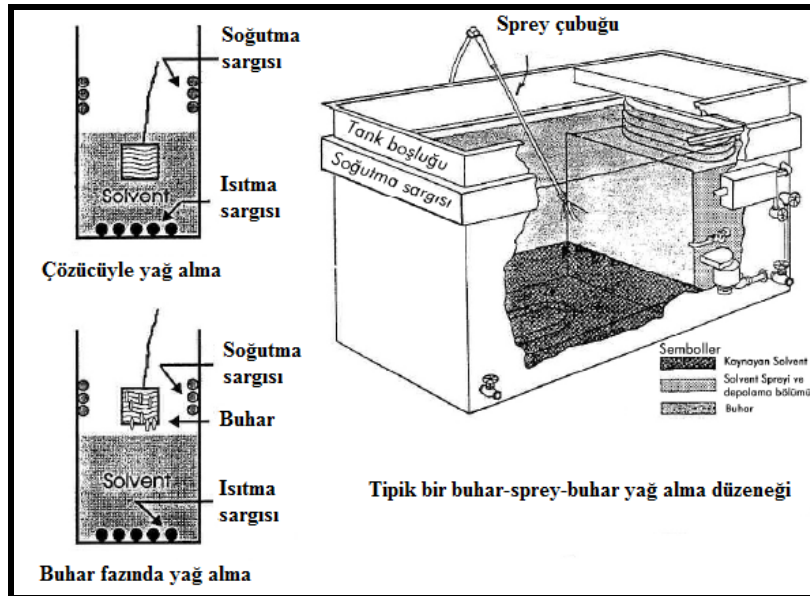
#### **5.2.5.4 Yağ ve cila artıklarını temizleme**

##### **a) Çözücü ile yağ alma**

Çözücü ile yağ alma işleminin prensibi, bir çözücü (diğer maddeleri çözen bir sıvı) kullanılarak metal yüzeyindeki kirliliğin giderilmesine dayanmaktadır. Metal yüzeyinde en sık rastlanan kirlilikler gresyağı ve yağdır. Bunun yanında cila, katran, reçine, zamk ve katı

yağlara daha az rastlanır. Bu tip kirleri gidermek için kullanılan çözücülerden bazıları kerosen, benzin, karbon tetraklorür gibi çözücülerdir. Fakat bunlardan çoğu patlayıcı ve alev alıcı olduğundan çok azı kullanıma uygundur. Çözücü ile yağ almada temizlenecek parça çözücünün bulunduğu tanka el ile veya mekanik olarak daldırılır. Parça tankta iken çözücü sıvı ve/veya çözücünün buharı malzemenin yüzeyindeki yağı çözer. Eğer temizlenecek metal parçanın üzerinde kalın bir gresyağı tabakası varsa parça çözücü tankına batırılıp çıkarılması yeterli olmamaktadır. Gres tamamen çözünmüş olsa bile, parçanın üzerinde gres içeren bir miktar çözücü kalacaktır. Bu çözücü de tamamen buharlaştığında geride ince bir tabaka halinde gresyağı kalır. Bu zorluğun üstesinden gelmek için çözücü ile yağ alma işleminden sonra çoğu kez “Buhar Fazında Yağ Alma” olarak bilinen işlem uygulanır. Şekil 5.4’de tipik bir yağ alma işlemi görülmektedir.

Yağ almada en çok kullanılan çözücüler klorlu hidrokarbonlar grubundandır (florlu hidrokarbonlar, Freonlar). Örneğin Freon 113 de yağ alma çözücüsü olarak kullanılmıştır fakat artık kullanılmamaktadır. Geçmişte en sık kullanılan çözücülerden ikisi Trikloretilen (Triklor veya TCE) ve Perkloretilendir (Perklor veya PCE). Bu iki çözücü göreceli olarak kararlılardır, yanmazlar veya patlamazlar ve gres ile diğer yağlar için mükemmel çözücülerdir. Ticari adıyla Triklor 360.2 K’ de kaynar, Perklor ise 394.1 K’ de kaynar. İkisi de birbirine benzer ve kolaylıkla ayırt edilebilen kokuya sahiptirler, dumanları zehirli olduğundan yağ alma işleminde kullanılan malzemeler dikkatle gözlenmelidir.

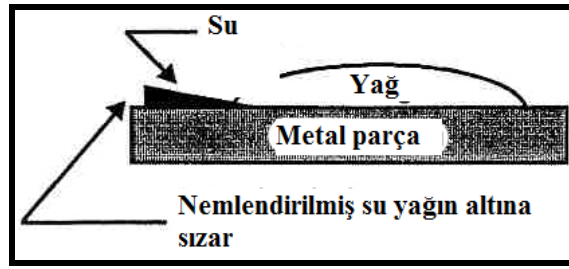


Şekil 5.4 Yağ alma işlemleri [16]

### b) Çözücüsüz Temizleme -Alkali Yağ Alma

Alkalik yağ alma işleminde temizlenecek malzemenin batırılacağı banyo NaOH, sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sodyum metasilikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) gibi kuvvetli alkali kimyasal içermektedir. Banyo, kaynama noktası yakınlarına kadar ısıtılır. Gres yağı ve yağların olduğu kadar katı metal ve kir parçacıklarının giderilmesinde de etkili bir yöntemdir.

Bu tip banyoların önemli bir etkisi de tüm bitkisel ve hayvansal yağları sabunlaştırmasıdır. Bitkisel ve hayvansal yağlar kostik veya başka alkali madde ile reaksiyona girerek sıcak suda çözünebilen sabun şeklini alır. Eğer mineral yağları veya gresleri mevcutsa bunlar sabunlaşmazlar. Emülsifikasyon denilen ve yüzey temizlemede kullanılan bir başka işlem uygulamak gerekir. Bu işlemde mineral yağı veya gres minik küresel parçacıklara bölünür ve etrafları suyla dolar, böylece tekrar biraraya gelme ve daha büyük bir parça oluşturma şansı kalmaz. Yağ parçacıkları bu şekilde süspansiyonda asılı kalır ve temizlenen yüzeye tekrar yerleşmez (Şekil 5.5) [16].



Şekil 5.5 Yüzey aktifin etkisi [16]

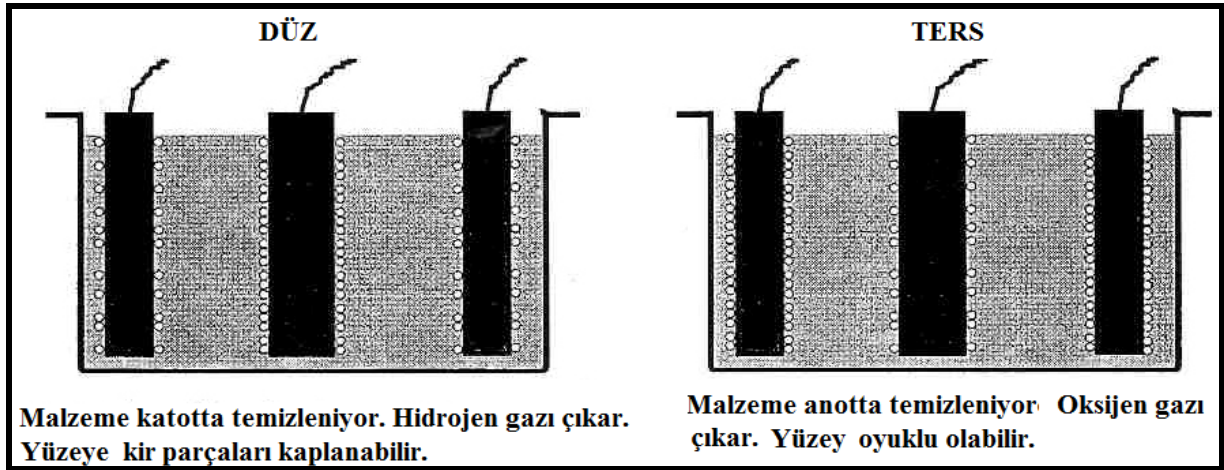
### c) Emülsiyon ve Çift Fazlı Temizleme

Bu temizleme çeşidinde temizleme çözeltisi, yağları ve gresleri kolayca çözen ve deterjan kalitesini artıracak alkaliler içeren ikifazdan oluşmaktadır. Normalde diğer eklemeler yapılmadan çözücü tabakası suyun yüzeyinde duracaktır. Eğer bağlayıcı olarak bilinen kimyasal (molekülünün bir ucuna su diğer ucuna yağ, çözücü vb. bağlanarak bileşik oluşturan madde) varsa, yüzey aktif bileşiklerle ve nemlendiricilerle beraber iki farklı faz katmanlaşma olmayacak şekilde devamlı olarak emülsiyon halindedir (suyun içinde çözücü veya çözücünün içinde su). Bu tip bir temizleyiciye emülsiyon temizleyici denir. Bağlayıcılar ve emülsiyon sıvıları belli bir miktara indirgenebilir veya giderilebilir, iki katmana ayrılır ve sonuçta çift fazlı temizleyici ortaya çıkar. Tipik bağlayıcı kimyasallara çam yağı, kresilik asit ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ ), tetralin (1,2,3,4-Tetrahidronaftalin), heksalin (Sikloheksanol) ve potasyum oleat ( $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{KO}_2$ ) örnek verilebilir. Bu tip temizleme banyolarında çözücü ve/veya suda çözünen bağlayıcı kimyasal yağ veya gresle temas eder ve aynı şekilde çözer. Yağ ve su

tamamen karışmadığına göre bağlayıcı kimyasalın etkisi yağ küreciklerini çözeltiyse tam karışacak şekilde küçük parçalar haline getirmektir. Malzeme emülsiyon temizlemeden çıkarıldıktan sonra yüzey hiç kir kalmayana kadar temiz suda durulur. Bu tip temizleyiciler sıcak olarak kullanılır ve çelik tanklara konur [16].

#### d) Elektrolitik Yağ Alma

Metallerin elektrolitik temizlenmesinde alkali temizleme çözeltileri kullanılmaktadır. Temizlenecek parçayı anot veya katot olarak kullanarak çözeltiden elektrik akımı geçirilir (Şekil 5.6). Normal sıcaklıkta anodik veya katodik çalışarak birkaç dakika gibi zaman diliminde işleme tabi tutulur. Katotta çıkan hidrojen gazı miktarı anotta çıkan oksijen gazının iki katı olduğundan gazın temizleme etkisi katotta daha fazladır. Mineral yağlar sabunlaşmazlar, bu tür yağlar ultrasonik temizleme ile giderilmelidir [16].



Şekil 5.6 Elektrolitik yağ alma [16]

#### 5.2.5.5 Yıkama

Yağ alma işlemini takiben kaplanacak yüzey bol su ile yıkanmalıdır. Bu işlem pas alma aşamasından sonra tekrar yapılır (Berk, 2004).

#### 5.2.6 Kaplama sonrası işlemler

Kaplama işleminden sonra yıkanan parçalar kurutulur (Berk, 2004).

### **5.2.7 Kaplama kalitesine etki eden faktörler**

İyi bir elektrolitik kaplama için önemli olan parametreler banyo içeriği ve cinsi ve elektrolitte kullanılan parlaticı, nemlendirici kimyasallar ve bu maddelerin kullanımı ve seçimidir (Berk, 2004).

#### **5.2.7.1 Akım yoğunluğu**

Galvanoteknikte akım şiddetinin yerine elektrotların birim yüzeyine isabet eden akım şiddeti alınır. Buna akım yoğunluğu denilmektedir.

Akım yoğunluğunun artışının kaplamanın yapısı bakımından iki karşı etkisi vardır. Akım yoğunluğu artınca kristallerin oluşma hızı artmış olur ve kaplama ince yapılı olur. Fakat akım yoğunluğu daha da artınca katot dolayında deşarj olan metal iyonları çözelti içinden gelenlerle yeterince karşılanamadığından katotta bir fakirleşme meydana gelir, bunun sonucu kaplama homojen olmaz ve kalite bozulur, siyah ve süngerimsi kaplamalara yol açar. Katotta fazla hidrojen çıkışı akım yoğunluğunun artmış olduğuna işarettir (Berk, 2004).

#### **5.2.7.2 Konsantrasyon ve karıştırma**

Konsantrasyonun kaplama yapısı üzerine etkisi vardır. Kristallerin oluşum hızı büyük olacağından ince yapılı ve temel metale iyice yapışık, sağlam bir kaplama elde edilir. Katottaki yerel fakirleşmeyi karşılamak amacı ile banyoda kaplanacak malzemeyi hareket ettirmek yararlıdır. Ayrıca dibe çöken tortular, pislikler vs. gibi maddeler sebebiyle banyonun periyodik aralıklarla filtre edilmesi çok faydalıdır (Berk, 2004).

#### **5.2.7.3 Sıcaklık**

Sıcaklığın iki etkisi vardır. Bir taraftan difüzyonunu arttırarak kristallerin oluşum hızını artırıp küçük kristalli yapılar elde edilmesini sağlar. Diğer taraftan katot polarizasyonunu azaltır ve böylece büyük kristallerin oluşumuna ve bunların büyümesine yol açmaktadır, ayrıca hidrojen aşırı gerilimi de azalacağından hidrojen çıkışı kolaylaşacak ve kaplama süngerimsi yapıda olacaktır. Her banyonun çalışma sıcaklığı bellidir (Berk, 2004).

#### **5.2.7.4 pH'ın etkisi**

Elektrolitlerin belirtilen pH değerlerinin altında veya üstünde olması kaplama kalitesini derhal etkiler ve bozar. Sürekli kaplamalarda (örneğin dekoratif Cr hattında) ara yıkamalara alkali

banyolardan asidik kaplamalara geçerken, nötrleme vs. gibi pH değerini etkileyecek faktörlere çok dikkat edilmelidir. Asla pH ayarını yaparken sudkostik ve hidroklorik asit kullanılmamalıdır (Berk, 2004).

#### **5.2.7.5 Dağılma gücü**

Elektrolitik kaplamada, kaplamanın sadece görünümünün ve özelliklerinin istenilen şekilde olması yeterli değildir. Aynı zamanda kaplamanın, malzemenin tüm yüzeyinde aynı kalınlıkta olması da gereklidir. Ekonomik bakımdan kaplamanın minimum kalınlıkta olması istenir. Düzgün olarak şekillendirilmemiş bir malzeme (dekoratif amaçlı) üzerinde oldukça düzgün bir kaplamanın elde edilmesi için çözeltinin (elektrolitin) gösterdiği özelliğe dağılma gücü (throwing power) denir (Berk, 2004).

#### **5.2.7.6 Temel metalin ve elektrolitin yapısı**

Kaplamanın kalitesi üzerinde temel metalin etkisi büyüktür. Özellikle zamak döküm parçalarının kaplaması çok dikkat ister. Dökümün kalitesi ve içeriği çok önemli olup, soğuk ve itinasız bir dökümde yapı "poröz" süngerimsi olduğundan kaplama sonucunda bir müddet sonra kabarcıklar (kabarmalar) oluşur. Bu kaplamanın kötü oluşundan değil, temel metalin bozuk oluşundandır.

Elektrolitlerin yapısına gelince, kompleks tuzların elektroliziyle elde edilen kaplamaların normal tuzlarla elde edilenlerden daha üstün olduğu uzun zamandan beri bilinen bir gerçektir.

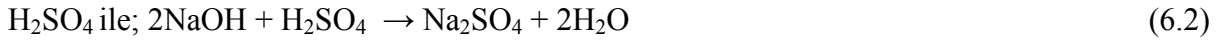
Özellikle Cd, Zn, Cu, altın ve gümüşün kaplamalarında bu metallerin çifte tuzları eritmek suretiyle “elektrolitler” hazırlanır (Berk, 2004).

## 6. METAL KAPLAMA ATIK SULARININ ARITIMI

### 6.1 Alkali ve Asidik Karakterdeki Suların Arıtımı

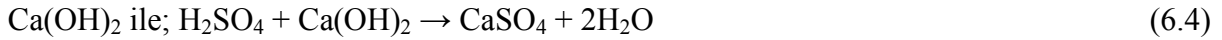
#### 6.1.1 Alkali karakterdeki sular (metal iyonları içermeyen)

Alkali karakterdeki sular, sıcak ve elektrolitik yağ alma banyoları ile bunların yıkama sularıdır. 6.1 ve 6.2 nolu denklemlerde gösterildiği gibi arıtılmaktadır (Berk, 2004).



#### 6.1.2 Asidik karakterdeki sular (metal iyonları içermeyen)

Asidik karakterdeki sular, asitle dağlama, oksit ve pastan giderme banyoları ve bunların yıkama suları ile; yağ alma banyolarından sonraki nötralizasyon banyolarını içerisine alır (Berk, 2004).



### 6.2 Siyanürün Arıtılması

En önemli ve üzerinde dikkatle durulması gereken siyanürlü yıkama sularıdır. Bunlar; Cu, Zn, Cd, sarı kaplama banyolarından sonraki yıkama sularıdır. Kimyasal oksidasyon ile zararsız hale getirilmektedir. Bu amaçla pek çok kimyasal kullanılmaktadır (Berk, 2004).

#### 6.2.1 Ozon ile arıtım

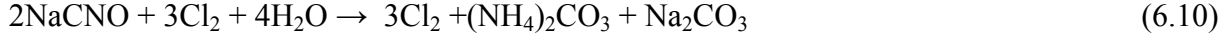
Siyanür içeren atıklar önce ozon (O<sub>3</sub>) ile siyanatlara daha sonra da karbondioksit (CO<sub>2</sub>) ve amonyağa (NH<sub>3</sub>) dönüştürülürler (Wang vd., 2004).



#### 6.2.2 Klor gazıyla oksidasyon

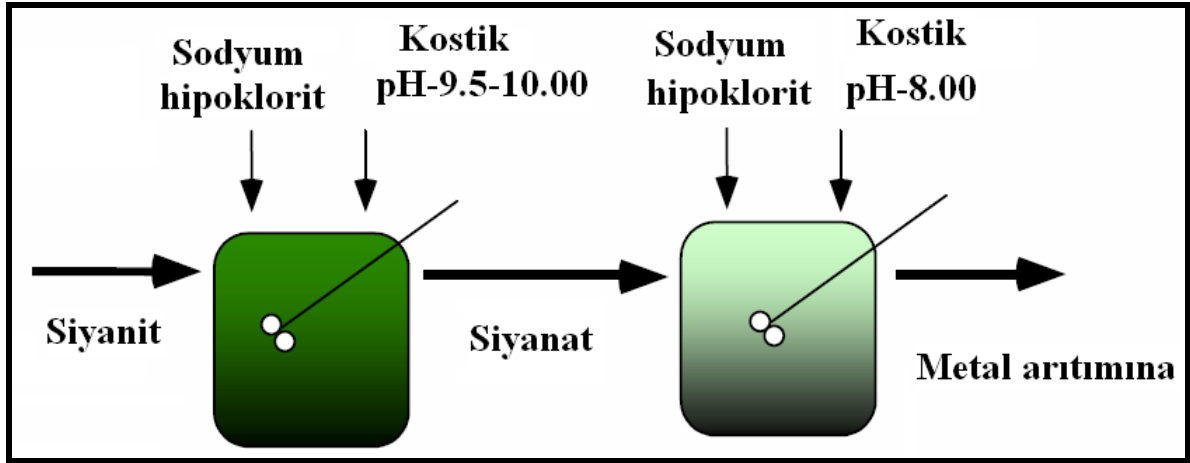
Siyanürün oksidasyonu iki basamakta gerçekleşmektedir (Wang vd., 2004).



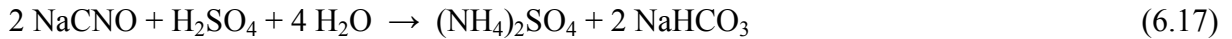
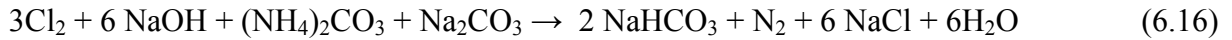
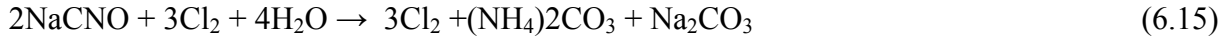


### 6.2.3 Sodyum hipoklorit ile oksidasyon

Siyanürün oksidasyonu klor gazında olduğu gibi iki basamakta gerçekleşmektedir (Wang vd., 2004).

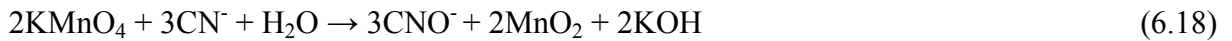


Şekil 6.1 Atık sulardan siyanürün kimyasal oksidasyon ile arıtılması (Ayres vd., 1994)



### 6.2.4 Permanganat ile oksidasyon

Siyanür oksidasyonu için potasyum permanganat ( $\text{KMnO}_4$ ) da kullanılabilir. Fakat yaygın bir kullanım alanı yoktur. Bu yöntemin avantajı hidroksit ( $\text{OH}^-$ ) iyonunun reaksiyon ürünü olarak oluşmasıdır (Wang vd., 2004).



### 6.2.5 Hidrojen peroksit ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) oksidasyonu

Seyreltik çözeltilerde bozunma reaksiyonu gerçekleştiği için  $\text{H}_2\text{O}_2$  kullanımı pek yaygın değildir. Bozunma ağır metallerin varlığında daha da hız kazanmaktadır (Wang vd., 2004).

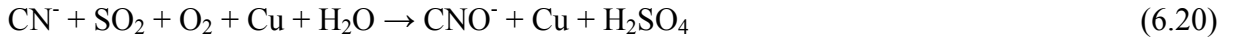


### 6.2.6 Siyanürün çöktürülmesi

Serbest siyanür Fe (II) iyonları tarafından güçlü bir şekilde bağlanmaktadır. Diğer metal siyanürlerin de pH 4'ün altında doğal kompleksleri olarak çökebileceklerine dair bulgular bulunmaktadır. Fakat bu proses sadece serbest siyanürü çöktürmek için kullanılmaktadır (Wang vd., 2004).

### 6.2.7 Kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>)/hava siyanür bozunması

Siyanürün SO<sub>2</sub>/hava ile bozunması INCO prosesi olarak bilinmektedir. Bu proses, pH 8-10'da yükseltilmiş Cu konsantrasyonları varlığında havadaki oksijen ve SO<sub>2</sub> ile siyanürün siyanata dönüşümüne bağlıdır (Wang vd., 2004).



### 6.2.8 Elektrolitik bozunma

Siyanür içeren atık sular elektrolitik bozunma ile de arıtılabilmektedirler. Uygun sıcaklıkta elektroliz uygulanarak siyanür CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> ve azota (N) dönüştürülmektedir. Reaksiyon uzun zamanda tamamlanabilmektedir (Wang vd., 2004).

## 6.3 Ağır Metallerin Arıtılması

Ağır metal içeren atık suların arıtılmasında kullanılan fiziko-kimyasal yöntemler; kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, iyon değiştiriciler ve membran filtrasyonundan oluşmaktadır.

Ağır metallerin arıtımı için farklı ülkelerde farklı yöntemler kullanılmaktadır. Elektrokaplama endüstrisi atık sularının arıtımında Türkiye ve Tayland'da kimyasal çöktürme daha çok tercih edilirken, Çin'de koagülasyon-flokülasyon kullanılmaktadır. Yunanistan ve ABD'de ise flotasyon tercih edilmektedir. Son yıllarda ise iyon değiştiriciler özellikle İtalya ve İspanya'da kullanım alanı bulmaktadır. Güney Kore ve Tayvan'da Cd (II), Ni (II), Zn (II) ve Cr (III) iyonlarını atık sudan uzaklaştırmak için membran filtrasyonu kullanılmaktadır (Kurniawan vd., 2006).

### 6.3.1 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme atık sulardan metallerin uzaklaştırılması için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. İyon değiştiriciler, elektroçöktürme ve ters osmoz ile kıyaslandığında daha ucuz

olması bir avantaj olarak görülmektedir fakat bu yöntemlere göre metal uzaklaştırma ya da geri kazanım verimi daha düşüktür. Metaller çoğunlukla  $\text{OH}^-$  halinde çöktürülmektedir. Ayrıca hidroksit dışında sülfid ( $\text{SO}_3$ ),  $\text{CO}_3$ , siyanür, magnezyum oksit ( $\text{MgO}$ ) , kimyasal oksidasyon-redüksiyon ve fosfor şeklinde de çöktürülmektedirler (Wang vd., 2004).



### 6.3.2 Koagülasyon-flokülasyon

Koagülasyon ve ardından yapılan sedimentasyon atık sudaki kollodial parçaların uzaklaştırılmasında oldukça önemlidir. Kireç, alum ve Fe (III) tuzları koagülasyon için kullanılan önemli ajanlardır. Flok oluşumunda ise pH, alkalinite, bulanıklık ve sıcaklık önemli faktörlerdir (Crites vd., 2006).

### 6.3.3 Flotasyon

Flotasyon sıvı fazdan katı ya da sıvı partüküllerin ayrılması işlemidir. Ayırma işlemi gaz kabarcıklarının sıvı faza nüfus etmesiyle gerçekleştirilir. Gaz kabarcıkları katı maddeye tutunur ve yüzeyde toplanır ve bir sıyırıcı ile sudan uzaklaştırılır (Tchobanoglous vd., 2003).

### 6.3.4 Membran filtrasyonu

Bu proseste kirleticileri sudan ayırmak için seçici geçirgen membran kullanılmaktadır. Membranların birçoğu hazırlanışları sırasında polimerize olmuş kompleks organik yapılardan oluşmaktadır (Perry, 1997).

Membran filtrasyonu ağır metal gideriminde tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Membran teknolojisinin geleneksel arıtım yöntemlerine göre, arıtım sistemindeki birim ünitelerin sayısının azalması, daha az atık çamur oluşumu gibi avantajları vardır. Ayrıca partikül boyutuna bağlı olarak mikrofiltrasyon, ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon, ters osmoz, elektrodiyaliz gibi farklı membran filtrasyon sistemleri bulunmaktadır (Pfafflin ve Ziegler, 2006).

Çizelge 6.1 Membran yapılarının karşılaştırılması (Cheremisinoff, 2002).

| <b>Teknoloji</b> | <b>Yapı</b>                                     | <b>İtici güç</b>     | <b>Mekanizma</b>       |
|------------------|-------------------------------------------------|----------------------|------------------------|
| Mikrofiltrasyon  | Simetrik mikroporoz<br>(0.02-10 $\mu\text{m}$ ) | Basınç: 1-5 atm      | Eleme                  |
| Ultrafiltrasyon  | Asimetrik mikroporoz<br>(1-20 nm)               | Basınç: 2-10 atm     | Eleme                  |
| Nanofiltrasyon   | Asimetrik mikroporoz<br>(0.01-5 nm)             | Basınç: 5-50 atm     | Eleme                  |
| Ters osmoz       | Homojen asimetrik mikroporoz                    | Basınç: 10-100 atm   | Çözelti difüzyonu      |
| Elektrodiyaliz   | Elektrostatik olarak yüklü membran              | Elektrik potansiyeli | Elektrostatik difüzyon |

#### 6.3.4.1 Mikrofiltrasyon

Mikrofiltrasyon (MF) sıvı yada gaz fazında olan partikülleri çözültiden ayırır. Membran prosesleri arasında yalnızca mikrofiltrasyon membran kullanımı olmadan da gerçekleştirilebilmektedir. Mikrofiltrasyon membranlarının materyal tutabilme aralığı daha yüksek mikrometreden 0.2  $\mu\text{m}$ 'a kadar inebilmektedir. Bu spektrumun en düşük tarafında oldukça büyük olan makromoleküller mikrofiltre ile tutulur. Bakteriler ve diğer mikroorganizmalar MF membranlar ile tutulan oldukça önemli bir sınıftır (Perry, 1997).

#### 6.3.4.2 Ultrafiltrasyon

Ultrafiltrasyonda çözelti gözenek boyutu belli olan membrandan geçirilir (Spiro ve Stigliani, 1980). Bu sistem, çözünebilir makromolekülleri ve daha büyük herşeyi tutarken solvent, iyonlar ve diğer küçük çözünebilir parçacıkların geçtiği bir membran prosesidir (Perry, 1997).

Ultrafiltrasyonda yaygın olarak kullanılan membran malzemeleri; selüloz asetat, poliakrilonitril, polisülfan, polivinilidin, florür, seramik malzemeler,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ve zirkonyum oksittir (Kurniawan vd, 2006).

#### 6.3.4.3 Nanofiltrasyon

Ters osmoz ve nanofiltrasyon proseslerinde çözücünün geçişine izin verilirken çözünmüş maddenin akışını seçici olarak kısıtlayan bir membran kullanılmaktadır. Çözücü genellikle sudur (Perry, 1997).

#### 6.3.4.4 Ters osmoz

Basınç kullanılarak yarı geçirgen bir membrandan atık suyun sadece su kısmı diğer taraftaki akıma fiziksel olarak geçerken organik ve inorganik kirletici bileşikler daha büyük molekül yapıları nedeniyle atık su akımında kalır ve yoğunlaşmış olurlar (Gönüllü, 2004).

#### 6.3.5 İyon değiştiriciler

İyon değiştirici prosesi çözünmemiş inorganik tuzların uzaklaştırılmasında başarılı olarak kullanılan bir yöntemdir. İyon değiştirmede katı ve sıvı faz arasında iyonlar iki taraflı (tersinir) yer değiştirir. Bu işlem, temelde çözelti içerisindeki iyonların katı bir yüzeyde elektrostatik güçlerle tutulan benzer yüklü iyonlarla değiştirilmesi esasına dayanır. Katyon değiştirici reçineler genellikle sülfonik asit grubu bağlarını daha seyrek olarak da karboksilik, fosfonik asit gruplarını içerir. Anyonik reçineler kuarter amonyum grupları (kuvvetli bazik) veya diğer amino gruplarını (zayıf bazik) içerirler. Büyük ölçekte kullanılan iyon değiştiricilerde polistiren gibi ön işleme tabi tutulup kimyasal olarak reaksiyona sokulan yada aktif monomerlerden (olefinik asitler, aminler yada fenoller) oluşturulmuş sentetik reçineler kullanılmaktadır. Doğal zeolitler ilk iyon değiştiricilerdir ve günümüzde hem doğal hem de sentetik zeolitler hala kullanılmaktadır (Perry, 1997).

Bu proses uzun yıllar endüstriyel su kaynaklarının arıtımı için kullanılmış fakat endüstriyel atık su için kullanılmamıştır. Fakat yeni iyon değiştirici materyallerin geliştirilmesiyle özel kirleticilerin uzaklaştırılması için kullanılmaya başlanmıştır. Bu yeni reçineler öncelikle arıtılmak istenen metallerin konsantrasyonu diğer inorganikleri de içeren atık suda düşük olmasına rağmen seçici olarak ağır metallerin uzaklaştırılmasında kullanılmaktadır. Rejenerasyon için kullanılan kimyasallar (iyon değiştirici reçinesine bağlı olarak) ise sodyum klorit,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  ve  $\text{NH}_3$ 'tür (Perry, 1997). Bu tekniğin ana uygulama alanlarından birisi de kaplama endüstrisi atıksularından Cr'un geri kazanımı ve suyun yeniden kullanımınıdır (Pfafflin ve Ziegler, 2006; Kurniawan vd, 2006).

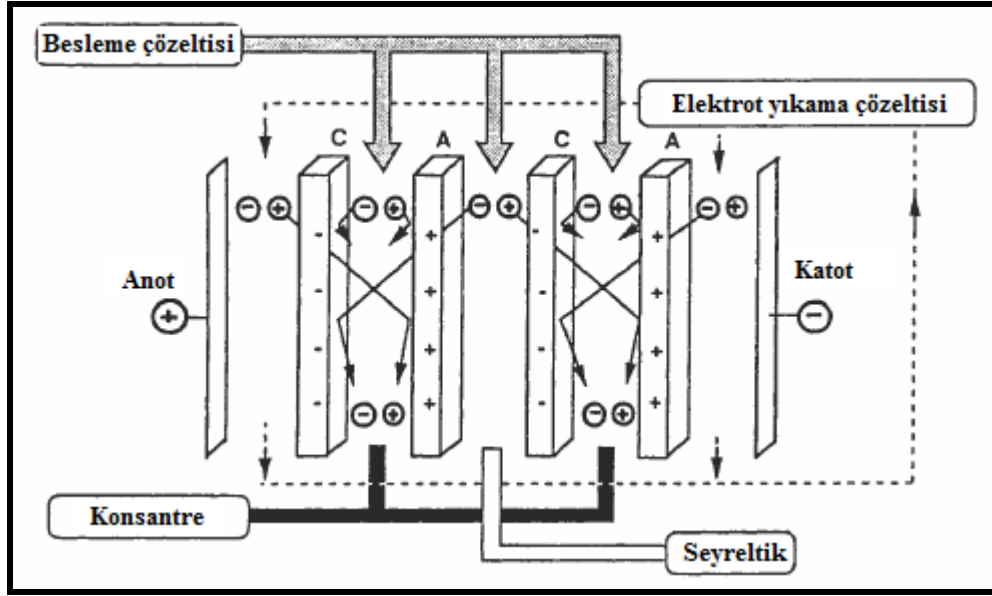
Çizelge 6.2 Seçici iyon değiştirici reçineler (Perry, 1997)

| Uygulama      | Değiştirici Tipi | Kompozisyon                                                            | Rejenerant                                |
|---------------|------------------|------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Yumuşatma     | Katyon           | Polistiren matriks<br>Sulfonik asit fonksiyonel grubu                  | NaCl                                      |
| Ağır metaller | Katyon           | Polistiren matriks<br>Çelat fonksiyonel grubu                          | Mineral asitler                           |
| Kromat        | Anyon            | Polistiren matriks<br>Tersiyer ve kuarter amonyum<br>fonksiyonel grubu | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> veya NaCl |
| Nitrat        | Anyon            | Polistiren matriks<br>Tribütil amonyum fonksiyonel<br>grubu            | NaCl                                      |

### 6.3.6 Elektrokimyasal arıtmalar

#### 6.3.6.1 Elektrodializ

Elektrodializ iyonik parçacıkların sudan ve makro çözünen maddelerden ayrıldığı membran prosesleridir. İyonlar elektrik potansiyeli ile hareket etmeye başlarlar ve ayırım iyon değiştirici membranlar ile gerçekleştirilir. Membranlar oldukça yüksek seçiciliktir, hem anyonlar hem de katyonlar ve de çok küçük diğer parçacıklar geçebilmektedir (Perry, 1997).



Şekil 6.2 Elektrodializ hücresi (Perry, 1997)

C: Katyon transfer membran

A: Anyon transfer membran

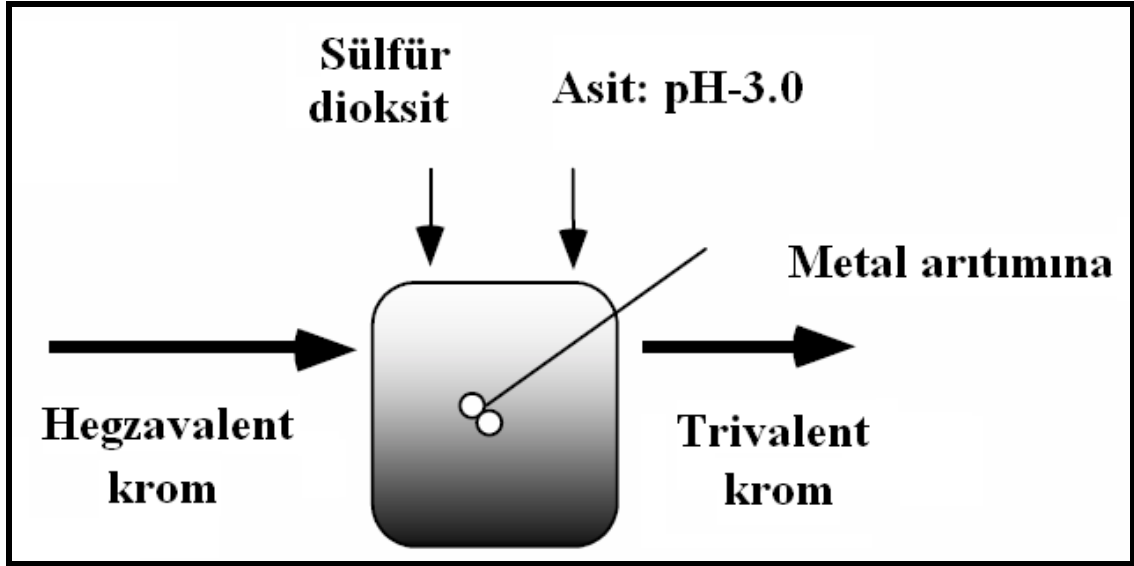
### 6.3.7 Adsorpsiyon

Adsorpsiyon genel olarak çözünen moleküllerin arayüzeyde birikimidir (gaz-sıvı arayüzeyi, sıvı-sıvı arayüzeyi). Birim yüzey alan başına birikim çok küçüktür, bu nedenle birim hacim başına oldukça geniş dış yüzey alanı olan yüksek gözenekli katılar tercih edilmektedir. Adsorbentlerin yüzey alanları fiziksel ve kimyasal olarak heterojen ve bağlanma enerjileri, bir taraftan diğer tarafa değişebilmektedir. Adsorbentler amorf ve mikrokristal yapıların doğal yada sentetik materyalleridir. Geniş kullanım alanına sahip olanlar, aktif karbon, moleküler elekler, silika jel ve aktif alüminadır (Perry, 1997).

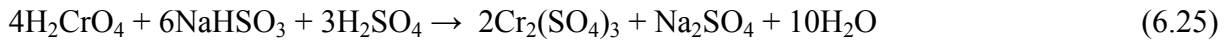
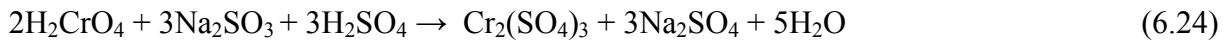
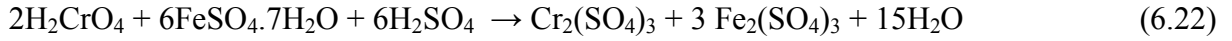
### 6.3.8 Cr'un arıtılması

Cr banyosundan sonraki yıkama sularıyla, sarı (pirinç) ve Zn kaplamadan sonraki  $H_2CrO_4$  içeren pasivasyon banyoları ve bunların yıkama sularıdır. Hegzavalent krom içeren atık suların geleneksel arıtımında öncelikle hegzavalent krom, trivalent kroma dönüştürülür, ardından  $CrOH_3$  şeklinde çöktürülür. Cr (VI)'nın Cr (III) dönüşümü asidik pH'da kimyasal indirgeme ajanları kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Küçük işletmeler için kullanılan kimyasal ajanlar; sodyum bisülfid, sodyum metabisülfid ve  $Fe(II)SO_4$ . Büyük işletmelerde ise

genellikle kükürt dioksit gazı ekonomik olduğu için daha fazla tercih edilmektedir (Wang vd., 2004).



Şekil 6.3 Kükürt dioksit (SO<sub>2</sub>) ile atık sulardaki hegzaivalent Cr'un trivalent kroma dönüştürülmesi (Ayres vd., 1994)



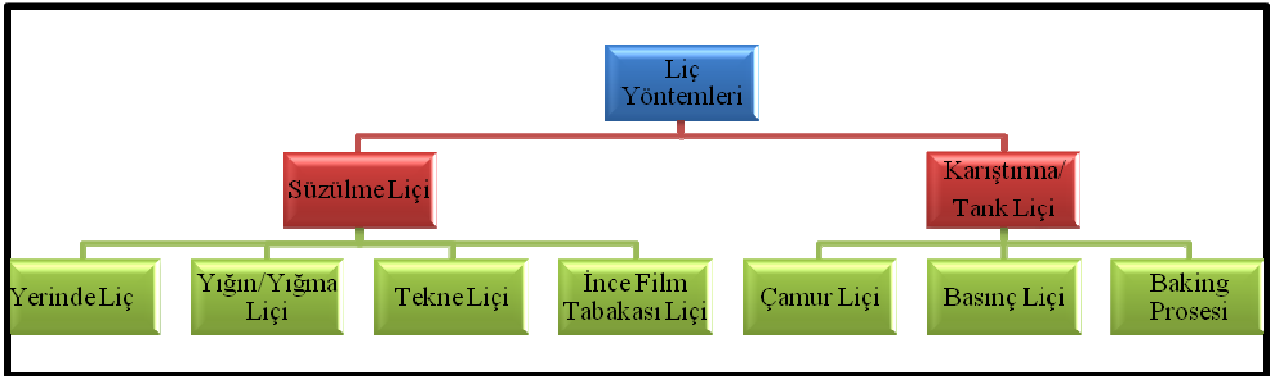
## 7. ATIK ÇAMURLARININ DEĞERLENDİRİLME YÖNTEMLERİ

Atık çamurların değerlendirilmesinde pek çok yöntem bulunmaktadır. Bu yöntemleri dört ana başlık altında toplamak mümkündür: hidrometalürjik, biyohidrometalürjik, pirometalürjik yöntemler ve her iki yöntemin bir arada kullanıldığı yöntemler (Rossini ve Bernardes, 2006).

### 7.1 Hidrometalürjik Yöntemler

#### 7.1.1 Liç yöntemi

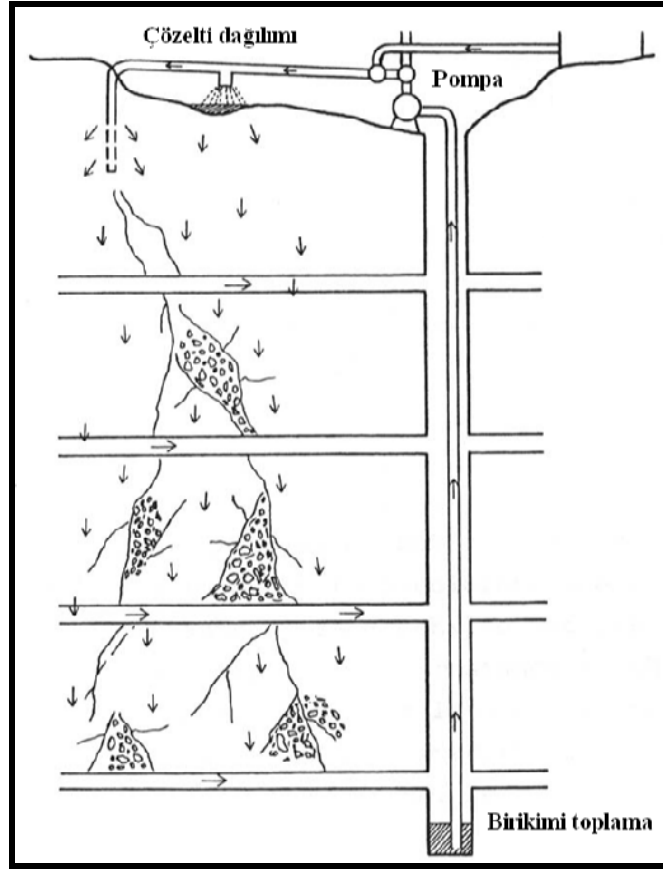
Liç işlemi çözeltilde bir reaktan vasıtasıyla oluşan çözünmüş fraksiyonun çözünmemiş fraksiyondan uzaklaştırılmasıdır. Ayırma işlemi genellikle difüzyon ile birlikte yada difüzyonsuz seçici çözünmeyi içermektedir (Perry, 1997). Liç yöntemleri genel olarak süzülme ve karıştırma liçi olarak ikiye ayrılmaktadır. Şekil 7.1’de de görüldüğü gibi süzülme liçi dört alt başlıkta, karıştırma liçi ise üç alt başlıkta toplanmaktadır.



Şekil 7.1 Liç metotlarının sınıflandırılması (Gupta ve Mukherjee, 1990)

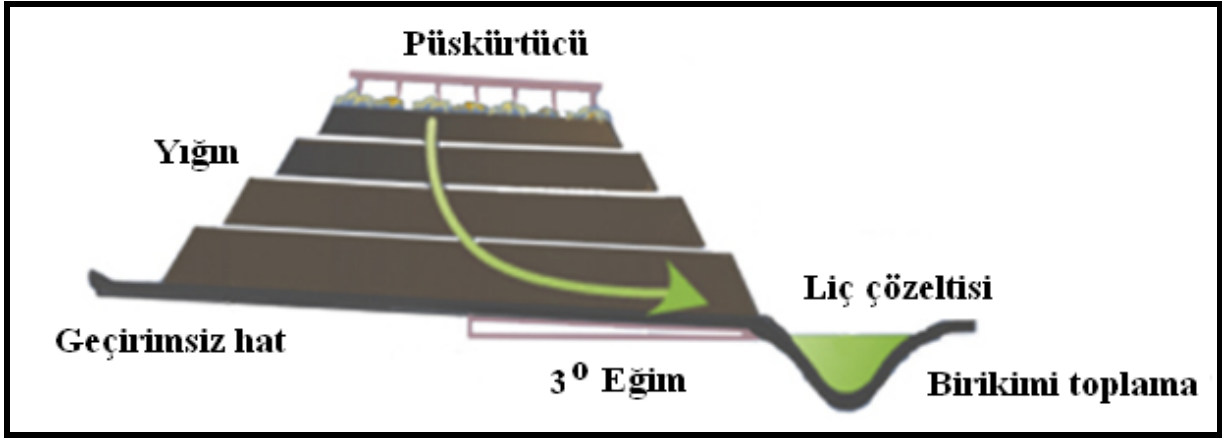
##### 7.1.1.1 Süzülme liçi

**a) Yerinde liç:** Bu yöntem genelde düşük tenörlü cevherlere uygulanmaktadır. Cevher olduğu yerden çıkarılmadan çözme işlemi yeraltında gerçekleştirilmektedir. Yeraltına pompalarla gönderilen çözücüler, metalleri çözeltiliye aldıktan sonra, toplayıcı pompalarla yeryüzüne çekilerek elde edilmektedir (Gupta, T.K. Mukherjee, 1990). Yerinde liç işlemini uygulamak için, elde edilmek istenen metal liç reaktifi ile fazla miktarda çözülebilir türden olmalıdır ve yerinde liç işleminin uygulandığı maden sahasında liç çözeltilisinin cevher içindeki akışı ve cevher parçacıklarıyla olan temasının iyi derecede olması gereklidir (Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).



Şekil 7.2 Bir madende yapılan yerinde liç [17]

**b) Yığın liçi:** Bu metotta yerinde liç işleminin aksine, cevher maden ocağından uzaklaştırılmalıdır. Bu işlemin uygulanabilmesi için cevherin belli boyutlara ayrıştırılması gereklidir. Geçirimsiz bir tabaka üzerine yığılmış olan malzemeye, çözücü kimyasalların verilmesiyle, kıymetli metaller çözeltiye alınır. Liç yapılmak istenen malzemenin tabanına, liç çözeltisini geçirmeyecek bir yalıtım yapılır. Bu şekilde liç çözeltisi kolayca toplanır ve çevre kirliliği önlenir. Liç esnasında yerçekiminin etkisiyle çözelti, cevher içerisine çok iyi derecede nüfuz eder. Bu işlemde verimi arttırmak için yığınların havalanması kolaylaştırılmalı ve liç çözeltisinin yığın içindeki her bölgeye çok iyi bir şekilde dağılmasını sağlamak gereklidir. Oksidasyon potansiyeli ve pH kontrolü ile verim daha da yükseltilir. Örnek olarak düşük tenörlü cevherlerden Cu geri kazanımı verilebilir (Gupta, T.K. Mukherjee, 1990; Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).



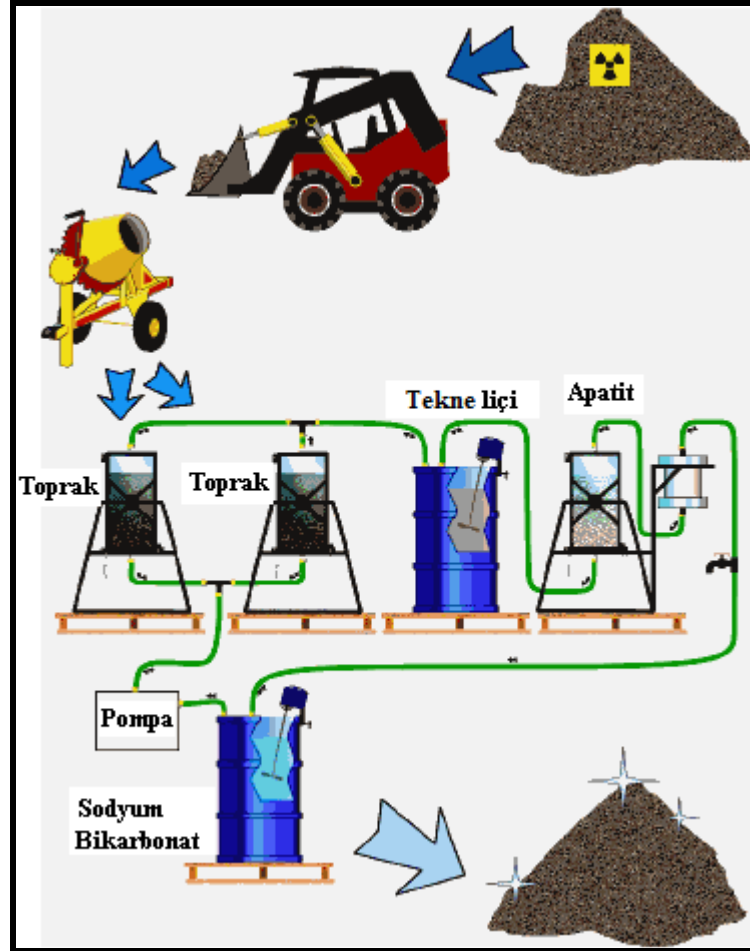
Şekil 7.3 Yığma liç prosesi [18]

**c) Yığma liçi:** Yığma liçi, düşük tenörlü cevherler için etkili bir prosestir. Bu proseste liç likörü çözeltisi kimyasal reaksiyonların gerçekleştiği cevher yatağından geçirilir. Yığma liçi teknolojisi Cu, uranyum, gümüş ve altın endüstrilerinde kullanılmakta ayrıca Zn endüstrisinde de pilot ölçüde kullanılmaktadır (Wu vd., 2007). Ayrıca atık bertaraf sahaları, cevher atıkları vb. gibi ikincil kaynaklardan metallerin ekstraksiyonu için kullanışlı bir yöntemdir (Yin ve Wu, 2006). Yığma ve Yığma liçi arasında birkaç farklar aşağıda verilmiştir:

- 1) Yığma liçi yüksek tenörlü cevherler için uygundur. Yığma liçinde cevher oranı % 0.5-0.2 olmalıdır. Yığma liçi tenör oranı düşük olan cevherler için kullanışlıdır. Bu tip cevherlerde Cu oranı genelde % 0.2'dir. Ayrıca Yığma liçingi atık durumdaki kayalara da uygulanabilmektedir.
- 2) Yığma liçi işleminde cevher madenden çıkarıldığı boyutlarda kullanılmaz. Bunun belli boyutlara öğütülmesi gereklidir. Oysa Yığma liçinde ise cevherler öğütülmeye gerek kalmadan doğrudan kullanılabilir.
- 3) Yığma liçinde cevher özel tabakalar halinde istiflenir. Yığma liçinde ise cevher topografik yöntemlerle yığılır.
- 4) Yığma liçi oksitli, sülfürlü ve silikatlı cevherlere kolaylıkla uygulanabilir. Yığma liçi ise oksitli ve sülfürlü cevherler için uygundur.
- 5) Yığma liçi için gerekli olan süre gün ve ay şeklindedir. Yığma liçinde bu süre yıllar sürebilmektedir (Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).

**d) Tekne liçi:** Bu liç işlemi tabanı geçirgen olmayan malzeme ile kaplanmış tanklar içinde yapılır. Bu tanklar şekil olarak prizmatik olup, genellikle betondan yapılmışlardır. Tank içine yüklenecek olan cevherin Cu oranı %1-2 ve boyutu -1 cm'ye kadar öğütülmüş olmalıdır.

Çözücü, tank içine üst veya alt kısımdan verilir ve cevher ile iyi bir karışım meydana gelmesi sağlanır. Liç işleminde genelde birden fazla tank (4-7 tank) seri halde birbirine bağlanır. Tanklar ters akım prensibine göre çalışır. İlk, iki ve üçüncü tanktan gelen doygun çözeltiler elektrolit olarak kullanılır. Sürekli çalışan tekne liçinde çözelti devamlı akış halindedir. Tekne liçinde süre 5-10 gün ile sınırlıdır. Liç işlemi sonucunda vatlar bol miktarda su ile yıkanarak, çözeltinin temiz olması sağlanır (Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).



Şekil 7.4 Tekne liçi prosesi [19]

e) **İnce tabaka liçi:** Düşük tenörlü Cu cevherleri oksit-sülfür karışımı cevherlerle bir arada bulunur. Bu cevherleri flotasyon ya da diğer ayırma yöntemleriyle zenginleştirmek zordur. Bu noktada Holmes and Narver Inc. tarafından tasarlanan ve ince tabaka liçi olarak adlandırılan liç prosesi ilgi çekmektedir. Proses iki temel basamaktan oluşmaktadır. İlk olarak öğütülmüş nemli cevher kuvvetli  $H_2SO_4$  ile reaksiyona sokulur ardından karıştırılır. İkinci basamakta, seyreltik  $H_2SO_4$  ile yığın liçi uygulanır. Bu teknoloji süzülme liçine göre daha yüksek liç hızı ve daha az asit tüketimi sağlamaktadır (Gupta, T. K. Mukherjee, 1990).

### 7.1.1.2 Karıştırma liçi

Liç işlemlerinde en çok kullanılan metottur. Karıştırma işlemi mevcut tanklar içerisinde ortam basıncında veya otoklav içinde yüksek basınç altında gerçekleştirilir. Karıştırma liçi uygulanabilmesi için cevherin ince öğütülmesi gereklidir. Öğütülmüş cevherler karıştırma işlemine tabi tutularak liç edilirler. Karıştırma işlemi mekanik veya basınçlı hava yardımı ile yapılır. Tanklar genellikle 50-200 m<sup>3</sup> hacimli ve kullanılan tank sayısı 3-4 tanedir. Karıştırmalı liç işleminde liç verimi oldukça yüksektir. Buna bağlı olarak liç süresi (ortalama 2-5 saat) de oldukça kısadır. Liç süresinin kısa olması önemli bir avantaj oluşturmaktadır. Liç işleminde gerekli şartlar sağlanırsa %100 oranında verim elde edilebilir. Verimi yükseltebilmek için; katı ince öğütülmeli, asit konsantrasyonu yüksek olmalı ve karıştırmanın uygun yapılması gereklidir. Liç işleminin daha hızlı olması için, yüksek sıcaklıkta çalışılır.

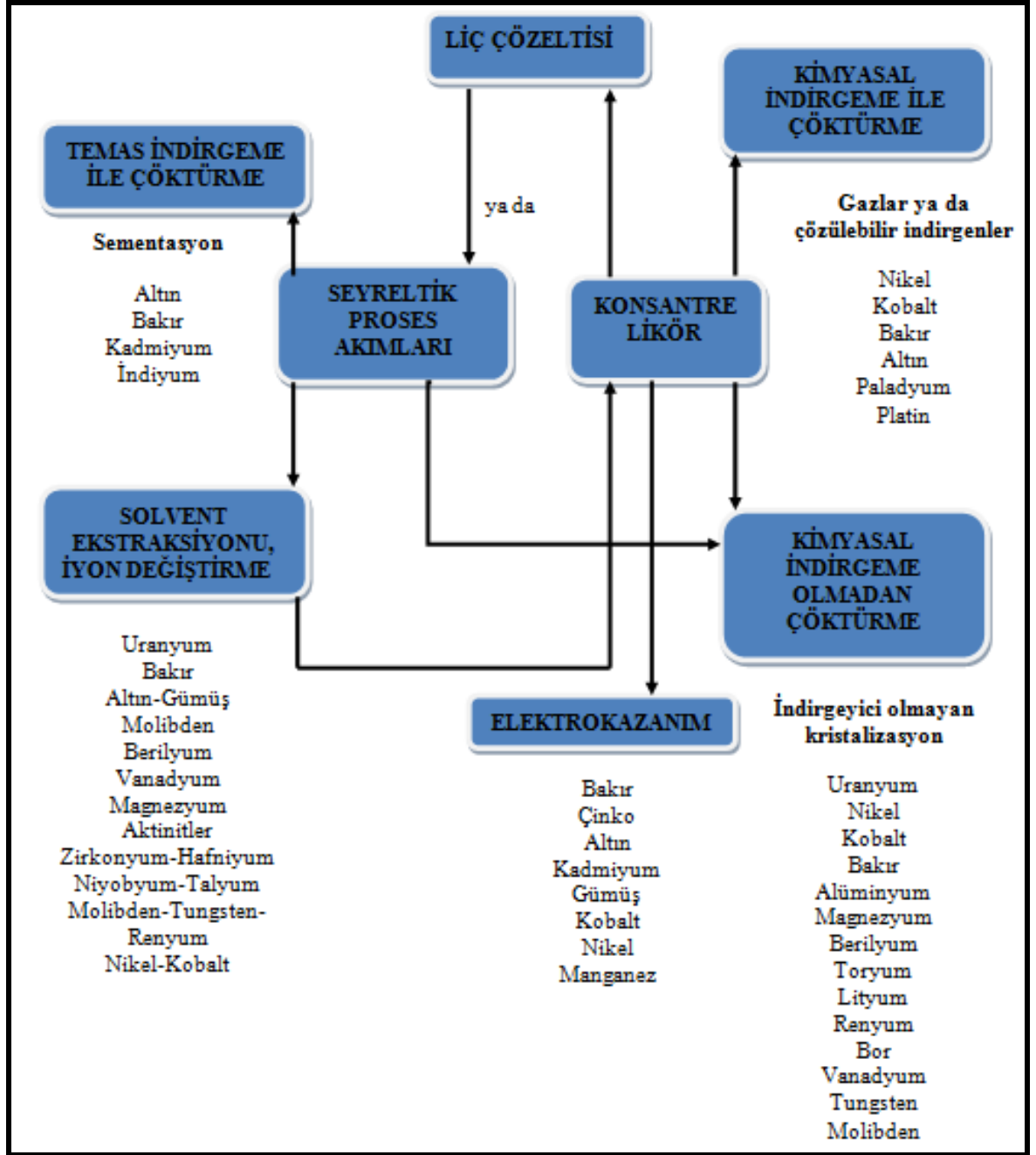
Elde edilen çamur dinlendirilerek berraklaştırılır. Karıştırma işlemi yapılırken ortam sıcaklığının artırılması liç verimini yükseltir ve liç süresini kısaltır. Fakat sıcaklık enerji maliyetlerini ortaya çıkardığı için çözme (liç) işlemlerinde kullanılması istenmez. Elde edilen çözelti dinlendirildikten sonra gang kısımları dibe çöker, çözelti berraklaşır (Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).

**a) Çamur liçi:** Bu liç metodunda çamur ve liç çözeltisi bir ya da daha fazla karıştırıcıyla cevher çözünene kadar karıştırılır. Bazı karıştırıcılarda tankın içinde çözünme tamamlanana dek çamur sirkülasyonunu devam ettirebilmek için mekanik kanatlar bulunmaktadır. Bu metod hem sürekli hem de kesikli olabilir (Icon Group International, 2008).

**b) Basınç liçi:** Basınç altında liç işlemi hidrometalürjide en avantajlı görülen teknolojidir. Bu teknoloji hızlı bir şekilde ilerlemektedir. Çamur liçi için kullanılan otoklavlar yatay, dikey, küresel veya uzun yatay borular şeklinde olabilir. Bu tip tanklarda karıştırma işlemi otoklavın kendi yatay eksenini etrafında dönmesi sonucu meydana gelir. Basınç altında liç işlemi genellikle sülfürlü Cu cevherlerine uygulanır. Yüksek sıcaklıklarda çözünmeyen metal sülfürler, basınç altında oksijenle kolayca çözünürler. Liç işlemi otoklav içinde gerçekleştirildiği için ortamın sıcaklığı ve pH sınır etkisi oldukça fazladır. Bu işlemde metal sülfürler oksijenin etkisiyle metal oksitlere, kükürt ise elementel kükürt, hidrojen sülfür, polisülfür, tiosülfat ve sülfat formlarına dönüştürülür (Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).

### 7.1.2 Ağır metallerin liç çözeltilisinden geri kazanılması

Liç işlemiyle çözünen metallerin liç çözeltilisinden geri kazanılması pek çok farklı metotla yapılmaktadır. Şekil 7.5'te bu metotlar özetlenmiştir.

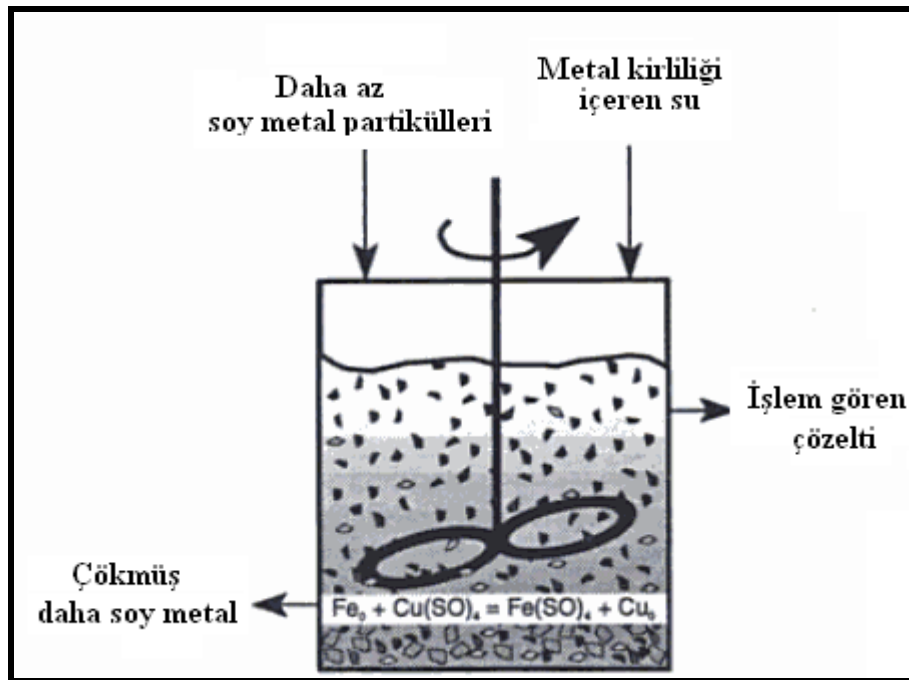


Şekil 7.5 Ağır metal geri kazanımı (Rousseau, 1987)

#### 7.1.2.1 Sementasyon yöntemi

Sementasyon, Türkçe'deki karşılığı ile katılaşma olan, EMF serisinde gösterilen çerçeve içerisinde çözeltide bulunan herhangi bir metal iyonunun, kendisinden daha negatif

oksidasyon potansiyeline sahip bir başka metali çözeltiye alma yolu ile redükleme işlemine denir. Sementasyon iki türlü yapılabilir. Bunlardan ilki reaksiyon kontrollüdür. Reaksiyon kontrollü sementasyon işleminde malzemenin sementasyon yapılacak bölgesi, sementasyon maddesini içeren bir katı, sıvı ya da gaz ortamda yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılır. Yüzeyinden içeriye doğru katılan malzemenin bu bölümünde yeni bir alaşım oluşur. Burada reaksiyon hızı arttırılmak isteniyor ise çözelti ısıtılır, böylece artan sıcaklık ile elektrokimyasal reaksiyonun aktivasyon engelli aşılr. Sementasyon işleminin ikinci türü ise difüzyon kontrollü olanıdır. Burada esas karıştırmadır (Şekil 7.6).



Şekil 7.6 Sementasyon işlemi (Smith and Means, 1994)

Prensip itibarı ile elektrokimyasal bir yer değiştirme reaksiyonu olan sementasyon işleminde çözeltiye katılan bazik metale sementatör, çözülden kazanılan metale sement adı verilir (Yavuz, 2008).

Sementasyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilmektedir;



Burada  $M_1$  soy metali,  $M_2$  ise daha az soy metali temsil eder. Bu prosesin yürütücü kuvveti onların standart elektrokimyasal potansiyeli ve çözeltideki iyonların aktifliklerine bağlıdır. Bu potansiyel  $M_1$  ve  $M_2$ 'nin yarı hücre potansiyelleri arasındaki farktır.

$$E = E(M_1 + ne^-) - E(M_2 + ne^-) \quad (7.2)$$

Bir Fe parçası Cu iyonları içeren sulu bir çözeltiye daldırılırsa metalik Cu çökme, Fe çözeltiye geçme eğilimindedir. Denge halindeki son konsantrasyonlar;

$$E_{Cu} = E^0_{Cu} + (RT/nF) \ln Cu^{2+} \quad (7.3)$$

$$E_{Fe} = E^0_{Fe} + (RT/nF) \ln Fe^{2+} \quad (7.4)$$

Nernst denklemleri ile bulunur. Burada;

E = Denge Potansiyeli,

$E^0$  = Standart Potansiyel (  $E_{Cu} = +0.34$  ;  $E_{Fe} = -0.44$  ),

R = 1.97 cal/K,

T = 298 K,

F = 23066 cal/Volt,

$\ln x = 2.303 \log x$ ,

n = 2

alınır ve denge halinde  $E^0_{Cu} = E^0_{Fe}$  şeklinde gösterilir;

$$E^0_{Cu} + (RT / nF) \ln(Cu^{+2}) = E^0_{Fe} + (RT / nF) \ln(Fe^{+2}) \quad (7.5)$$

$$0.34 + 0.0295 \log (Cu^{+2}) = -0.44 + 0.0295 \log (Fe^{+2}) \quad (7.6)$$

$$(Fe^{2+} / Cu^{2+}) = 10^{27/1}$$

$\Delta E$  potansiyel farkının sıfıra ulaşması ile sementasyon durur ve buradan görülür ki bakırlı bir çözeltiye metalik Fe ilave edildiğinde çözeltide  $10^{27}$  Fe iyonuna karşılık bir Cu iyonu redüklenmeden kalabilir. Ayrıca buradan, iki metalin uygun sementasyon çifti olup olmadığını söylemek için konsantrasyon oranlarının  $10^6$ 'dan büyük olması gerektiği sonucuna da varılabilir (Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü, 2006).

#### 7.1.2.2 Solvent ekstraksiyonu yöntemi

Sıvı sıvı ekstraksiyonu bir kimyasal maddenin birbiriyle karışmayan bir sıvı fazından diğer sıvı fazına transfer edilmesi yöntemidir. Sıvı-sıvı ekstraksiyonunda çalışma iki kısımdan meydana gelir. Birinci kısım; iki fazın birbiriyle temasa getirilmesi, ikinci kısım ise sıvı fazların birbirinden ayrılma adıdır. Operasyonda çözücü ile çözünmüş ürüne ekstrakt faz, çözünenden geriye kalan faza da rafinat faz denir (Aktaş, 2002).

### 7.1.2.3 İyon değiştirici yöntemi

Suda çözünmeyen durgun fazın yapısında bulunan iyonların hareketli fazdaki aynı cinsten başka iyonlarla bir dengeye göre değiştirmesi özelliğine dayanır. Yani pozitif yüklü iyonlarla negatif yüklü iyonlar reversibl olarak yer değiştirir (Pütün, 1996). Metal kaplama endüstrisindeki pek çok kullanım alanının yanında iyon değiştiriciler değerli metallerin, Ni'in, Cr'un, fosfat çözeltilerinin ve  $H_2SO_4$ 'ün geri kazanılmasında kullanılmaktadır (Wang vd, 2004).

### 7.1.2.4 Kristalizasyon yöntemi

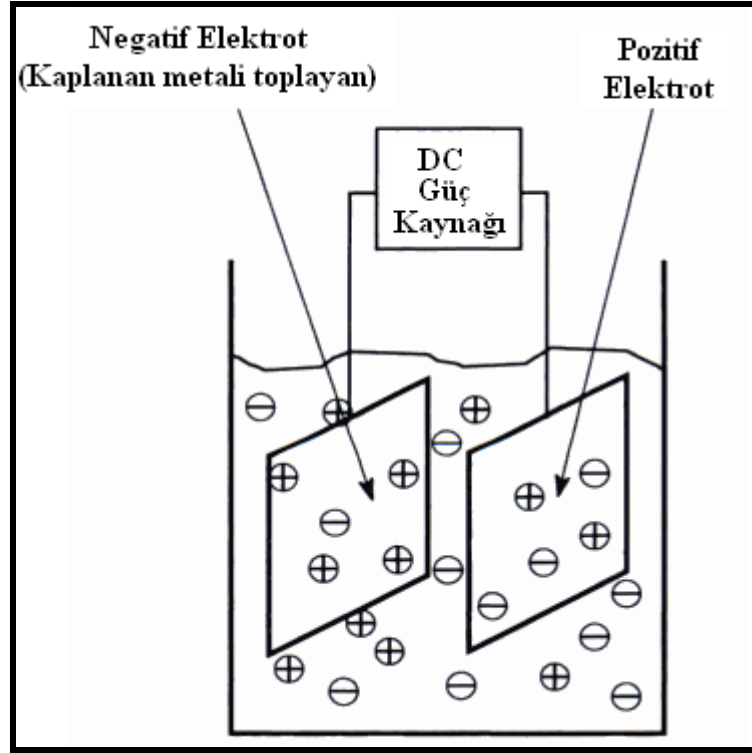
Kristallendirme yönteminde yararlanılan temel prensip, bazı katıların belirli çözücülerde sıcakken çok iyi çözünmelerine karşın, soğutulduklarında çok düşük çözünürlük göstermeleridir (Smith ve Means, 1994).

### 7.1.2.5 Kimyasal çöktürme

Kimyasal çöktürme, düşük konsantrasyonda kirlilik içeren sulu çözeltilerden inorganik maddeleri yoğunlaştırmak ya da uzaklaştırmak için kullanılan bir metottur. Çöken katı kullanılabilir bir ürün olabilir ya da tuz veya metallerin geri kazanımında kullanılabilir (Smith ve Means, 1994).

### 7.1.2.6 Elektrolitik geri kazanım

Elektrolitik geri kazanım en eski metal geri kazanım yöntemlerinden biridir. Metal iyonları elektrokimyasal olarak katotta indirgenerek toplanırlar. Bu amaçla genellikle iki tip katot kullanılmaktadır: konvansiyonel metal katodu (electrowinning) (Şekil 7.6) ve yüksek yüzey alanı katodu (HSAC). Her iki katot da Au, Zn, Cd, Cu ve Ni gibi metallerin geri kazanımında verimli bir şekilde kullanılmaktadır [20].



Şekil 7.7 Elektrokazanın hücresi (Smith ve Means, 1994)

### 7.1.3 Galvaniz çamurdan hidrometalürjik yolla ağır metallerin geri kazanılması

Metal kaplama atık suları farklı yöntemlerle arıtılabileceği gibi geleneksel olarak kullanılan metot, uygun pH koşulları altında metal iyonlarını hidroksitleri halinde çöktürmektir. Bu arıtım ağır metal taşıyan atık çamur oluşturmaktadır. Liç atıksu arıtımının en son kademesinde filtrepresslerden oluşan bu çamurun içindeki ağır metalleri geri kazanmada kullanılan önemli bir yöntemdir. Bu amaçla çalışmalar yapan araştırmacılar farklı liç ajanlarıyla deneyler yapmış, hangi ajanın hangi metale seçicilik sahibi olduğunu tespit etmişlerdir.

Silva vd., (2006) yaptıkları araştırmada, hidroksit şeklinde bulunanan Cr'un geri kazanımı üzerine çalışmış ve öncelikle ticari (% 80) HCl ile 30 dakika liç işlemi gerçekleştirmiş, % 97.6 çözünme elde etmiş daha sonra da diğer metallerin Cr geri kazanımına girişim yapmalarını engellemek için % 30'luk  $H_2O_2$  ile Cr (VI)'yı Cr (III)'e dönüştürmüşlerdir. Metalürjik saflıkta Cr'u % 92 geri kazanımla elde etmişlerdir. Cr'u diğer metallerden ayırmak için farklı oksidasyon ajanları da kullanılmaktadır. James vd., (2000) çalışmalarında elektrokaplama atık çamurundaki Cr'un oksidasyonu için sodyum hipoklorit, ozon ve hidrojen peroksit kullanmışlardır. Sodyum hipokloritin aşırısı ile Cr oksidasyonu için pH 10, 323 K sıcaklık ve 1 saatlik karıştırma koşullarında % 85'in üzerinde kromata dönüşüm sağlanmıştır. Oksidasyon için farklı ajanlar kullanılabildiği gibi Cr'u çözmek için de farklı liç

ajanları da kullanılabilir. Bir başka çalışmada ise, Cr'u çözebilmek için atık 0.1 M NaOH 298 K'de 1 saat liç edilmiştir. Farklı şekilde hazırlanmış atıklarda maksimum verim % 37'ye ulaşmıştır. Daha sonra Cr (III)'e oksidasyon için % 30'luk H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ardından ekstraksiyon için kloroform içinde triisooktilamin ve sıyırma içinde yeniden NaOH kullanılmıştır. Tüm işlemler sonunda toplam geri kazanım % 36'yı geçmemiştir (Bojanowska, 2002).

Veglio vd., (2003) gerçekleştirdikleri laboratuvar ölçekli çalışmada galvaniz endüstrisi katı atığından temel olarak oksit halinde bulunan Cu (% 9.2-17.8) ve Ni (% 8.9-13) metallerini H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liçi ile geri kazanmışlardır. 0.15 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 323 K sıcaklık ve 10 dakikadan daha az bir sürede % 100'e yakın liç verimi elde edilmiş ve elektrokazanım ile % 94-96 arasında toplam geri kazanım sağlanmıştır.

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sadece oksit değil OH<sup>-</sup> olarak da bağlı olan Cu metalinin liç işleminde kullanılmaktadır. Miškufova vd., (2006) galvanik çamur içinde bulunan Cu (% 11.30), Zn (% 0.15) ve Cr (% 0.14) metallerini 0.25 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile oda sıcaklığında 10 dk boyunca liç etmiş ve % 90 Cu, % 85 Zn ve % 25 Cr verimi elde etmiştir. Daha sonra da çözeltiye geçen Cu metalini geri kazanmak için sementasyon yapılmış, Zn için ise elektroliz yapılabileceğini belirtmişlerdir. Silva vd., (2005) Ni/Cr kaplama tesisi çamuru ile OH<sup>-</sup> halinde bulunan Cu (% 4.2), Ni (% 9.48), Zn (% 2.96) ve Cr (% 7.04) elementlerinin hem H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> hem de NH<sub>3</sub> ile liç parametrelerini (oda sıcaklığında, 24 saat) incelemişler Cu için % 88.6, Ni için % 98.0, Zn için ise % 99.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç verimi elde edilirken Cr çok düşük seviyede çözülebilmektedir. Buna karşılık NH<sub>3</sub> ile yapılan liç deneylerinde maksimum % 70 Cu, % 50 Ni liç verimi elde edilmiştir. Dolayısıyla H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'ün liç deneyi için NH<sub>3</sub>'ten daha uygun olduğu görülmektedir. Liç deneyleri sonrası Cu geri kazanımı için sementasyon, Zn ve Ni için solvent ekstraksiyonu, Cr için ise CaCO<sub>3</sub> ile çöktürülüp refrakter endüstrisinde kullanılabileceği ileri sürülmektedir. Zn galvaniz atığıyla yapılan bir çalışmada ise OH<sup>-</sup>ler halinde bulunan Zn (% 8.7), Fe (% 10.4) ve Cr (% 0.9) elementlerini önce 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ile farklı pH'larda liç işlemine tabii tutup ardından % 15'lik NaOH ile çöktürmüştür. Bu aşamada Ni, Fe ve Zn birlikte çöktürülüp ayrılmıştır. Toplam beş farklı çöktürme basamağının en sonunda ZnCO<sub>3</sub> elde edilmektedir. Elde edilen ürünün saflık derecesi metalürji ve seramik endüstrilerinde kullanım için uygun olduğu görülmüştür. Toplam Zn verimi % 63-65 arasındadır (Jandová, 2002). Silva vd., (2005) galvanik atığa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç işlemi gerçekleştirdikten sonra kerosen içinde seyreltilmiş di-(2-etilheksil)-fosforik asit (D2EHPA) ve bis-(2,4,4-trimetilpentil)-fosfinik asidin (Cyanex 272) kullanılmasıyla solvent ekstraksiyonu ile Cu, Ni ve Zn metallerinin geri kazanımını

sağlamıştır. Liç deneylerinde 100 g/L  $H_2SO_4$  kullanılmış, Cu sementasyon ile geri kazanıldıktan sonra Cr  $CaCO_3$  ile çöktürülmüş, Ni ve Zn ise solvent ekstraksiyonu ile geri kazanılıp Ni  $NiSO_4$  olarak kristallendirilmiştir. Yapılan bir diğer çalışmada, Cr-Ni kaplama tesisi çamuru ve Ni kaplama tesisi çamurundaki  $OH^-$  olarak bağlı bulunan Cr ve Ni’i liç, solvent ekstraksiyonu ve elektrokazanım oluşan üç basamakta geri kazanmıştır. Liçing ajanı olarak 6 M  $H_2SO_4$  kullanılmıştır, solvent ekstraksiyonu ise Cyanex 923 ile yapılmış son olarak da elektrokazanım sonra, Cr % 40 ve Ni % 75 verimle geri kazanılmıştır. Elde edilen metaller % 99.9 saflıktadır (Gupta vd., 2002).

Dvora’k ve Jandova’ (2005), sıcak daldırmayla galvanizleme prosesinde oluşan ve klor içeren Zn külünden Zn’yu (% 75.1) geri kazanabilmek için % 10’luk  $H_2SO_4$  ile liç deneyleri gerçekleştirilmiş ve % 98’lik verim elde edilmiştir. Çözeltiye geçen Zn ise elektrokazanım ile geri kazanılmıştır.

## 7.2 Biyohidrometalürjik Yöntemler

Mikroorganizmaların mineral kaynaklarının oluşması ve çözülmesinde önemli rol oynaması biyoteknolojik prensiplerin uygulanmasının giderek artmasına sebep olmuştur ve giderek daha da önem kazanmaktadır. Belirli hidrometalürjik işlemlerde mikroorganizma kullanılmasıyla basit proseslerle çıkarılamayan düşük kaliteli cevherlerden metal geri kazanımı için metotlar geliştirilmiştir. Bu yöntemler atmosfer basıncında ve 5-85 °C arasında uygulanır ve bu prosesler bütün biyolojik metal ekstraksiyon ve geri kazanma metotlarını kapsar. Liç ortamı  $H_2SO_4$ , organik asitler, proteinler, polisakkaritler ve bakteriyel metabolizmanın diğer ürünlerini içerebilir.

Son yıllarda geliştirilen mikrobiyolojik liç yöntemleri metalik hammaddeler için çok önemlidir. Klasik yöntemler ile çözünürleştirilemeyen veya parçalanamayan fakir cevherler ve endüstri atıkları bakteriler ile ekonomik biçimde geri kazanılmaktadır. Bakterilerin yaptığı iş suda çözünmeyen maden filizlerini suda çözünür hale getirmektir. Bakteriyel liç daha çok uranyum ve Cu kazanılmasında kullanılır.

Bakteriler virüslerden sonra en küçük mikroorganizmalardır. Her bakterinin kendine özgü şekli ve büyüklüğü vardır. Bakterilerde şekil pek değişmeyen bir özellik olduğundan, mikroorganizmaların sınıflandırılmasında ölçüt olarak kullanılır. Tek hücreli olan bakterilerde hücre çekirdeğini stoplazmadan ayıran zar yoktur ve çekirdeğin mikroskopta fark edilmesi mümkün değildir. Bakteri hücresi hücre zarları, stoplazma ve çekirdekten oluşurlar.

Bölünerek çoğalırlar. Bakteri hücresinin ortasında genişliğine bir ara duvar oluşur ve böylece uzun zincirler oluştururlar (Sever, 2006).

Biyoliç prosesi, pirometalürjik ve hidrometalürjik prosesler ile karşılaştırıldığında önemli avantajları vardır:

- Biyoliç az enerji gerektirir.
- Biyoliç proseslerinin çevre yönünden olumsuz etkileri oldukça azdır. Bu proses sonucunda sülfür ve CO<sub>2</sub> emisyonları oluşmaz ve proses atıkları katı veya sıvı formda olabilir.
- Düşük tenörlü sülfürlü cevherler, mikroorganizmalar ile yerinde liç edilir.

Biyoliç prosesinin başlıca dezavantajları ise:

- Biyoliç işlemleri çok yavaştır.
- Biyoliç işlemlerinin kontrolü zordur.
- Biyoliç işlemlerinde çalışılan mikroorganizmaların aktif olarak varlıklarını sürdürmek gerekir (Brombacher vd., 1997).

### **7.2.1 Galvaniz çamurdan biyohidrometalürjik yolla ağır metallerin geri kazanılması**

Brombach ve Bachofen (1999) yaptıkları çalışmada Zn, Ni, Cr, Cu içeren galvaniz endüstrisi atıklarının arıtılması için biyotik ve abiyotik liç prosesi uygulamışlardır. Çalışmalarında Thiobacillus thiooxidans ve T. ferrooxidans bakterileri karışımı kullanılmış ve liç verimi Zn için % 99, Ni % 96, Cu % 81 ve Cr için ise % 71 olarak elde edilmiştir.

### **7.3 Pirometalürjik Yöntemler**

Pirometalürjik yöntemler özel reaktörlerin içinde cüruf, alaşım ve kül üretmek için galvanik çamurunun eritilmesi işlemini kapsamaktadır (Miškufova, 2006).

#### **7.3.1 Galvaniz çamurdan pirometalürjik yolla ağır metallerin geri kazanılması**

Ramachandran ve Kikukawa 2002 yılında yaptıkları çalışmada elektrokaplama çamurunun termal plazma ile arıtımını araştırmışlardır. Cr, Ni, Cu ve Zn gibi ağır metallerin yok edilmesi çeşitli plazma gazı kompozisyonlarında ve değişik enerjilerde atık çamurun inert çamura dönüşümüyle sağlanmıştır. Elde edilen ürün ise metalürji için saflaştırılabilir zararsız camsı eriyik ve ince metal içeren partiküllerdir. Deneyler doğru akım (DC) ve Radyo frekanslı (RF)

plazma, oksidatif plazmalarında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre DC plazma gaz ortamı kaplama çamurunun arıtımı için uygun gözükmektedir. Bununla beraber, bu proses için düşük ısı transferi nedeniyle fazla enerji harcanmaktadır. Termal plazma ile atık arıtımı üzerinde çalışan Mohai ve Szépvölgyi (2005) ise RF plazma arıtımı ile çelik ürünlerini kaplama tesislerinde oluşan çamur ve çelik üretim prosesinden konverter baca tozunu kullanarak nano ölçüde metal veya oksit tozları üretmişlerdir.

Başka bir pirometalürjik yöntem olan kalsinasyon ile galvanik çamurdan seramik üretimi üzerinde de çalışılmıştır. İnertleştirme prosesi üzerine etki eden parametreleri incelemişler ve karışımdaki çamur miktarı, kalsinasyon sıcaklığı (1123-1323 K) ve numunenin aglomerasyon durumunun en etkili parametreler olduğunu tespit etmişlerdir (Magalhães vd, 2004). Abdurakhmanov vd., (2000) ise Fe, alkali ve toprak alkali oksitleri içeren galvanik çamuru 1000-1353 K arasında yakarak seramik elde etmişlerdir.

Silva ve Castanho (2007), feldspat atığı, silika atığı, değişik oranlarda galvaniz atığı,  $Al_2O_3$ , NaOH, kalsiyum oksit (CaO), potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ) ve borik asit kullanarak 1573 K'de camlaştırma işlemini gerçekleştirmiştir. Galvaniz atık konsantrasyonu arttıkça camın alkali ve hidrolitik etkilere olan dayanımı artmış fakat asidik etkilere olan dayanımı azalmıştır. Silva ve Castanho (2008) yaptıkları bir diğer çalışmada ise silika, granit ve galvanik atık kullanarak soda-kireç-borosilikat cam elde etmişlerdir.

Mejia-Ramirez vd., (2007) yaptıkları çalışmada metal kaplama çamurlarını cam-seramik yapımında kullanmışlardır. Hammadde olarak kum, dolomit, kireçtaşı,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Na_2CO_3$ , galvanik çamur ve kömür külü kullanarak cam-seramik elde etmişlerdir. Farklı araştırmacılar farklı hammaddeler kullanarak cam-seramik üretmiştir. Trujillo vd., (2008) hammadde olarak % 43.21  $SiO_2$ , % 36.64  $Al_2O_3$  ve % 20.15 CaO kullanmış, 5 %, 10 %, 15 % ve 20 % oranlarında galvanik çamur ilave ederek 1723 K'de cam-seramik üretimi gerçekleştirmişlerdir. Garcia-Valles vd., (2007), evsel atık arıtma çamuru, galvanik çamur ve ilave olarak fluorit ( $CaF_2$ ) kullanarak üretmiş oldukları cam-seramiğin optimum ergitme sıcaklığını 1373 K olarak belirlemişlerdir. Bu sıcaklıkta tüm fazlar kristalleşmiştir. Stanisavljević ve Krstić (2001) ise galvanik çamur, alüminyum cürufu, atık cam ve boraks kullanarak cam-seramik üretmişlerdir.

Zalygina ve Barantseva (2002) galvanik çamur, kil ve kuvarz kullanarak optimum 1273 K yakma sıcaklığında tuğla elde etmişlerdir.

Cici ve Cuci (1997) demir-çelik fabrikasından oluşan galvaniz atıklarından daha çok su koagülasyon işlemlerinde koagulant olarak kullanılacak koagülant ajanları (ferrik demir tuzları) üretmişlerdir.  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{HCl}$  ve  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanarak oluşturdukları sistem ile  $\text{FeClSO}_4$  ve sadece  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kullanarak da  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$  üretmişlerdir. 1073 K'de fırında galvaniz atığının dekompoze edilmesinin, ardından  $\text{Na}_2\text{O}_2$  eklemiş, birkaç dakika daha ısıtmış ve  $\text{Na}_2\text{FeO}_4$  elde etmişlerdir. Son olarak da  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  elde etmek amacıyla galvaniz atığı çözmek için  $\text{HCl}$  ve distile su kullanılmış, pH ayarlamak için  $\text{NH}_3$  kullanmış ve bu pH'da  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  çöktürülmüş ardından da çökteltiyeye  $\text{KOH}$  ve klor gazı eklenmiştir.

Pirometalürjik yöntem pigment üretiminde de kullanılmıştır. Cr/Ni metal kaplama çamuru ve Fe içeren galvaniz çamuru kullanarak siyah seramik pigment üretilmiştir. 1000-1373 K arasında farklı sıcaklıklarda kalsine ederek siyah renkli Cr-Ni-Fe spinellere dönüştürülmüş ve pigment olarak kullanımını referans pigment ile karşılaştırılmıştır. Seramik bünyesinde ve sırlarında kullanılabilirliğini ispatlamışlardır (Costa vd., 2008). Costa vd., (2008) yaptıkları bir diğer çalışmada ise Cr/Ni metal kaplama çamuru ile kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), silika ( $\text{SiO}_2$ ) ve  $\text{SnO}_2$  kullanmış ve 1496-2096 K arasında farklı sıcaklıklarda kalsine ederek Cr-Sn kırmızı malayit  $\text{Ca}(\text{Cr},\text{Sn})\text{SiO}_5$  seramik pigmentleri üretmişlerdir. Andreola vd., (2008) Cr içeren galvanik çamuru 1273 K'de kalsine ederek pembe  $\text{CaCr}_{0.04}\text{Sn}_{0.97}\text{SiO}_5$  ve 1373 K'de kalsine ederek de yeşil  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$  seramik pigmenti üretmişlerdir.

Stabilizasyon/solidifikasyon pirometalürjik yöntemler adı altında incelenen bir diğer yöntemdir. Bednarik vd., (2005) iki farklı asfalt emülsiyonu kullanarak galvaniz atığı stabilize etmişlerdir. Espinosa ve Teno'rio (2000) ise Cr kaplama atığının stabilizasyon işlemini çimento yapımında klinker prosesine % 2.0 ilave ederek gerçekleştirirken. Huang vd., (2008) Cr kaplama atığı, uçucu kül ve lamba arıtım prosesinden gelen fosfor kullanarak portland tipi çimento üretmişlerdir. Fatta vd., (2004) ise metal kaplama atığı ve boya atığının kireç tabanlı solidifikasyon işlemi için çimento fırın tozu/ kireç, bentonit/kireç ve jips/kireç, çimento tabanlı solidifikasyon işlemi için ise çimento fırın tozu/ çimento, bentonit/çimento ve jips/çimento karışımlarını kullanmışlardır. Asavapisit ve Chotklang (2004) elektrokaplama çamurunu çimento bağlayıcısı olarak aktive edilmiş alkali pulverize yakıt külü kullanarak solidifikasyonunu sağlamıştır. Alkali aktivatörü olarak  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ve  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanmışlardır.

#### **7.4 Kombine Teknolojiler**

Galvanik atıktaki değerli metalleri geri kazanabilmek için kombine teknolojiler de uygulanmıştır. Bu amaçla, 823 K'de 90 dakika  $\text{SO}_4$  kavurumu ardından da su ile liçing işlemi uygulanmıştır.  $\text{SO}_4$  kavurumu için pirit kullanmış, % 60 Zn, % 43 Ni ve % 50 Cu geri kazanımı elde etmişlerdir (Rossini ve Bernardes, 2006).

## 8. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Galvaniz çamurun değerlendirilmesi amacıyla yapılan deneyler, iki aşamadan oluşmaktadır. Birinci aşamada, metal kaplama endüstrisinden alınan numune elenmiş ve boyut ayırma işlemlerinden sonra, karakterizasyonu yapılmış, aynı zamanda yağmur suyuyla çözünürlüğü incelenmiştir. Metal geri kazanımı için  $H_2SO_4$  ile liç deneyleri gerçekleştirilmiştir. Elde edilen çözeltiler süzülerek kimyasal analizleri yapılmış ve liç verimleri hesaplanmıştır. Bu aşamanın son kısmında ise yapılan liç deneyleri sonucu belirlenen optimum koşullardaki liç çözeltisinden metallerin geri kazanımı için sementasyon deneyleri yapılmıştır.

Cu geri kazanımı için yapılan sementasyon deneylerinde Zn tozu kullanılmıştır. Deneylerde; sementatör miktarı, çözelti pH'ı, karıştırma zamanı ve çözeltinin sıcaklığı incelenen temel parametreler olmuştur.

İkinci aşamada ise galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanımı incelenmiştir. Bu amaçla yüksek sıcaklık fırınında farklı katkı maddeleri kullanılarak camlaştırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen ürünün minerolojik özellikleri XRD, fonksiyonel grup özellikleri ise FT-IR ile incelenmiştir. Ayrıca EPA 1311 nolu metoda göre toksik etki deneyleri gerçekleştirilmiştir.

### 8.1 Deneyde Kullanılan Hammaddeler, Malzemeler ve Cihazlar

#### 8.1.1 Kullanılan hammaddeler ve malzemeler

##### 8.1.1.1 Galvaniz çamur

Deneylerde Türkiye’de yılda 3000 ton’dan fazla ortaya çıkan ve ağır metal içeren galvaniz çamur (Şekil 8.1) kullanılmıştır.



Şekil 8.1 Öğütülmüş galvaniz çamur

### 8.1.1.2 Yağmur suyu

Atmosferik koşulların galvaniz çamura olan etkisini incelemek amacıyla yağmur suyu ile galvaniz çamurun çözünürlüğü incelenmiştir. Yağmur suyunun analizi Çizelge 8.1’de verilmiştir.

Çizelge 8.1 Yağmur suyunun kimyasal analizi

| Element             | Cr   | Cu   | Fe   | Ni   | Zn   |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| Konsantrasyon (ppm) | 0.02 | 0.01 | 0.06 | 0.02 | 0.04 |

### 8.1.1.3 Sülfite asidi ( $H_2SO_3$ )

Liç deneyleri için Merck marka  $H_2SO_3$  asidi kullanılmıştır.  $H_2SO_3$  asidinin özellikleri Çizelge 8.2’de verilmektedir.

Çizelge 8.2  $H_2SO_3$ ’in özellikleri

| Parametre | Değer                  |
|-----------|------------------------|
| Saflık    | % 5-6 $SO_2$           |
| Yoğunluk  | 1.03 g/cm <sup>3</sup> |

### 8.1.1.4 $H_2SO_4$

Liç deneyleri için kullanılan diğer asit  $H_2SO_4$ ’tir. Merck firmasından temin edilmiş bilgileri Çizelge 8.3’te verilmektedir.

Çizelge 8.3  $H_2SO_4$ ’in özellikleri

| Parametre | Değer                  |
|-----------|------------------------|
| Saflık    | % 95-98                |
| Yoğunluk  | 1.84 g/cm <sup>3</sup> |

### 8.1.1.5 Zn tozu

Sementasyon deneyleri için Zn tozu kullanılmıştır. Merck Firması’ndan alınan bu kimyasalın özellikleri Çizelge 8.4’te verilmiştir.

Çizelge 8.4 Zn tozunun özellikleri

| Parametre   | Değer       |
|-------------|-------------|
| Tane boyutu | <45 $\mu m$ |
| Saflık      | $\geq$ % 95 |

#### 8.1.1.6 Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma çamuru

Camlaştırma deneylerinde  $\text{SiO}_2$  kaynağı olarak yılda 277.882 ton elde edilen Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma çamuru kullanılmıştır. Atığın özellikleri Çizelge 8.5'te verilmiştir.

Çizelge 8.5 Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma çamurunun özellikleri

| Bileşik     | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{K}_2\text{O}$ |
|-------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| Bileşim (%) | 89.42          | 3.85                    | 2.12                    | 0.30         | 0.1                   | 1.69                 |

#### 8.1.1.7 Kalsiyum karbonat ( $\text{CaCO}_3$ )

Camlaştırma deneysel çalışmalarında Merck marka % 99 saflıkta  $\text{CaCO}_3$  kullanılmıştır.  $\text{CaCO}_3$ 'ün özellikleri Çizelge 8.6'da verilmiştir.

Çizelge 8.6  $\text{CaCO}_3$ 'ün özellikleri

| Parametre   | Değer             |
|-------------|-------------------|
| Tane boyutu | ~14 $\mu\text{m}$ |
| Saflık      | % 98.5-100        |

#### 8.1.1.8 Sodyum karbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Cam üretimi deneysel çalışmalarında Riedel-de Haen marka  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılmış ve özellikleri Çizelge 8.7'de verilmiştir.

Çizelge 8.7  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 'ün özellikleri

| Parametre       | Değer        |
|-----------------|--------------|
| Formül ağırlığı | 105.99 g/mol |
| Saflık          | % 99.5-100   |

#### 8.1.1.9 Borik asit ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )

Çizelge 8.8  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 'ün özellikleri

| Yapısal formülü                | $\text{H}_3\text{BO}_3$                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Formül ağırlığı                | 61.83 g/mol                                               |
| Erime noktası                  | 442 K                                                     |
| Özgül ağırlığı                 | 1.44 g/cm <sup>3</sup>                                    |
| Oluşum ısısı                   | -1089 kJ/mol                                              |
| Çözünme ısısı                  | +22.2 kJ/mol                                              |
| $\text{B}_2\text{O}_3$ içeriği | %56.3                                                     |
| Kimyasal bileşimi              | %56.3 $\text{B}_2\text{O}_3$ , %43.7 $\text{H}_2\text{O}$ |

Deneysel çalışmalarda Eti Holding'in Beypazarı tesisinden temin edilen % 99.9 saflıkta borik asit kullanılmıştır.  $H_3BO_3$ 'ün özellikleri Çizelge 8.8'de verilmiştir.

#### 8.1.1.10 Asetik asit ( $CH_3COOH$ )

Elde edilen cam ürünün toksik analizi için ise Tekkim marka  $CH_3COOH$  kullanılmıştır ve özellikleri Çizelge 8.9'da verilmiştir.

Çizelge 8.9  $CH_3COOH$ 'in özellikleri

| Parametre | Değer                         |
|-----------|-------------------------------|
| Saflık    | % 100                         |
| Yoğunluk  | 1.047-1.055 g/cm <sup>3</sup> |

#### 8.1.1.11 NaOH

Elde edilen cam ürünün toksik analizi için ayrıca Merck marka NaOH kullanılmıştır. Bu kimyasalın özellikleri Çizelge 8.10'de verilmektedir.

Çizelge 8.10 NaOH'un özellikleri

| Parametre       | Değer    |
|-----------------|----------|
| Formül ağırlığı | 40 g/mol |
| Saflık          | ≥ % 97   |

### 8.1.2 Kullanılan cihazlar

Galvaniz çamurun karakterizasyonunu belirleyebilmek amacıyla X-Işını Difraktometresi (XRD), Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FTIR) ve İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES) kullanılmıştır. Ayrıca numunelerin öğütülmesi amacıyla agat havan, kurutulması amacıyla etüv, kalsinasyonu için de kül fırını liç ve sementasyon deneyleri için manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılmıştır. Camlaştırma deneyleri için ise agat havan ve yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır.

#### 8.1.2.1 X-Işını Difraktometresi (XRD)

Deneysel çalışmalarda kullanılan galvaniz çamurun kristal özellikleri Philips Panalytical marka X'Pert Pro model XRD cihazıyla belirlenmiştir.

#### 8.1.2.2 Fourier Transform Infrared Spektrometresi (FT-IR)

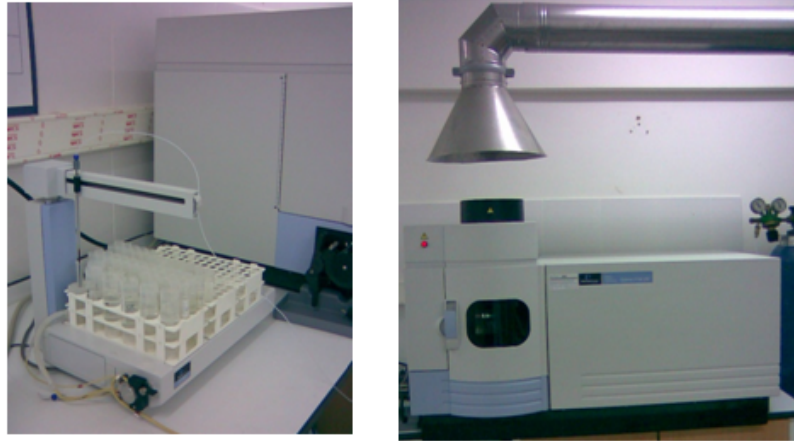
Fonksiyonel grupları tespit edebilmek için ise Perkin Elmer marka Spektrum One model FT-IR cihazı kullanılmıştır.

#### 8.1.2.3 Mikrodalga çözömlendirme sistemi

Galvaniz çamur numunesi ICP-OES analizi öncesi tamamıyla çözönməsi için Mikrodalga Çözömlendirme Sisteminde (Berghof MWS 3+) numune hazırlama işlemine tabi tutulmuştur.

#### 8.1.2.4 İndüktif Eşleşmiş Plazma Optik Emisyon Spektrometresi (ICP-OES)

Galvaniz çamurun kimyasal bileşimi, liç ve sementasyon deneyleri sonrası elde edilen numunelerin analizleri Perkin Elmer marka Optima 2100 DV model ICP-OES spektrometresiyle belirlemiştir (Şekil 8.2).



Şekil 8.2 ICP-OES cihazı ve otomatik örnekleyici sistemi

#### 8.1.2.5 Agat havan

Deneyisel çalışmalarda galvaniz çamurun öğütölmesi işlemleri Alman Retsch marka RM 100 tipli agat havanda yapılmıştır.

#### 8.1.2.6 Etöv

Liç deneyleri öncesi numunelerin kurutulmasında Binder marka etöv kullanılmıştır.

#### 8.1.2.7 Kül fırını

Kalsinasyon deneyleri için maksimum 1373 K sıcaklığa çıkabilen Protherm marka kül fırını kullanılmıştır.



Şekil 8.3 Protherm marka kül fırını

#### 8.1.2.8 Manyetik karıştırıcılı ısıtıcı

Liç deneyleri için Heidolph marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılmıştır.

#### 8.1.2.9 Yüksek sıcaklık fırını

Camlaştırma deneyleri için Remsan Refrakter Malzeme Sanayi ve Ticaret A.Ş. laboratuvarında bulunan 1873 K sıcaklığa dayanıklı Conrad Naber marka yüksek sıcaklık fırını kullanılmıştır (Şekil 8.4).



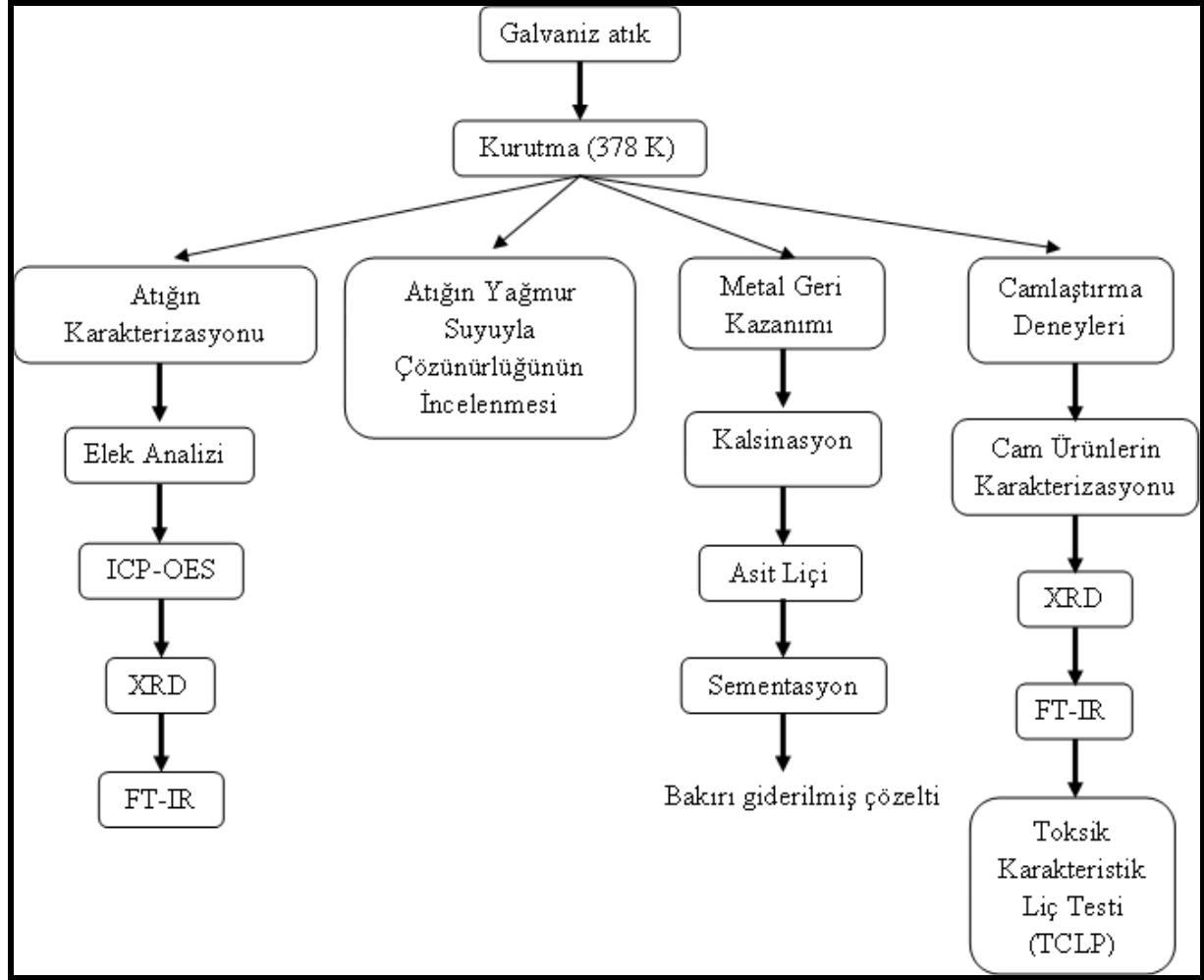
Şekil 8.4 Yüksek sıcaklık fırını

#### 8.1.2.10 Bilyalı öğütücü

Camlaştırma deneyleri sonucu oluşan ürünün öğütülmesinde Retch marka bilyalı öğütücü kullanılmıştır.

## 8.2 Deneyin Yapılışı

Deneysel çalışmalara başlamadan önce numune 378 K'de 2 saat süre ile kurutulmuştur. Çalışmalar esnasında Şekil 8.5'te verilmiş olan akım şeması takip edilmiştir.



Şekil 8.5 Deneysel çalışma akım şeması

### 8.2.1 Galvaniz atığın karakterizasyonu

#### 8.2.1.1 Galvaniz atığın elek analizi

Metal kaplama tesisinden temin edilen galvaniz çamur ilk önce sırasıyla 250, 150, 106 ve 75  $\mu\text{m}$ ' lik elekler kullanılarak eleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu boyut ayırma işlemi sonucunda galvaniz çamurun belirlenen boyut aralıklarındaki ağırlık yüzdeleri belirlenmiştir (Şekil 9.1).

### 8.2.1.2 XRD analizi

0.3-0.5 g toz numune, alüminyum numune tutucuya yerleştirilir ve hafifçe bastırılarak düz bir yüzey elde edilir. XRD yapı tayini programı özellikleri Çizelge 8.11’de belirtildiği gibidir. Kristal faz tanımlaması için International Center for Diffraction Data (ICDD) ve Inorganic Crystal Structure Data (ICSD) veri bankalarında tarama yapılır. Elde edilen sonuç Şekil 9.2’de verilmiştir.

Çizelge 8.11 Galvaniz çamurun kristal yapı tayini XRD programı

| Parametreler                            | Değer                   |
|-----------------------------------------|-------------------------|
| X-Işını tüpü                            | Cu K $\alpha$ radiation |
| Operasyon koşulları                     | 40 mA ve 45 kV          |
| Difraksiyon açısı aralığı (2 $\theta$ ) | 5-70 °                  |
| Adım                                    | 0.02                    |
| Tarama zamanı/ adım                     | 9                       |

### 8.2.1.3 FT-IR analizi

Toz numunenin pelet haline getirilmesi amacıyla numune potasyum bromür (KBr) ile 1/100 oranında karıştırılır ve preslenir. 4000-450 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı aralığında 8 cm<sup>-1</sup> çözünürlük ile ölçüm yapılmış sonuç Şekil 9.3’te verilmiştir.

### 8.2.1.4 Mikrodalga çözündürme sistemi

0.1000 g numune tartılarak politetrafloroetilen (PTFE) kaplara konulmuş ve üzerine 7 ml konsantre HNO<sub>3</sub> (% 65) ve 2 ml HF (% 40) eklenmiştir. PTFE kaplar yaklaşık 5 dakika şiddetle oluşan reaksiyon gazlarının uzaklaşması için çeker ocak altında bekletilmiştir. Ardından kapakları kapatılarak mikrodalga cihazına yerleştirilmiş ve uygun çözündürme programı cihaza girilmiştir.

Program tamamlandığında, kaplar cihazdan çıkartılmış ve soğumaya bırakılmıştır. Elde edilen çözelti gerekli hacme ultra saf suyla seyreltilmiştir.

### 8.2.1.5 ICP-OES analizi

Mikrodalga çözündürme sistemiyle hazırlanan numunelerin elementel analizi ICP-OES cihazıyla gerçekleştirilmiş sonuçları Çizelge 9.1’de verilmiştir.

#### 8.2.1.6 Siyanür analizi

Numunedeki toplam siyanürün miktar tayini,  $H_2SO_4$  çözeltisiyle bozundurulması sonrasında Mg katalizörlü ortamda 1 saat boyunca distilasyon balonunda ısıtılması prensibine dayanır (EPA 9010B, 1996). Daha sonra toplanan sıvı numune 578 nm dalga boyunda analiz yapabilen spektrofotometrede kantitatif olarak analiz edilmiştir (EPA 9014, 1996). Elde edilen sonuç Çizelge 9.2’de verilmiştir.

#### 8.2.2 Galvaniz çamurun yağmur suyu ile çözünürlüğünün belirlenmesi

Boyut ayırma ve kurutma işlemlerinden sonra yağmurla galvaniz çamurun çözünürlüğünü tespit edebilmek amacıyla atık yağmur suyuyla 298 K, 303 K, 313 K ve 323 K’de 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 dk süreyle liç edilmiş ve ICP-OES analiziyle çözünen metal konsantrasyonları tespit edilmiş (Şekil 9.4).

#### 8.2.3 Kalsinasyon deneyleri

Liç deneyleri için galvaniz atık 398, 473, 673, 923, 1123 ve 1273 K olmak üzere 6 farklı sıcaklıkta 3 saat kalsine edilmiştir. Başlangıçta (378 K) ve kalsinasyon sonunda (1273 K) elde edilen ürünün XRD difraktogramları Şekil 9.5’te verilmiştir. Ayrıca tespit edilen sıcaklıklar için numunedeki ağırlık azalmaları belirlenmiştir (Şekil 9.6).

#### 8.2.4 Liç deneyleri

##### 8.2.4.1 Farklı asitlerin çözünürlüğe etkisi

Galvaniz çamur ile yapılan liç deneylerinde  $H_2SO_3$  ve  $H_2SO_4$  kullanılmıştır. Uygun liç çözeltisini belirleyebilmek amacıyla sabit sıcaklık ve karıştırma hızında 0.2 g numune tartılarak her iki asitteki çözünürlüğü karşılaştırılmıştır (Şekil 9.7). Bu aşamadan sonra Cr, Fe, Ni, Cu ve Zn’nun çözünürlüğü üzerine kalsinasyon sıcaklığı, asit konsantrasyonu, çözünme süresi ve sıcaklığının etkisi araştırılmıştır.

##### 8.2.4.2 Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğe etkisi

Kalsinasyon çalışmalarında farklı sıcaklıklarda elde edilen kalsine edilmiş ürünlerin her biri için  $H_2SO_4$ ’teki çözünürlüğü incelenmiştir. Böyle bir çalışma için her kalsine üründen alınan 0.2 g tartım, 50 ml 1M  $H_2SO_4$  çözeltisi ile 40 dakikalık bir sürede ve oda sıcaklığında çözünmeye tabi tutulmuştur. Çözündürme bir erlen içinde magnetik karıştırıcı ile 500 rpm’lik

sabit bir karıştırma hızında yapılmış ve işlem sonunda çözünmeyen kısım süzülerek elde edilen süzüntü analiz edilmiştir. Böylece en uygun çözünmenin olduğu kalsinasyon sıcaklığı tespit edilmiş ve sonuçlar Şekil 9.8’de verilmiştir.

#### **8.2.4.3 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi**

Bu çalışmada daha önce tespit edilen uygun kalsinasyon sıcaklığındaki numuneden alınan 0.2 g örnekler kullanılmıştır. 0.1, 0.5 ve 1 M konsantrasyonlarda 50 ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltileri hazırlanmıştır. Oda sıcaklığında 40 dakika magnetik karıştırıcı ile 500 rpm’lik sabit karıştırma hızında çözünürlleştirme yapılmıştır. İşlem sonunda numuneler süzölmüş ve süzöntü çözeltilye geöen metal konsantrasyonularını tespit edebilmek amacıyla analiz edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre çözünmenin en fazla olduğu asit konsantrasyonu belirlenmiştir (Şekil 9.9).

#### **8.2.4.4 Çözünme sıcaklığının çözünürlüğe etkisi**

Daha önce belirlenmiş olan kalsinasyon deneyi sonuçlarına göre 378 K’de kurutulmuş numunenin ve yine daha önce belirlenmiş olan 50 ml 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisindeki, çözünürlükleri bu kez çözünme sıcaklığı değıştirilerek incelenmiştir. Numuneden 0.2 g tartımlar alınarak oda sıcaklığı, 313 ve 323 K sıcaklıklarında 40 dakika sürelerde çözünürlük çalışmaları yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda elde edilen çözeltilerde metal miktarları tayin edilerek, galvaniz çamur numunesindeki metallerin hangi oranda çözeltilye geçtiği hesaplanmıştır (Şekil 9.10).

#### **8.2.4.5 Çözünme süresinin çözünürlüğe etkisi**

Bu aşamada çözünürlük üzerine sürenin etkisi incelenmiştir. Bunun için 378 K’ de kurutulmuş numuneden 0.2 g örnek alınıp 50 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilisi ile çözündürölmüştür. 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerde, 500 rpm karıştırma hızında liö deneyleri yapılmıştır. Numuneler süzgeö kağıdından süzölerek, gerekli hesaplamalar yapılıp % çözünürlük değeri bulunmuştur (Şekil 9.11).

#### **8.2.5 Bakırın sementasyonu**

Liö işlemleri tamamlandıktan sonra belirlenen uygun parametrelerde liö edilen numuneye Cu geri kazanımı için sementasyon işleml uygulanarak elde edilen çözeltilinin temizlenmesi konusunda da çalışma yapılmıştır. Bu aşamada da farklı Zn miktarı süre, pH ve sıcaklıklarda

deneyler yapılmış ve galvaniz atığının  $H_2SO_4$  liç çözeltisinden sementasyonu için uygun parametreler belirlenmiştir.

#### **8.2.5.1 Zn miktarının sementasyon verimine etkisi**

Bu deney serisinde çözeltideki Cu'nun çökme veriminin sementatör miktarı ile olan ilişkisini tayin edebilmek için sırasıyla 0.2 g, 0.5 g, 1 g ve 2 g Zn tozu kullanılmıştır. Bu deneylerin her birinde 25 ml çözelti kullanılmış ve sıcaklık sabit tutularak manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırılmıştır. 30 dakika sonunda çözeltiye filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları belirlenmiş ve Şekil 9.12'de verilmiştir.

#### **8.2.5.2 pH'ın sementasyon verimine etkisi**

Liç çözeltisinde bulunan Cu'ın Zn tozuyla sementasyonu sırasında pH'ın etkisini görmek amacıyla 1g Zn tozu kullanılarak hazırlanan her bir çözelti 30 dakika, pH 0.75, 1, 2 ve 4 değerlerinde manyetik karıştırıcıda tutulmuştur. pH ayarlamaları NaOH ile yapılmıştır. Bu deneylerde 25 ml'lik liç çözeltisi kullanılmış, deneyler oda sıcaklığında ve 300 rpm'de yapılmıştır. Belirlenen süre sonunda filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemi sonrasında filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin ICP-OES cihazında analizi gerçekleştirilmiştir. % çözünme değerleri belirlenerek Şekil 9.13'de verilmiştir.

#### **8.2.5.3 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi**

Bu deney serisinde çözeltideki Cu'ın Zn sementasyonu ile geri kazanım verimine sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 1 g Zn tozu kullanılarak oda sıcaklığında, 313 K ve 323 K'de deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin her birinde 25 ml çözelti kullanılmış ve her sıcaklıkta 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırma yapılmıştır. 30 dakika sonunda çözeltiye filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde ettiğimiz çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları belirlenmiş ve Şekil 9.14'te verilmiştir.

#### 8.2.5.4 Sementasyon süresinin sementasyon verimine etkisi

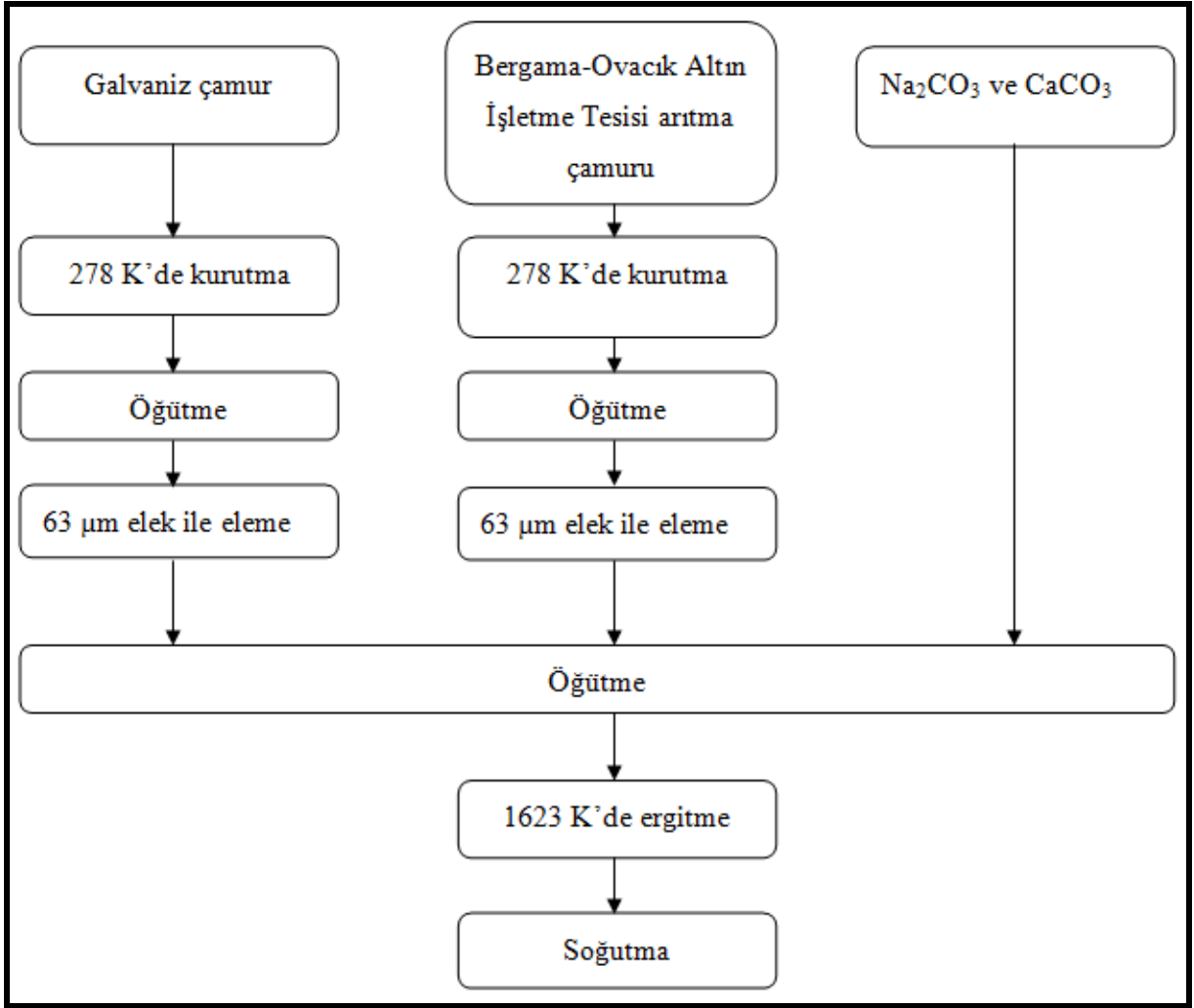
Liç çözeltisindeki Cu'nın Zn tozu ile sementasyonunda karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisini araştırmak amacıyla 300 rpm'lik karıştırma hızıyla 10, 20, 30, 40, 50, 60 ve 120 dakikalık bir deney serisi yapılmıştır. Daha önce yapılan deneylerde belirlenen ağırlıkta Zn tozu kullanılmıştır. Bu deneylerde de 25 ml'lik liç çözeltisi kullanılmış, deneyler belirlenen sıcaklıkta yapılmıştır. Belirlenen karıştırma hızları uygulanan deneyler sonunda filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemini takiben filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan verimler hesaplanmıştır (Şekil 9.15).

#### 8.2.6 Camlaştırma deneyleri

##### 8.2.6.1 Cam hazırlama

Camlaştırma prosesi Şekil 8.6'da gösterildiği gibi gerçekleşmektedir. Cam hazırlama işlemi için 378 K'de kurutulmuş galvaniz çamur agat havanda öğütülerek 63  $\mu\text{m}$ 'lik kalibreli elekten elenmiştir. SiO<sub>2</sub> kaynağı olarak kullanılan altın madeni çamuru da galvaniz çamurda olduğu gibi 378 K'de kurutulmuş ve agat havanda öğütülerek 63  $\mu\text{m}$ 'lik elekten elenmiştir.

Her iki atık ve diğer saf katkı maddeleri (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> ve H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) belirlenmiş oranda karıştırılır ve homojen bir karışım sağlayabilmek için agat havanda yeniden öğütülür. Daha sonra bu karışım yüksek sıcaklık fırınında 1623 K'de refrakter pota içerisinde ergitilerek cam elde edilir. Cam oluşumunun farklı sıcaklıklardaki görüntüsü Şekil 9.16'da verilmiştir. Oluşan eriyik oda sıcaklığında soğumaya bırakılarak soğutma işlemi sonunda cam elde edilir. Bu amaçla 3 farklı bileşimde cam üretilmiştir (Şekil 9.17). Deneme 1, Deneme 2 ve Deneme 3'de kullanılan cam hammadde yüzdeleri Çizelge 8.12'de verilmiştir.



Şekil 8.6 Camlaştırma prosesi akım şeması

Çizelge 8.12 Farklı oranlarda hazırlanan cam hammaddelerinin % bileşimi

| Deneme No | Galvaniz çamur (%) | Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma çamuru (%) | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%) | CaCO <sub>3</sub> (%) | H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (%) |
|-----------|--------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
| 1         | 10                 | 67                                                    | 16                                  | 7                     | -                                  |
| 2         | 10                 | 67                                                    | 7                                   | -                     | 16                                 |
| 3         | 20                 | 57                                                    | 7                                   | -                     | 16                                 |

### 8.2.6.2 XRD analizi

Camlaştırma işlemi sonunda elde edilen ürünler Retch marka bilyalı öğütücü kullanılarak toz hale getirilmiştir. Bu ürünün kristal faz analizi için XRD cihazı kullanılmıştır. Toz numune, numune tutucuya yerleştirilmiştir. XRD paternleri 5-90° aralığında değişen difraksiyon açıları arasında kaydedilmiştir. Elde edilen XRD difraktogramları Şekil 9.18’de verilmiştir.

### 8.2.6.3 FT-IR analizi

Camlaştırma işlemi sonunda elde edilen ürünlerin fonksiyonel grupları tespit edebilmek için FT-IR cihazı kullanılmıştır. Toz numunenin pelet haline getirilmesi amacıyla, numune potasyum bromür (KBr) ile 1/100 oranında karıştırılarak preslenmiş ve 4000-450  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı aralığında 8  $\text{cm}^{-1}$  çözünürlük ile ölçüm yapılmıştır. Elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 9.19’da verilmiştir.

### 8.2.6.4 Toksik karakteristik liç prosedürü (TCLP)

Toksik etkinin belirlenebilmesi amacıyla standart liç prosedürü uygulanmıştır. Liç test metotları:

i) Bir atığın tehlikeli olarak sınıflandırılıp sınıflandırılmayacağını, ii) atık arıtım prosesinin etkili olup olmadığını, iii) özel bir atığın toprağa bırakılmasının uygun bir metot olup olmadığını tespit edebilmek için kullanılmaktadır. Uygulanabilir pek çok liç metodundaki değişikliklere bağlı olarak, en uygun olanın seçimi göz önüne alınmalıdır. Toksik karakteristik liç prosedürü (TCLP) üretilen numunenin liç özelliğini tanımlama için seçilen en uygun metottur.

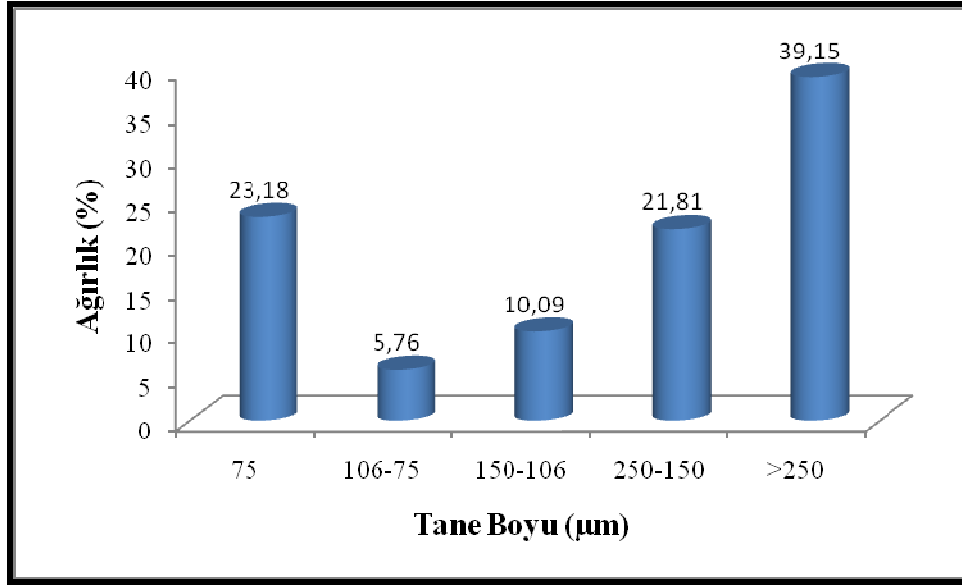
TCLP’ ye göre yapılan deneysel prosedür EPA 1311 metoduna göre gerçekleştirilmiştir (EPA 1311, 1992). Liç çözeltisi olarak 500 ml distile su içerisine 5.7 ml asetik asit ve 64.3 ml 1 N NaOH eklenmiş ve çözelti 1L’ ye tamamlanmıştır. pH değeri 4.93 olmalıdır. Elde edilen cam ürünler < 9.5 mm olarak öğütülmüş ve erlene yerleştirilmiştir. Hazırlanan liç çözeltisi sıvı/katı oranı 20 olacak şekilde eklenir. Erlen sıkıca kapatılarak 298 K’de 18 saat bekletilmiştir. Bu süre sonunda çözeltiler 0.6-0.8  $\mu\text{m}$ ’lik filtre kağıdından süzülerek süzüntülerdeki ağır metal konsantrasyonu ICP-OES cihazıyla belirlenmiştir.

## 9. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME

### 9.1 Galvaniz Çamurun Karakterizasyon Sonuçları

#### 9.1.1 Galvaniz çamurun elek analizi

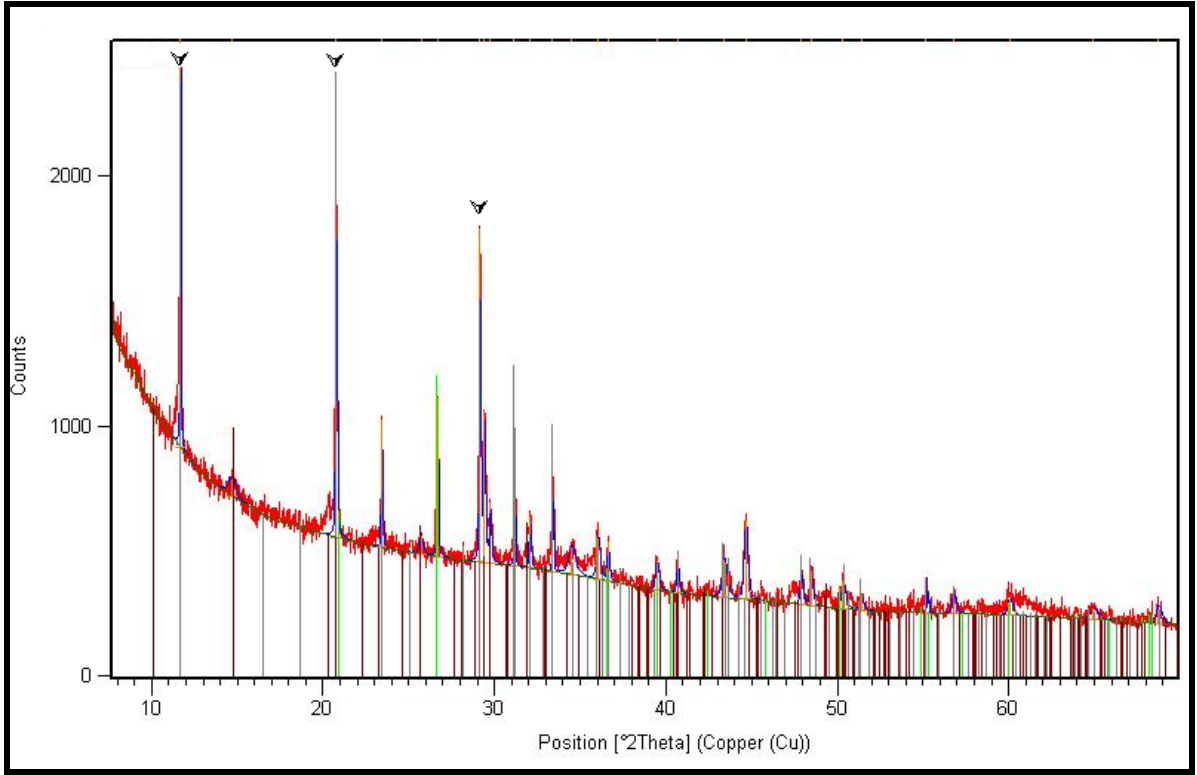
Elek analizi sonuçları, söz konusu galvaniz çamur numunesinin % 39,15'inin 250  $\mu\text{m}$ ' nin üzerinde olduğunu göstermektedir ve bu nedenle çalışılacak boyut +250  $\mu\text{m}$  parça boyutu olarak belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.1'de verilmektedir.



Şekil 9.1 Galvaniz numunesi elek analiz sonuçları

#### 9.1.2 Galvaniz çamurun XRD analizi

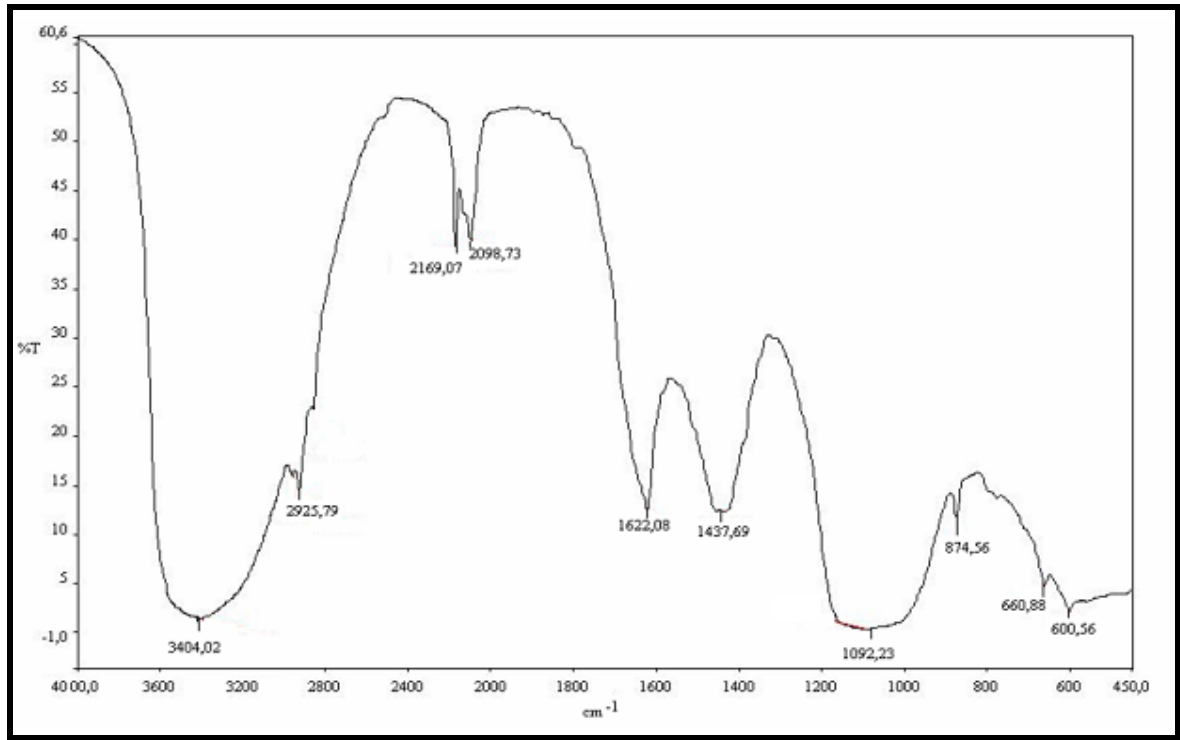
Galvaniz çamur XRD difraktogramına göre numune içindeki ana kristal fazlar kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) (ICSD-PDF 085-0795), jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (ICDD-PDF 036-0432) ve kalsiyum sülfat hemi hidrattır ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) (ICSD-PDF 083-0438). Ana fazın karakteristik pikleri,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20.74°, 11.65° and 29.15° difraksiyon açılarında elde edilmiştir ve difraktogramda “▼” ile işaretlenmiştir (Şekil 9.2).



Şekil 9.2 Galvaniz çamurun XRD difraktogramı

### 9.1.3 Galvaniz çamurun FT-IR analizi

Elde edilen FT-IR spektrumuna (Şekil 9.3) göre  $874\text{ cm}^{-1}$  ve  $1092\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında Si-O asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi görülmektedir.  $\text{SO}_4$  grupları ise  $600$ ,  $660$  and  $1092\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında belirlenmiştir. Ayrıca O-H gerilme ve eğilme titreşimleri  $1622\text{ cm}^{-1}$ 'de tanımlanmıştır.  $3404\text{ cm}^{-1}$  numune içindeki kristal suyu temsil etmektedir.  $1437$ ,  $2098$  and  $2169\text{ cm}^{-1}$  ise siyanür ( $\text{CN}^-$ ) bandını ifade etmektedir (Erdik, 1993).



Şekil 9.3 Galvaniz çamurun FT-IR spektrumu

#### 9.1.4 Galvaniz çamurun ICP-OES analizi

Galvaniz çamurun elementel analizi ICP-OES cihazıyla gerçekleştirilmiştir (Çizelge 9.1). Çizelge 9.1'den de görüldüğü gibi atık içindeki ağır metal konsantrasyonları Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-6'da verilen atıklar için tehlikeli atık eşik konsantrasyonları ile kıyaslandığında çevreye bırakılamayacak kadar yüksektir.

Çizelge 9.1 Galvaniz çamurun kimyasal analizi

| Element  | Cr  | Ni  | Fe  | Cu  | Zn  | Al  | Ca  | Sn  | Ti   | Cd   | Mg   | P    | Mn   | Pb   |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|
| Bileşim% | 2.9 | 2.6 | 4.9 | 3.0 | 6.5 | 2.6 | 7.2 | 0.2 | 0.01 | 0.01 | 0.36 | 0.30 | 0.02 | 0.05 |

#### 9.1.5 Siyanür analizi

Galvaniz çamurun siyanür içeriği spektrometre ile analiz edilmiştir elde edilen sonuçlar Çizelge 9.2'de verilmiştir.

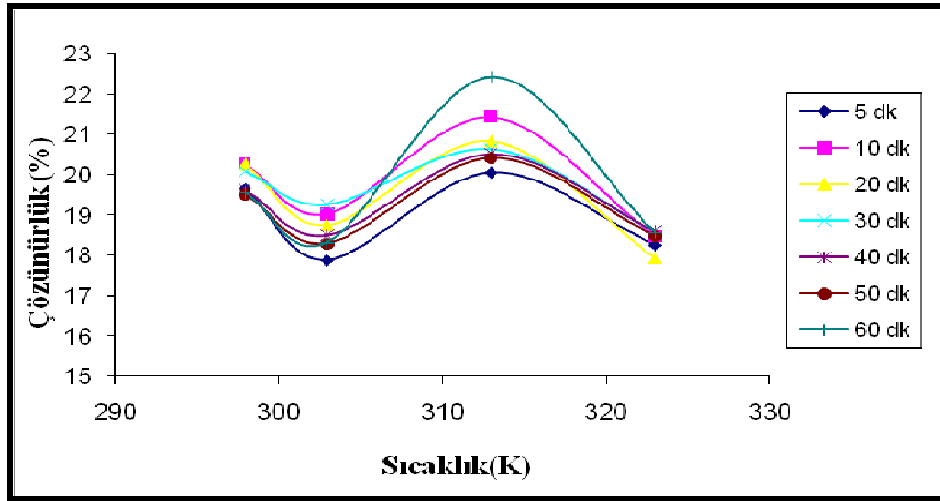
Çizelge 9.2 Galvaniz çamurun siyanür analizi

| Bileşik     | CN <sup>-</sup> |
|-------------|-----------------|
| Bileşim (%) | 2.72            |

## 9.2 Galvaniz Çamurun Yağmur Suyu İle Çözünürlüğünün Belirlenmesi

### 9.2.1 Sıcaklığın metal çözünmesine etkisi

Sıcaklığın çözünme üzerine etkisini incelemek amacıyla yağmur suyuyla 298, 303, 313 ve 323 K sıcaklıklarda 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60 dk süreyle deneyler gerçekleştirilmiştir. Çözünen toplam galvaniz çamur oranları Şekil 9.4’de verilmektedir.



Şekil 9.4 Galvaniz çamurun yağmur suyuyla çözünme yüzdeleri

Maksimum % 22’lik bir çözünme olduğu görülmüştür. Toplam atık çözünmesi 313 K’de olsa da maksimum ağır metal çözünmesi 323 K’de gerçekleşmiştir. Elde edilen metal konsantrasyonları Çizelge 9.3’de verilmiştir. Çözünme oranı düşükmüş gibi görünse de çözünen metal konsantrasyonları bu atığın toprak üzerinde depolanmaya uygun olmadığını göstermektedir. Özellikle yaz aylarında sıcaklıkla beraber çözünmenin arttığı elde edilen diğer bir bulgudur. İlk 5 dakikada gerçekleşen metal çözünmesi süre 1 saate ulaştığında çok az değişmektedir.

Elde edilen sonuçlara göre yağmur suyuyla çözünen ağır metal konsantrasyonu Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-11A’ya göre atığın depolanmasına izin vermeyecek derecede yüksektir. Bu atıklar tehlikeli atık depolama sahasında depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmalı ve üst sınır altına çekilmelidir.

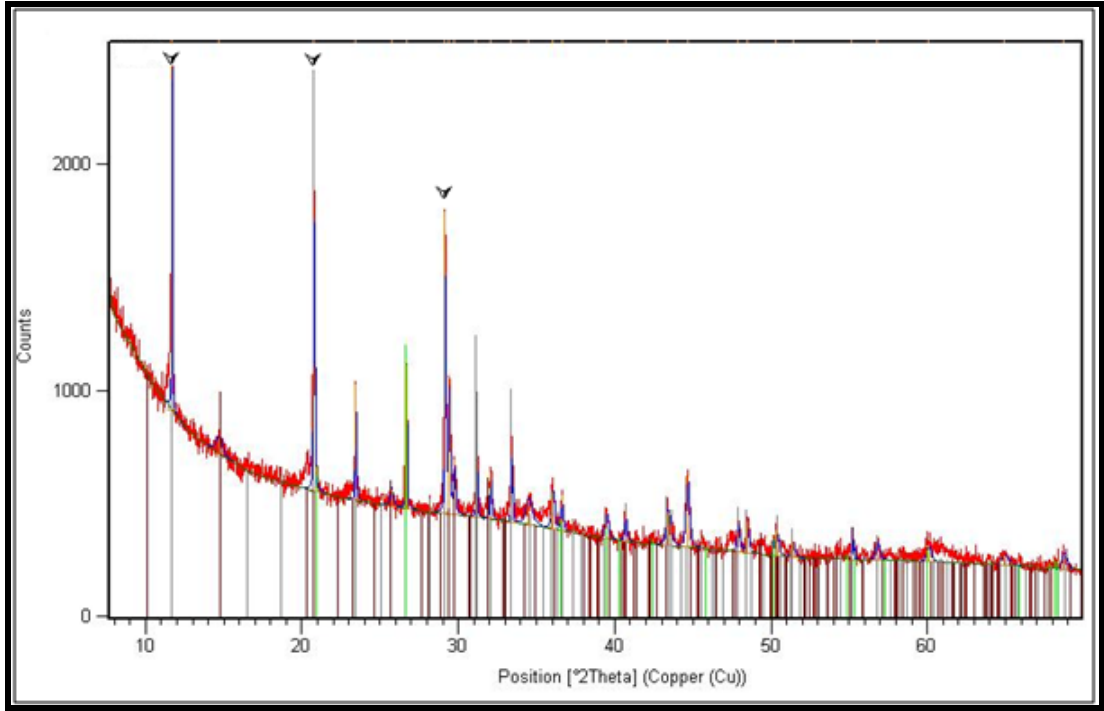
Çizelge 9.3 Yağmur suyuyla yapılan çözünürlük deneyleri sonuçları

| Zaman (dakika)                                     | Cr (ppm) | Cu (ppm) | Fe (ppm) | Ni (ppm) | Zn (ppm) |
|----------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 5                                                  | 367.70   | 1934.00  | 524.10   | 1281.00  | 901.60   |
| 10                                                 | 314.40   | 2562.00  | 448.80   | 1539.00  | 902.60   |
| 20                                                 | 370.70   | 2793.00  | 532.00   | 1543.92  | 917.30   |
| 30                                                 | 372.40   | 3086.00  | 534.10   | 1559.00  | 914.60   |
| 40                                                 | 380.20   | 3077.25  | 574.10   | 1519.00  | 920.70   |
| 50                                                 | 380.10   | 3354.00  | 573.30   | 1709.00  | 924.60   |
| 60                                                 | 383.60   | 3478.00  | 578.40   | 1744.00  | 925.20   |
| Tehlikeli Atıkların Kontrolü<br>Yönetmeliği EK-11A | <1-7     | <5-10    | -        | -        | <5-20    |

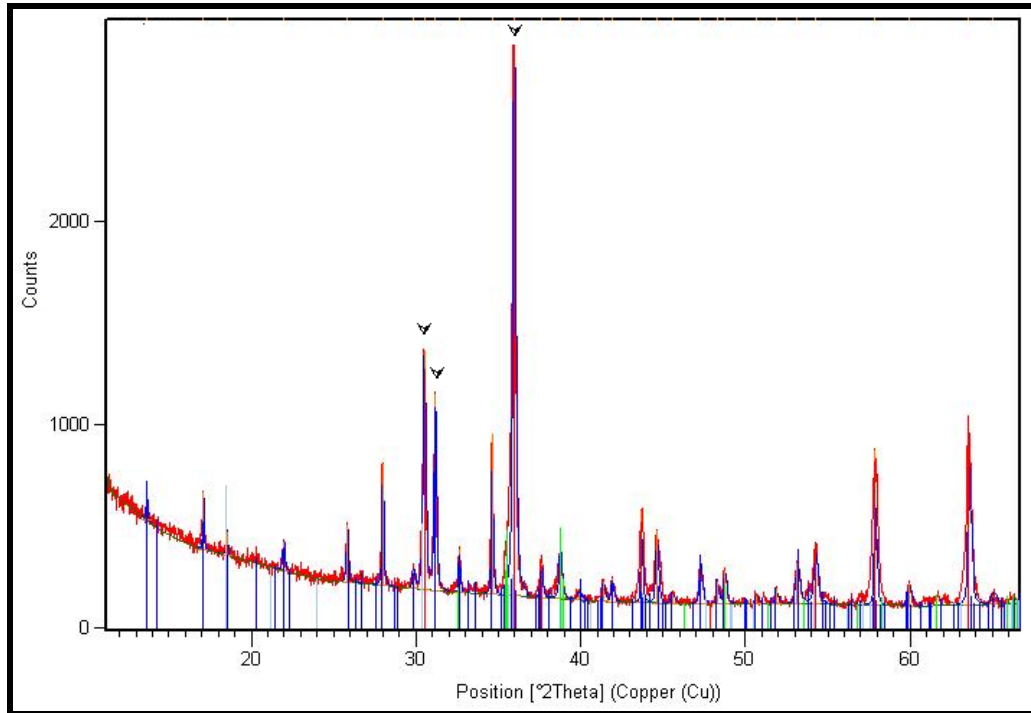
### 9.3 Kalsinasyon Deneyleri

Kalsinasyon şartlarının çözünürlük üzerine etkisini inceleyebilmek amacıyla numune 398, 473, 673, 923, 1123 ve 1273 K sıcaklıklarında 3 saat kalsine edilmiştir. Galvaniz çamur numunesi kalsine edildiğinde farklı sıcaklıklarda farklı ağırlık azalmalarına uğramaktadır. Sıcaklık arttıkça galvaniz çamur içindeki bileşiklerin kristal özellikleri değişmektedir. Başlangıç ve bitiş sıcaklıklarındaki kristal yapılar Şekil 9.5’ te gösterilmektedir. Kalsinasyon çalışmalarında elde edilen ağırlık azalmaları kaydedilmiş ve sonuçlar Şekil 9.6’te gösterilmiştir.

Elde edilen XRD difraktogramına (Şekil 9.6) göre 378 K’deki numune içindeki kristal fazlar kuvars ( $\text{SiO}_2$ ) (ICSD-PDF 085-0795), jips ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) (ICDD-PDF 036-0432) ve kalsiyum sülfat hemi hidrattır ( $\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ) (ICSD-PDF 083-0438). Ana fazın karakteristik pikleri,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  20.74°, 11.65° ve 29.15° difraksiyon açılarında elde edilmiştir ve difraktogramda “▼” ile işaretlenmiştir. 1273 K’de kalsine edilmiş numunenin ana kristal fazları ise, spinel grubuna ait olan çinko krom oksit ( $\text{ZnCr}_2\text{O}_4$ ) (ICSD-PDF 073-1962), kalsiyum demir fosfat ( $\text{Ca}_{19}\text{Fe}_2(\text{PO})_{14}$ ) (ICDD-PDF 049-1223) ve bakır oksittir ( $\text{CuO}$ ) (ICSD-PDF 045-0937). Sonuçlardan da görüldüğü gibi sıcaklığın 1273 K’e gelmesiyle ağır metaller metal oksitlere dönüşmüştür. Ana fazın karakteristik pikleri, 35.39°, 30.48° ve 63.56° difraksiyon açılarında elde edilmiştir ve difraktogramda “▼” ile işaretlenmiştir.

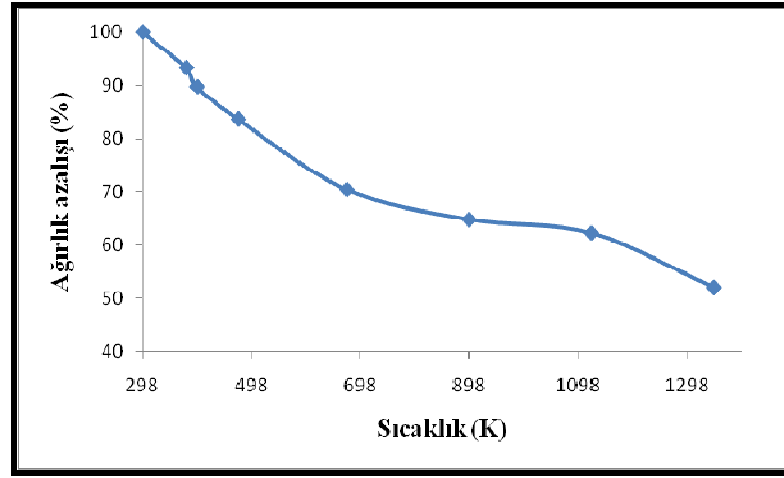


a)



b)

Şekil 9.5 Kalsine galvaniz çamurun XRD difraktogramları, a) 378 K b) 1273 K

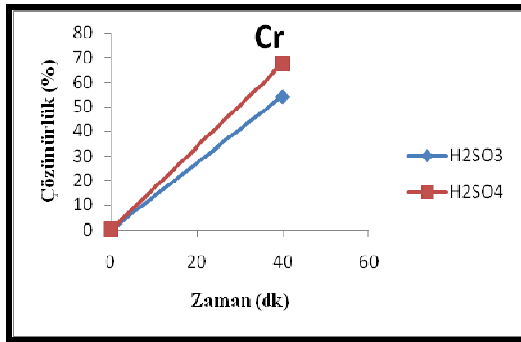


Şekil 9.6 Galvaniz çamurun kalsinasyonla ağırlık azalış grafiği

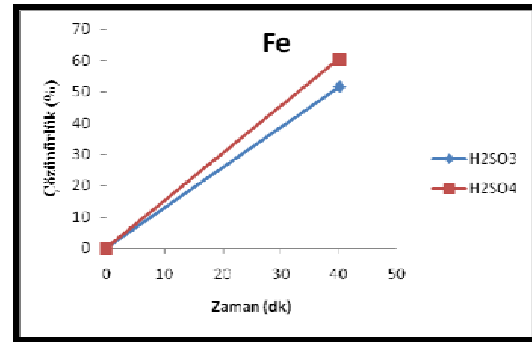
## 9.4 Liç Deneyleri

### 9.4.1 Farklı asitlerin çözünürlüğe etkisi

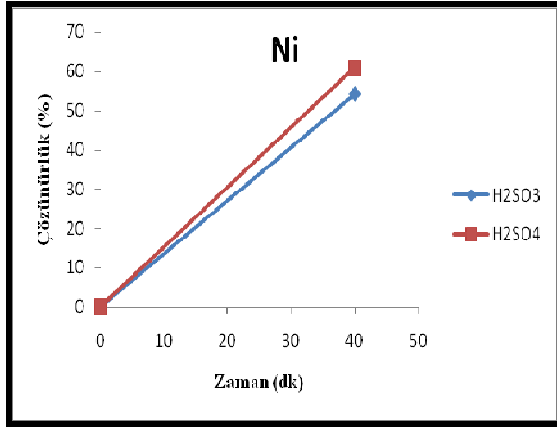
Asit cinsinin Cr, Fe, Ni, Cu ve Zn çözünürlüğüne etkisini incelemek amacıyla sabit sıcaklık ve karıştırma hızında 0.2 g numune 50 ml 0.5 M  $H_2SO_3$  ve  $H_2SO_4$  asitleri ile 40 dk liç edilmiştir. Sonuçlar Şekil 9.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre  $H_2SO_4$  ile liç edilen numunenin çözünme verimi daha yüksektir. Bu nedenle liç asidi olarak  $H_2SO_4$  seçilmiştir.



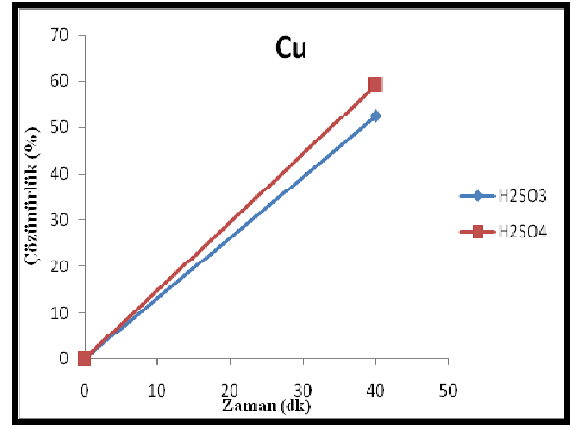
a)



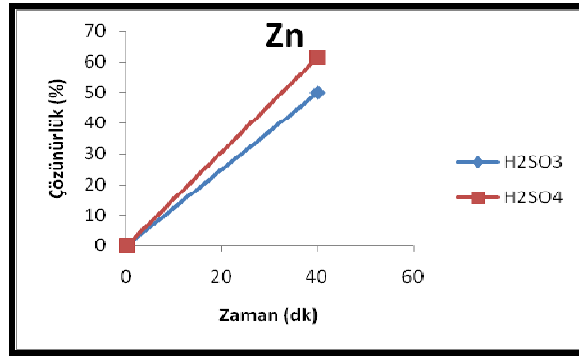
b)



c)



d)



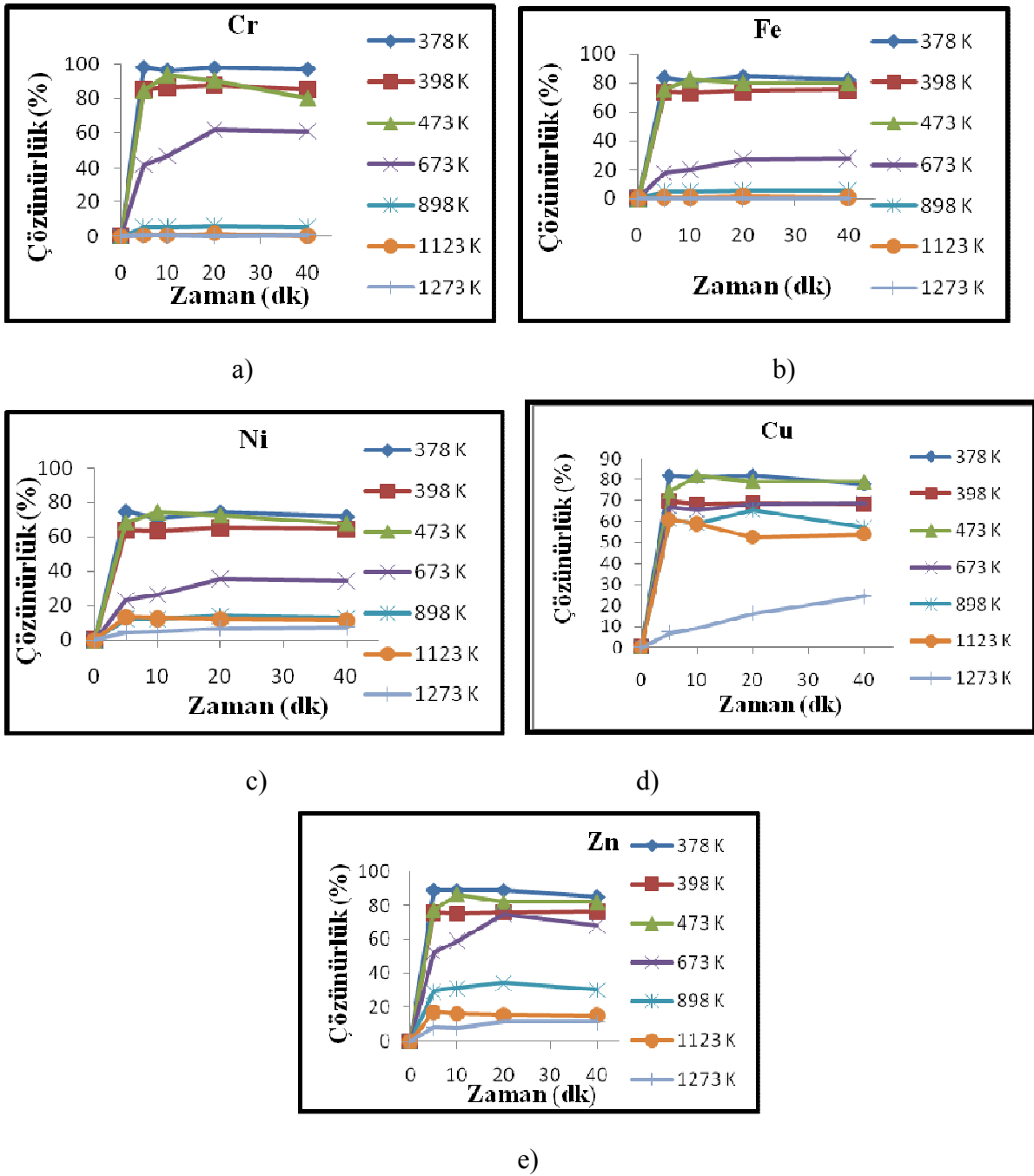
e)

Şekil 9.7 Farklı asitlerin çözünürlüğe etkisi; a) Cr, b) Fe, c)Ni, d) Cu, e)Zn

#### 9.4.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> liç deneyleri

##### 9.4.2.1 Kalsinasyon sıcaklığının çözünürlüğe etkisi

Optimum kalsinasyon sıcaklığı, 40 dakika liç süresinde, 0.2 g numune alınarak 50 ml 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi ile ve 500 rpm karıştırma hızında 378 K'de kurutulmuş ve 398, 473, 673, 923, 1123 ve 1273 K sıcaklıklarda kalsine edilmiş numunelerle incelenmiştir. Sonuçlar Şekil 9.8'de verilmekte olan metallerle ait çözünme grafikleri incelendiğinde, kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla metal çözünme veriminde bir azalış gözlenmektedir. Buna göre 378 K'de çözünen tüm metalin yüzdesi % 70.73-97.86 arasında iken 1273 K'de % 0.19-9.86 arasında değişmektedir. Bu nedenle yüksek sıcaklıkta kalsinasyon yapılmasına gerek olmadığı ve 378 K'de bünye neminin uzaklaştırılmasının yeterli olduğuna karar verilmiştir.

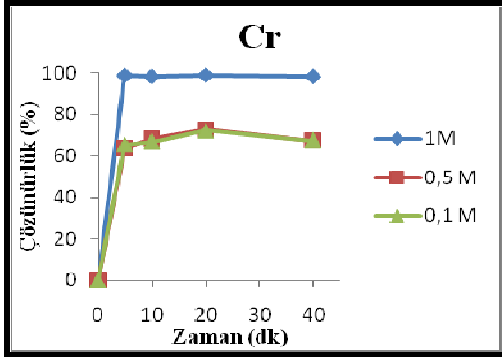


Şekil 9.8 Kalsinasyon sıcaklığının metal çözünmesine etkisi a)Cr, b)Fe c)Ni d)Cu e)Zn

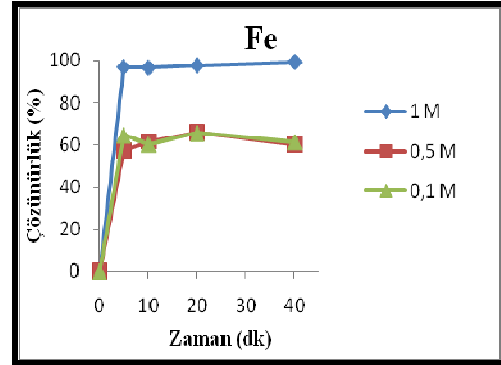
#### 9.4.2.2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun çözünürlüğe etkisi

Kalsinasyon sıcaklığı ve liç süresi belirlendikten sonra üçüncü olarak çalışılacak molaritenin seçimine yönelik deneyler yapılmıştır. Bu amaçla yapılan deneyler, 0.2 g 378 K'de kurutulmuş galvaniz çamurun 500 rpm'lik sabit karıştırma hızında H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içinde oda sıcaklığı ve 40 dakikalık liç süresince sırasıyla 0.1, 0.5 ve 1 M'lık çözeltiler ile gerçekleştirilmiş ve

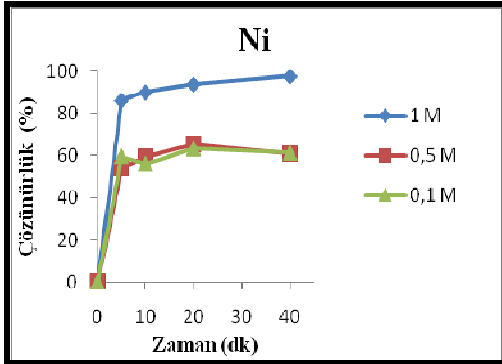
çözeltilerin kimyasal analizleri yapılmıştır. Konsantrasyon artışı ile verimin artışı Şekil 9.9'da verilmiştir.



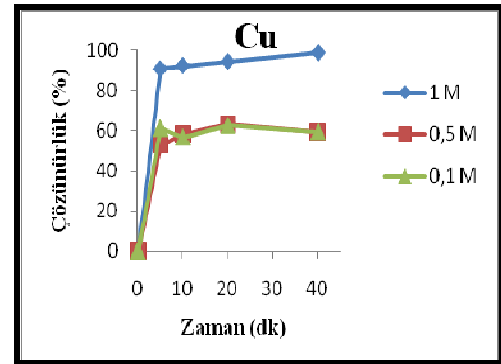
a)



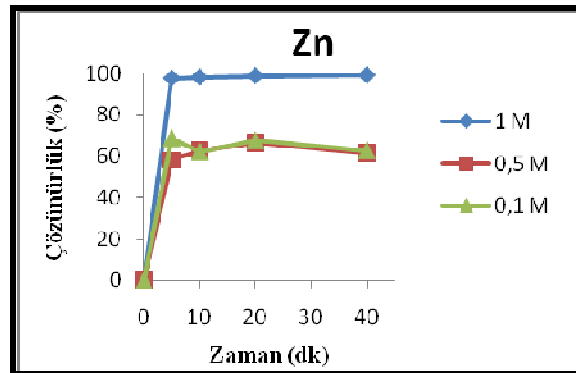
b)



c)



d)



e)

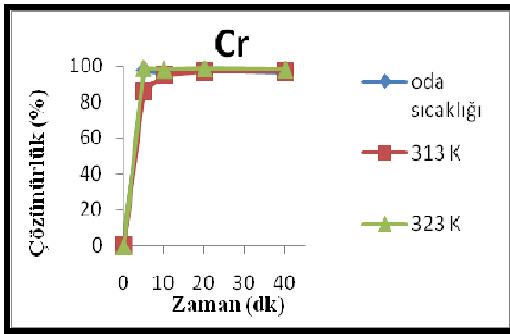
Şekil 9.9 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> konsantrasyonunun metal çözünmesine etkisi a)Cr b)Fe c)Ni d)Cu e)Zn

Elde edilen sonuçlara göre 1 M'lık asit konsantrasyonunda maksimum verim elde edilmiştir.

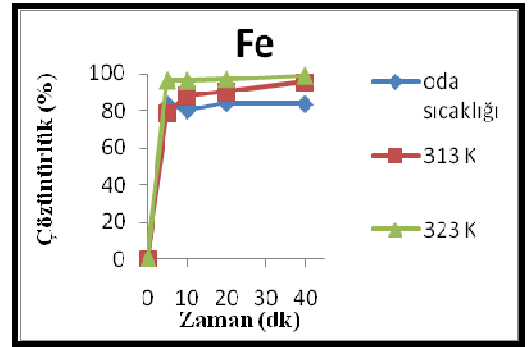
#### 9.4.2.3 Çözünme sıcaklığının çözünürlüğe etkisi

Farklı sıcaklıklarda yapılan liç denemelerinde oda sıcaklığı dışında 313 ve 323 K'lik sıcaklıklar denenmiştir. Bu çalışmalarda 0.2 g numune, 1 M  $H_2SO_4$  liç çözeltisi, 40 dakikalık liç süresi, 500 rpm karıştırma hızı ve 378 K'de kurutma sıcaklığı sabit deneysel parametreleri oluşturmuştur. Bu liç deneylerinden elde edilen sonuçlar Şekil 9.10'de verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre sıcaklıkla beraber çözünme verimi artışı oluşmaktadır.

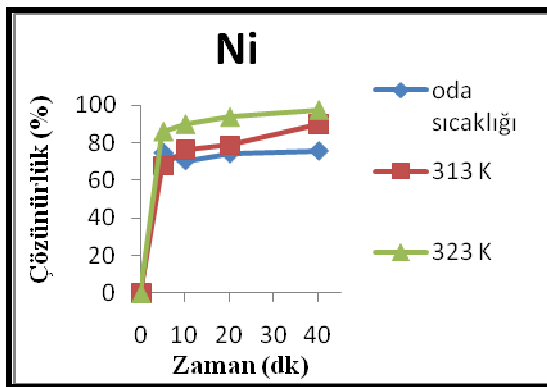
Deneyler sırasında sıcaklık arttıkça metal çözünme veriminin (% geri kazanım) arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızlarının da artmasıdır. Reaksiyonların hızları arttıkça çözünen madde miktarı da artacaktır. Katı maddelerin sıvı içindeki çözünme reaksiyonları ısı alan reaksiyonlar oldukları için, sisteme ısı girişi yapıldığında, bu durum ısıнын çözünme enerjisi olarak kullanılması sonucunu verecek ve artan sıcaklıkla çözünme artacaktır.



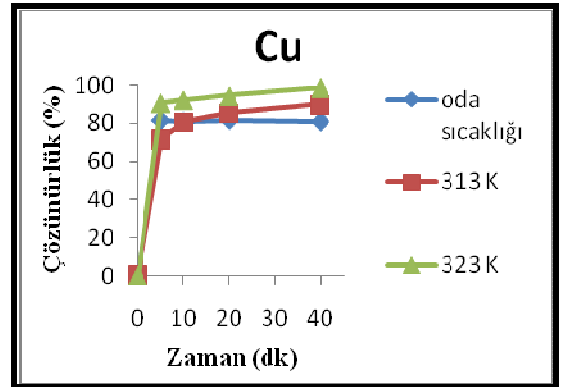
a)



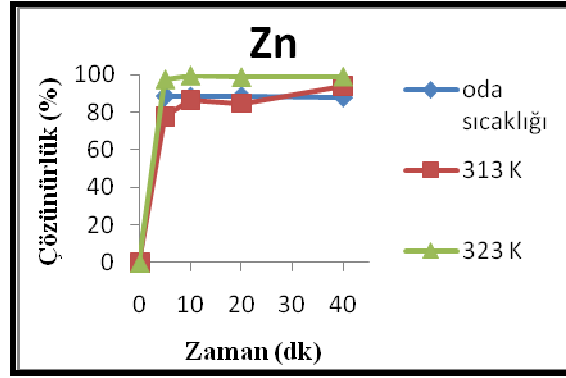
b)



c)



d)



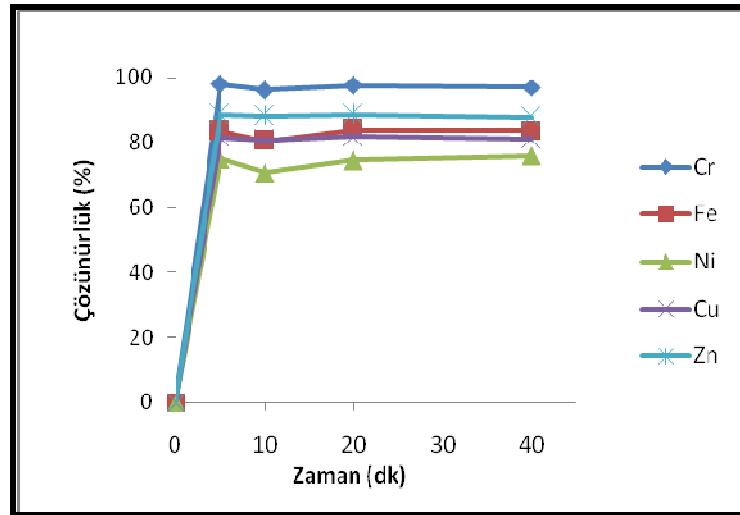
e)

Şekil 9.10 Liç sıcaklığının metal çözünmesine etkisi a)Cr b)Fe c)Ni d)Cu e)Zn

Deneysel çalışmalarda sıcaklıkla beraber gelişen verim artışı, asit türüne bağlı olarak 323 K'den sonra çok az yükselebilecektir. Ayrıca 323 K'den sonra çalışmanın ekonomik olamayacağı düşünülmektedir. Bu nedenle 323 K'lik liç sıcaklığının optimum sıcaklık olduğuna karar verilmiştir.

#### 9.4.2.4 Çözünme süresinin çözünürlüğe etkisi

Optimum sürenin belirlenmesi amacı ile 5, 10, 20 ve 40 dakikalık sürelerde, 0.2 g 378 K'de kurutulmuş galvaniz çamur, 1 M  $H_2SO_4$  çözeltisi ile ve 500 rpm karıştırma hızında liç deneylerine tabi tutulmuştur. Elde edilen sonuçlar Şekil 9.11'de verilmiştir.



Şekil 9.11 Liç süresinin metal çözünmesine etkisi

Elde edilen sonuçlar incelendiğinde metal kazanımının liç süresinin ilk 5 dakikasında olduğu ve süre ilerlediğinde kayda değer bir değişim olduğu gözlenmemiştir. Örneğin 5 dakika sonunda çözünen Ni miktarı % 74.92 iken 40 dakika sonunda % 75.88'dir. 40 dakika

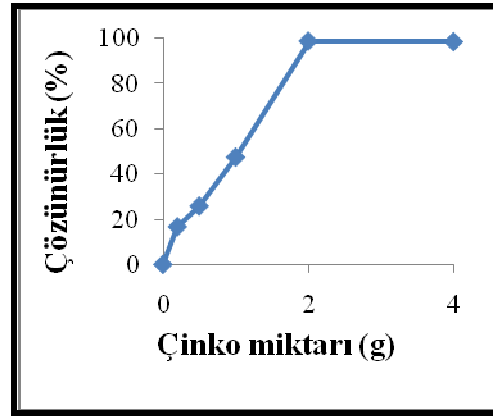
sonunda çok az bir değişim olduğundan daha uzun süreye ihtiyaç duyulmamaktadır. Bu nedenle 5 dakika diğer parametrelerin incelenmesinde liç süresi olarak seçilmiştir.

## 9.5 Sementasyon Deneyleri

Zn tozu ile sementasyon, Cu geri kazanımı çalışmalarında oldukça önemli bir yer tutmaktadır. Yapılan deneysel çalışmalarda Cu'nun, Zn tozu ile sementasyon davranışlarının ve maksimum verimin sağlanmasına yönelik koşulların belirlenmesine çalışılmıştır. Yapılan deney serilerinde Zn miktarı, pH, sıcaklık ve karıştırma süresi değiştirilerek maksimum verim elde edilmeye çalışılmıştır.

### 9.5.1 Zn miktarının sementasyon verimine etkisi

Yapılan deneylerde sırasıyla 0.2 g, 0.5 g, 1 g, 2 g ve 4 g Zn tozu kullanılmıştır. Bu deneylerin her birinde 25 ml çözelti kullanılmış ve sıcaklık sabit tutularak manyetik karıştırıcıda 30 dakika boyunca 300 rpm'de karıştırılmışlardır. Deney sonunda çözeltiye katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları belirlenmiştir. En yüksek verime 2 g Zn ile ulaşılmıştır. Sementatör miktarını arttırdığımızda 2 g'a kadar verim artmakta, 2 g'dan sonra sabit kalmaktadır. Bu sonuçlar Şekil 9. 12'de görülmektedir.

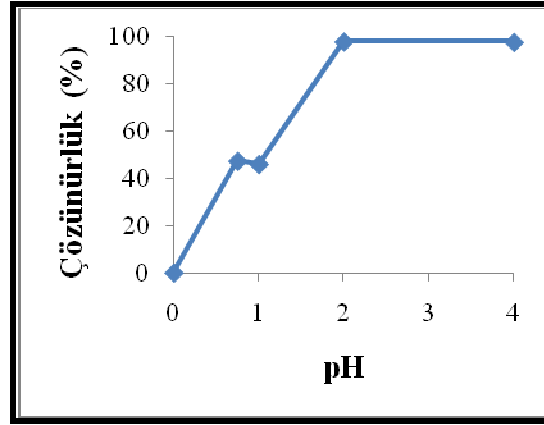


Şekil 9.12 Zn miktarının sementasyon verimine etkisi

### 9.5.2 pH'nın sementasyon verimine etkisi

pH'nın  $H_2SO_4$  ile liç deneyi sonrası elde edilen çözeltideki Cu'nun Zn sementasyonu ile geri kazanımına etkisini tespit edebilmek amacıyla 1 g Zn tozu kullanılarak oda sıcaklığında 30 dakika, 300 rpm karıştırma hızıyla ve pH 0.75, 1, 2 ve 4 değerlerinde sementasyon deneyleri gerçekleştirilmiştir. 30 dakika sonunda çözeltiye filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde edilen çözeltilere

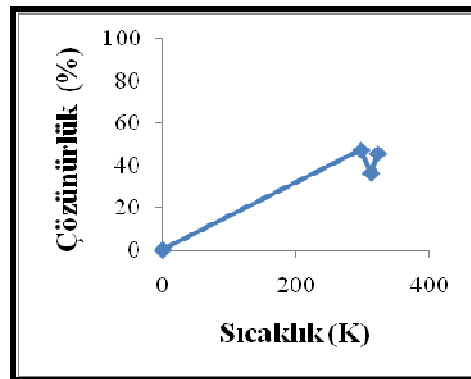
gerekli seyreltmeler yapılarak ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları belirlenmiştir. pH 2 değerinde % 98.10'luk bir verime ulaşılmıştır. Elde edilen değerler Şekil 9.13'de verilmektedir.



Şekil 9.13 pH'nın sementasyon verimine etkisi

### 9.5.3 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

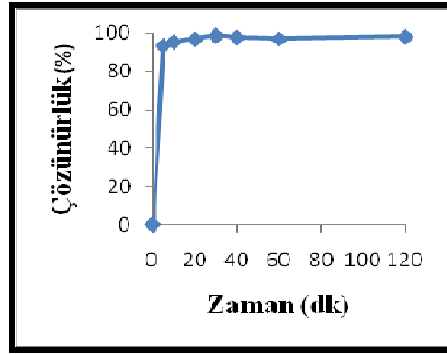
Bu deney serisinde  $H_2SO_4$  liç çözeltisindeki Cu'nın Zn sementasyonu ile geri kazanım verimine sıcaklığın etkisini görmek amacıyla 1 g Zn tozu kullanılarak oda sıcaklığından 323 K'ye kadar deneyler yapılmıştır. Bu deneylerin her birinde 25 ml çözelti kullanılmış ve her sıcaklıkta 30 dakika boyunca pH 2 değerinde 300 rpm'de karıştırma yapılmıştır. 30 dakika sonunda katı-sıvı ayrımı yapılmıştır. Filtre kağıtları saf su ile yıkandıktan sonra elde ettiğimiz çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılarak ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları belirlenmiştir. Oda sıcaklığında gerçekleştirilen deneylerde diğer sıcaklıklara göre daha yüksek verime ulaşıldığı tespit edilmiştir. Elde edilen değerler Şekil 9.14'te verilmektedir.



Şekil 9.14 Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

#### 9.5.4 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

Çözeltide bulunan Cu'nun Zn tozuyla sementasyonu sırasında sürenin etkisini görmek amacıyla Zn tozu kullanılarak hazırlanan her bir çözelti 10, 20, 40 dakika, 1 saat ve 2 saat boyunca manyetik karıştırıcı ısıtıcıda tutulmuşlardır. Bu deneylerde 25 ml liç çözeltisi kullanılmış, deneyler 2 g Zn tozu ile oda sıcaklığında 2 pH değerinde ve 300 rpm'de yapılmıştır. Belirlenen süreler sonunda filtre kağıdı ve analitik huni yardımıyla katı-sıvı ayrımı yapılmış, süzme işlemi sonrasında filtre kağıtları saf su ile yıkanarak çözeltilere gerekli seyreltmeler yapılmıştır. Elde edilen çözeltilerin ICP-OES cihazında Cu konsantrasyonları ölçülmüş ve sementasyon yoluyla ulaşılan geri kazanım verimleri hesaplanmış Şekil 9.15'te verilmiştir. Karıştırma süresinin ilk 10 dakikasında verim oldukça yükselmiş daha sonra çok az artış meydana gelmiştir.



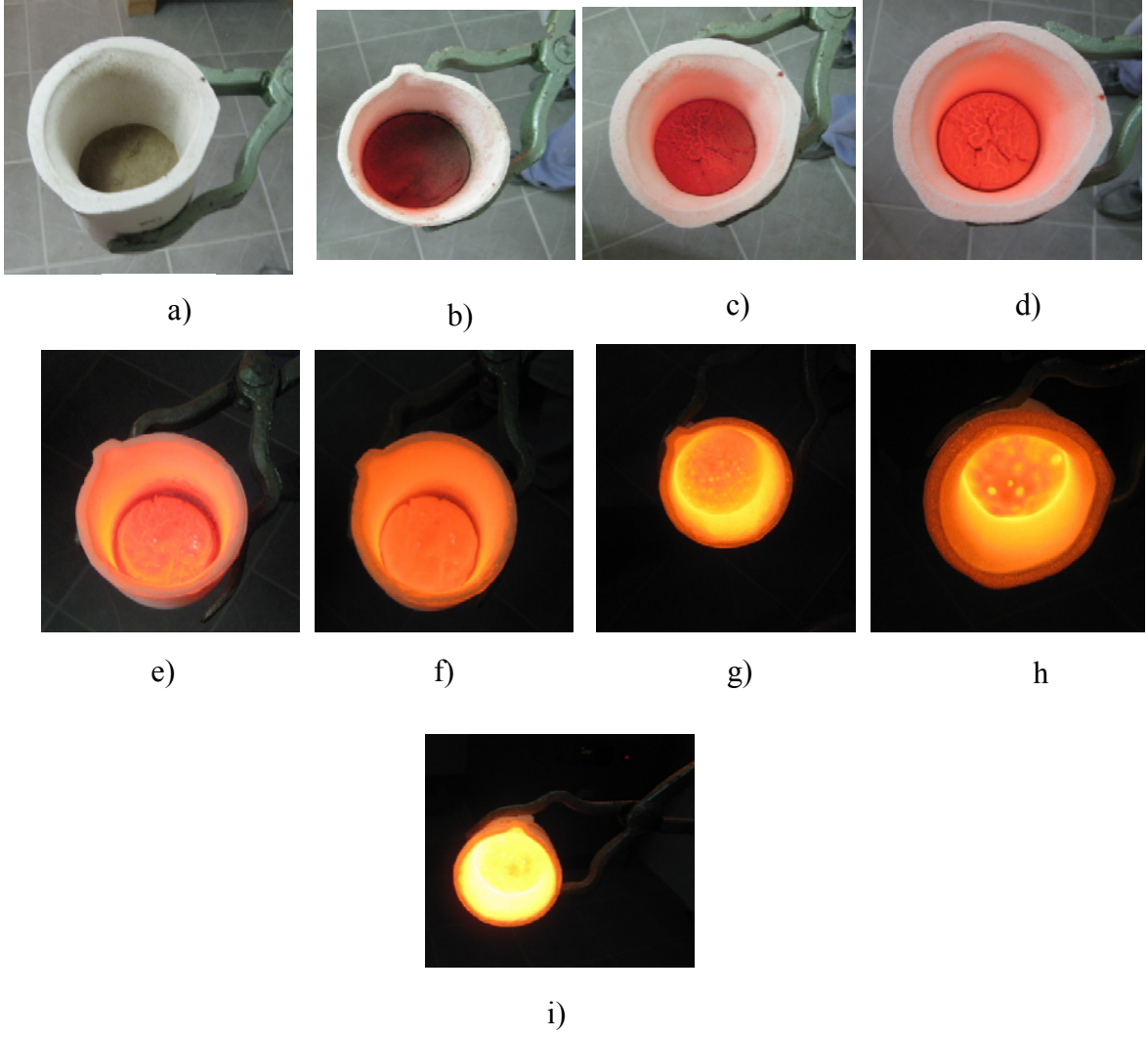
Şekil 9.15 Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

#### 9.6 Camlaştırma Deneyleri

Galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanımını incelemek amacıyla farklı katkı maddeleri (altın madeni arıtma çamuru,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  ve  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) kullanılarak 3 farklı tipte camlaştırma deneyi gerçekleştirilmiştir.

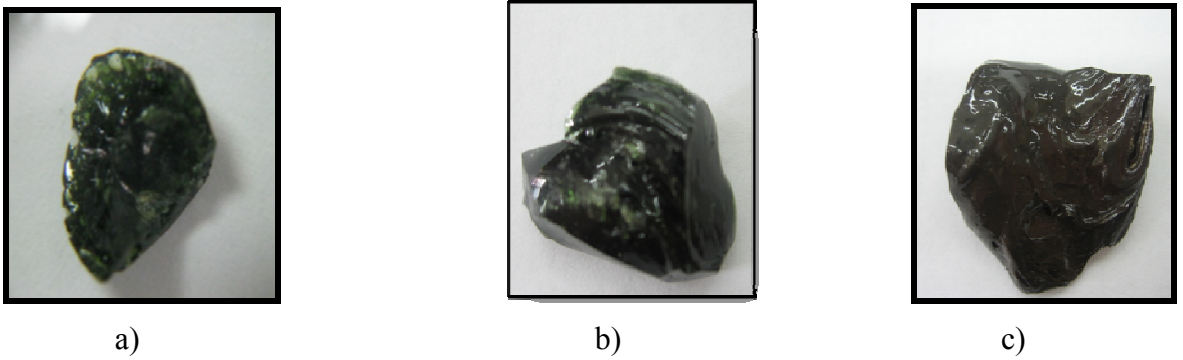
##### 9.6.1 Cam hazırlama işlemi

Cam hazırlama işlemi sırasında Deneme 1'den elde edilen ürünün oda sıcaklığı, 473, 623, 923, 1098, 1173, 1283, 1573 ve 1598 K sıcaklıklarındaki görüntüsü Şekil 9.16'da verilmiştir.



Şekil 9.16 Cam hazırlama işlemi sırasında a) oda sıcaklığı, b) 473, c) 623, d) 923, e) 1098, f) 1173, g) 1283, h) 1573 ve i) 1598 K sıcaklıklarındaki ürünlerin görüntüleri

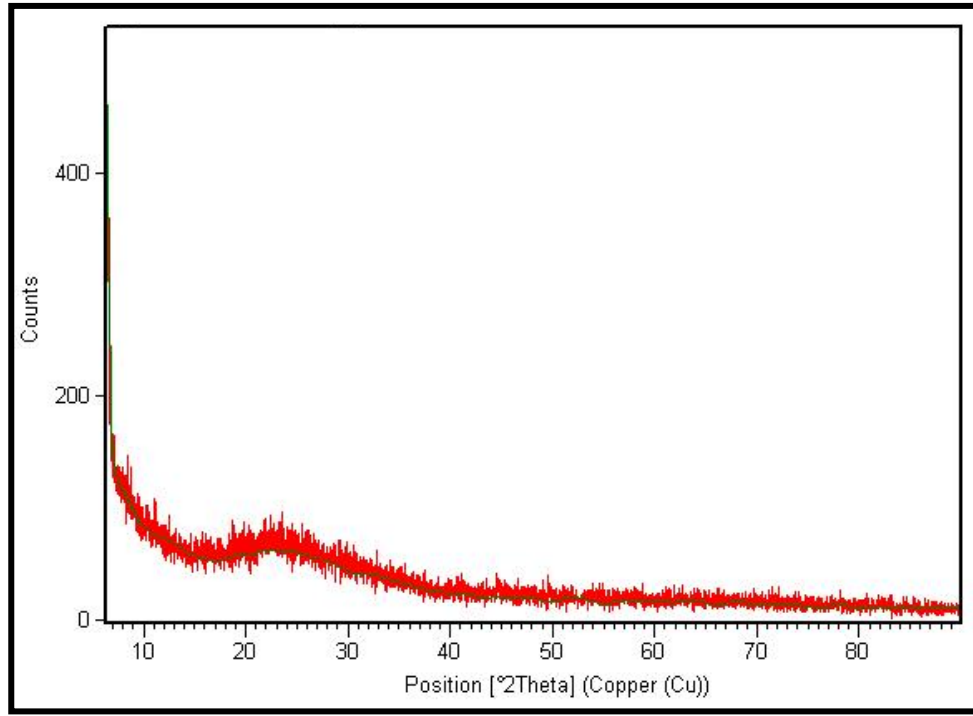
Elde edilen cam ürün Deneme 1’de yeşil, Deneme 2’de koyu yeşil, Deneme 3’te ise kahverengi-mor renge sahiptir ve Şekil 9.17’de verilmektedir.



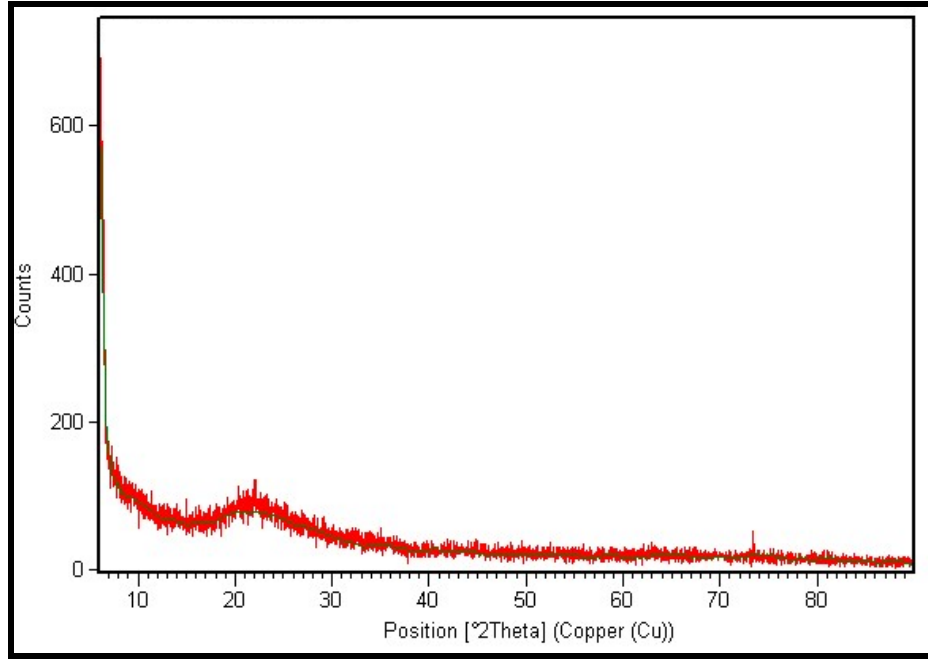
Şekil 9.17 Elde edilen 3 farklı cam ürünün görüntüsü; a)Deneme 1, b)Deneme 2, c)Deneme 3

### 9.6.2 XRD analizi

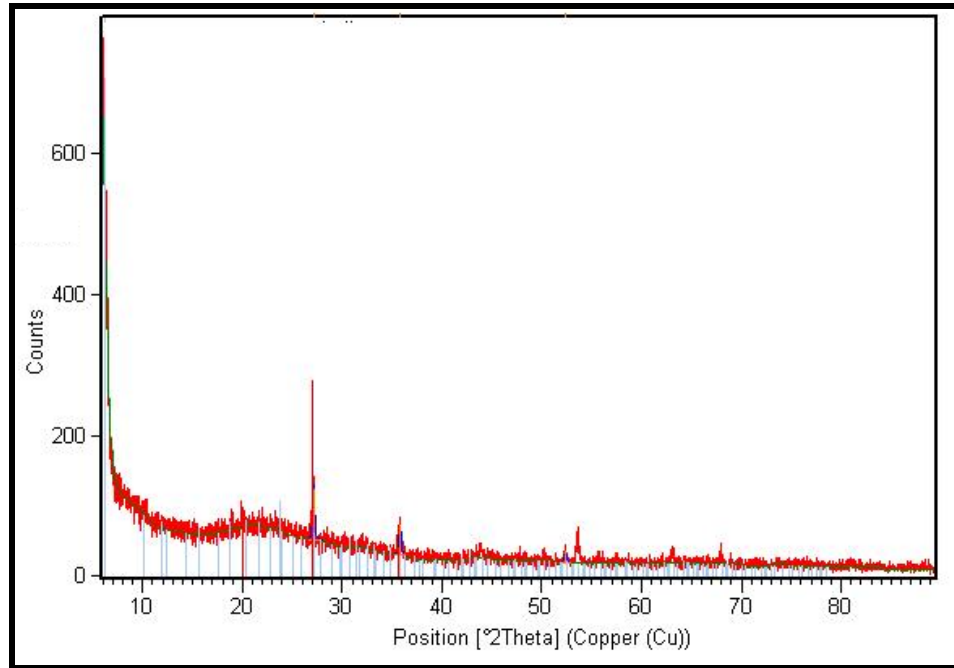
XRD analiz sonuçları Şekil 9.18’de verilmektedir. Beklendiği gibi elde edilen cam amorf özellik göstermektedir. Deneme 1 ve Deneme 2’de amorf bir yapı elde edilirken, Denem 3’te amorf yapının yanında kristal bir faz görülmektedir. Bu fazın zirkona ait olduğu belirlenmiştir. Cam üretimi sırasında kullanılan potalar zirkonyum içerikli olduğundan cam ürünün içine karışması nedeniyle bu kristal yapı görülmektedir.



a)



b)



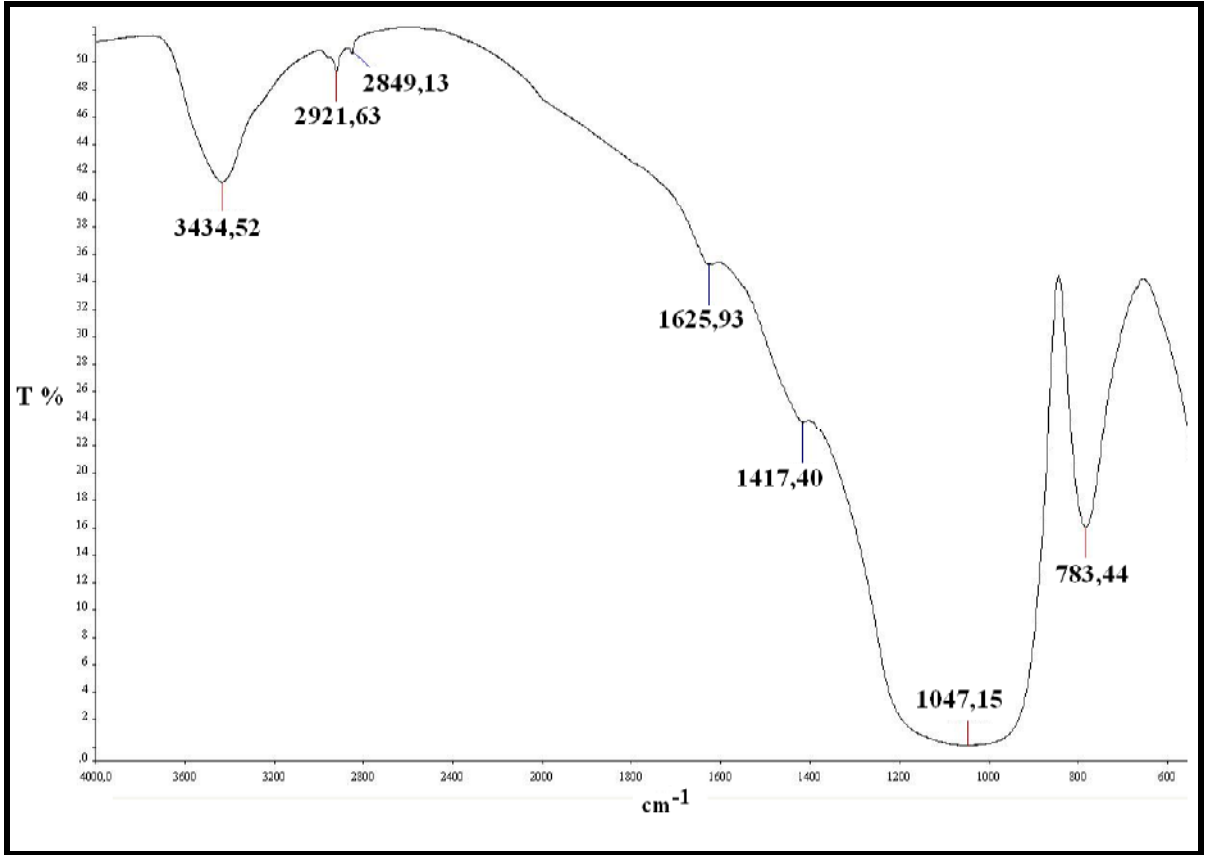
c)

Şekil 9.18 Elde edilen 3 farklı cam ürünün XRD difraktogramları; a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3

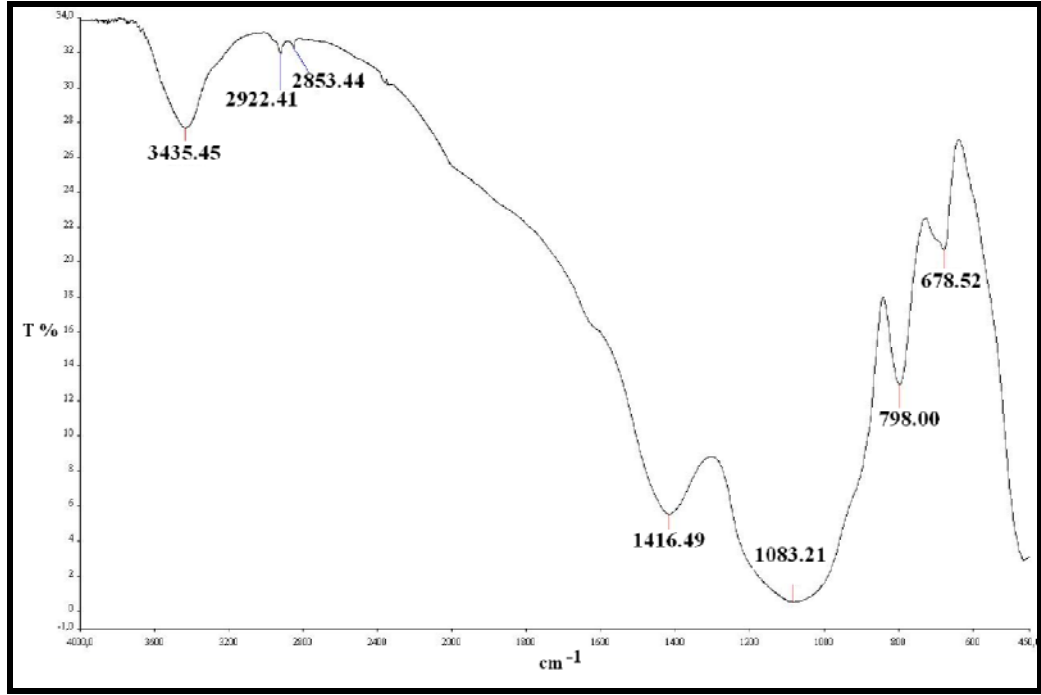
### 9.6.3 FT-IR analizi

Elde edilen FT-IR analizi sonuçları Şekil 9.19’da gösterilmektedir. Her 3 spektrumda da sırasıyla 3434.52, 3435.45 ve 3443.47  $\text{cm}^{-1}$ ’de geniş bir bant görülmektedir. Bu bant yapıdaki farklı  $\text{H}_2\text{O}$  moleküllerine karşılık gelebilir. Özellikle atmosferik nem kolaylıkla numuneye ya

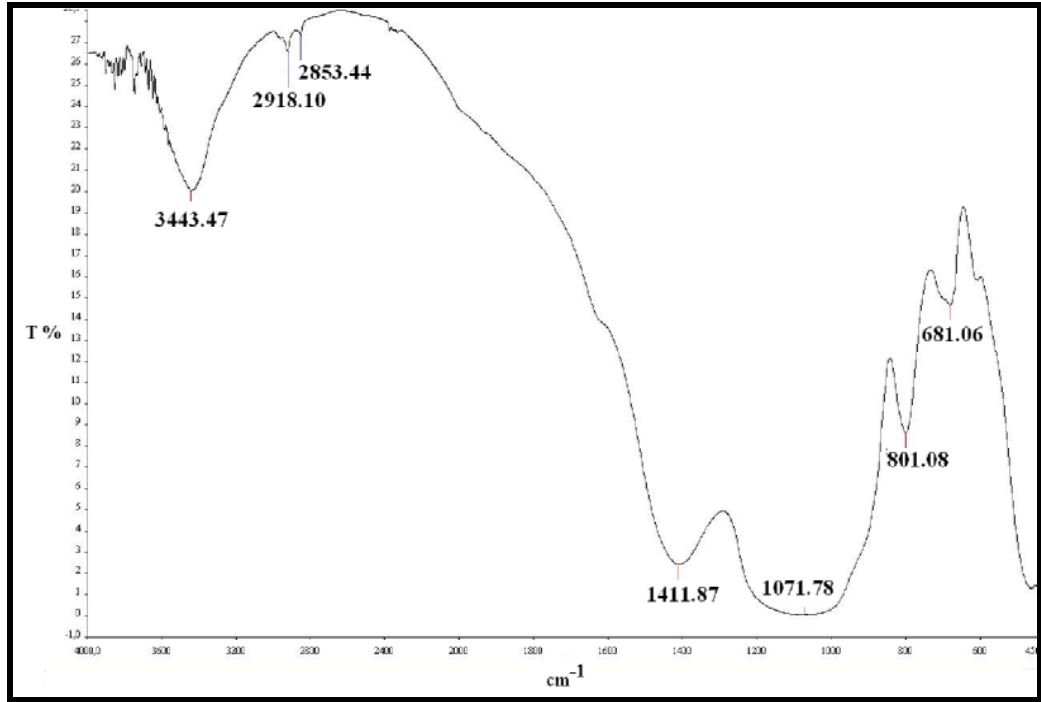
da pelete absorbe olabilir. Bu da H<sub>2</sub>O molekülüne ait IR bandının üründe görünmesine sebep olmaktadır. Çünkü elde edilen malzemenin yapısındaki birimler H<sub>2</sub>O molekülü içermemektedir. Yine her 3 spektrumda da sırasıyla 2849.13-2921.63, 2853.44-2922.41 ve 2853.44-2918.10 cm<sup>-1</sup>'de yer alan zayıf bantlar ise farklı yapılardaki P-O-P grubunun gerilme titreşimine aittir. Deneme 1'de 1615.93 cm<sup>-1</sup>'de bulunan bant ise O-H eğilme titreşimini temsil etmektedir (Abo-Naf, vd, 2008). Si-O bantları ise Deneme 1'de 783.44 ve 1047.15 cm<sup>-1</sup>'de, Deneme 2'de 798 ve 1083.21 ve Deneme 3'te ise 801.08 ve 1071.78'de görülmektedir. 783.44, 798 ve 801.08 cm<sup>-1</sup> Si-O-Si (SiO<sub>2</sub>) eğilme titreşimi ve 1047.15, 1083.21 ve 1071.78 cm<sup>-1</sup> SiO<sub>4</sub><sup>-</sup> asimetrik titreşim bandını ifade etmektedir. Ayrıca yine sırasıyla her spektrumda 1417.40, 1416.49 ve 1411.87 cm<sup>-1</sup>'de görülen bant da olası sodyum oksidi (Na<sub>2</sub>O) işaret etmektedir (Silva, vd, 2007).



a)



b)



c)

Şekil 9.19 Elde edilen 3 farklı cam ürünün FT-IR spektrumları; a) Deneme 1, b) Deneme 2, c) Deneme 3

#### 9.6.4 TCLP analizi

Elde edilen cam ürünlerin EPA 1311 standart metoduna göre yapılan toksik karakter liç prosedürüne göre ulaşılan sonuçları Çizelge 9.3'te verilmiştir. Sonuçlardan da anlaşılacağı gibi Cr, Cd ve Pb salınımı EPA limit değerlerinin oldukça altındadır. Dolayısıyla üretilen camların toksik etkisi bulunmamaktadır.

Çizelge 9.4 Elde edilen 3 farklı cam ürünün TCLP analizi sonuçları ve EPA 1311 limit değerleri

|                          | <b>Cr (ppm)</b> | <b>Cd (ppm)</b> | <b>Pb (ppm)</b> |
|--------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Deneme 1                 | 0.240           | 0.017           | 0.077           |
| Deneme 2                 | 0.121           | 0.021           | 0.004           |
| Deneme 3                 | 0.107           | 0.009           | 0.078           |
| EPA 1311 Limit Değerleri | 5               | 1               | 5               |

## 10. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Kimya endüstrisinde meydana gelen gelişmeler atık problemini de beraberinde getirmiştir. Çevre kirliliğine neden olan bu sorun maalesef insan sağlığını tehdit etmektedir. Bazı firmaların ekonomik sebeplerle yasadışı yollardan bu atıkları bertaraf etmek istemeleri pek çok kez şahit olduğumuz gömülen variller, kirlenen dereler, nehirler gibi tabloları karşımıza çıkarmaktadır. Bu da yaşamımızı ciddi anlamda tehdit etmektedir. Tüm bu nedenlerle araştırmacılar atıkların bertaraf edilmesi, değerlendirilmesi, geri kazanımı gibi alanlarda çalışmalar yapmaya mecbur kalmışlardır.

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, metal kaplama tesisi atık su arıtma ünitesinde oluşan galvaniz çamur olarak adlandırılan filtrepres kekinin değerlendirilmesi incelenmiştir. Bu amaçla galvaniz çamurdan metal geri kazanımı ve galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanılması olarak 2 farklı çalışma yapılmıştır. Geri kazanım ve değerlendirme çalışmalarından önce galvaniz çamurun karakterizasyonu yapılmış ayrıca açık alanda toprağa depolanması durumunda atmosferik koşulların etkisini inceleyebilmek için yağmur suyuyla çözünürlüğü araştırılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre galvaniz çamur Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği EK-11A'ya göre **“tehlikeli atık olarak muamele görecektir atıklar”** sınıfına girmekte ve düzenli depo tesislerine depolanmasına izin verilmemektedir. Bu nedenle mutlaka depolanmadan önce ön işleme tabi tutulmaları ve gerekli limit değerleri sağlamaları gerekmektedir.

Deneysel çalışmanın birinci kısmında metal geri kazanımı için kalsinasyon sıcaklığı, uygun asit, asit konsantrasyonu, liç sıcaklığı ve liç süresi gibi optimum asit liç parametreleri belirlenmiştir. Yapılan kalsinasyon çalışmalarında kalsinasyon sıcaklığının artmasıyla metal çözünürlüğünün azaldığı görülmüştür. Bunun sebebi olarak da bu metallerin sıcaklığın artmasıyla asitte çözünmeyen spinel oksitlere dönüşmesidir. Bu nedenle 378 K sıcaklıkta kurutulan numune ile çalışılmıştır. Liç işlemlerinde kullanılan  $H_2SO_4$  ve  $H_2SO_3$  asit çözeltilerinin içinde  $H_2SO_4$ , en iyi çözücü olarak tespit edilmiştir. İncelenen 3 farklı asit konsantrasyonundan en yüksek olan 1 M çözünme veriminin maksimum olduğu konsantrasyondur. Asit konsantrasyonunun artışı çözünme verimiyle doğru orantılıdır. Deneysel çalışmalar, liç sıcaklığın artması ile geri kazanılan metal veriminin arttığını göstermiştir, 323 K sıcaklıkta çok yüksek bir verime ulaşılmıştır. Ekonomik olarak değerlendirildiğinde sıcaklığı daha fazla yükseltmek gereksiz bulunmuştur. Süre artışının da verim üzerinde olumlu bir etkisi vardır. Fakat ilk 5 dakikada verim oldukça yükselmekte daha

sonra çok az artmaktadır. Bu nedenle 5 dakika en uygun süre olarak belirlenmiş daha uzun süreye ihtiyaç duyulmamıştır. Belirlenen optimum liç parametreleri;  $H_2SO_4$  asidi, 1 M asit konsantrasyonu, 323 K liç sıcaklığı ve 5 dk liç süresidir. Bu parametrelerle elde edilen verimler; Cr için % 98.17, Fe % 99.19, Ni % 97.58, Cu % 98.73 ve Zn % 99.20'dir.

Liç parametrelerinin belirlenmesinin ardından Cu geri kazanımı için sementasyon işlemi uygulanmıştır. Verimin en yüksek olduğu parametreleri belirleyebilmek için sementatör miktarı, pH, sementasyon sıcaklığı ve süresi incelenmiştir. Belirlenen optimum sementasyon parametreleri; 2 g Zn miktarı, pH 2 ve oda sıcaklığıdır. Ayrıca belirlenen bu koşullarda yapılan karıştırma süresi deneyinde ise verim ilk 10 dakikalık karıştırma süresinde % 95.45'e, 120 dakika sonunda ise % 98.21'e yükselmektedir.

Deneysel çalışmanın ikinci kısmında galvaniz çamurun cam endüstrisinde hammadde olarak kullanımı araştırılmıştır. Bu aşamada galvaniz çamura ek olarak  $SiO_2$  kaynağı olarak da Bergama-Ovacık Altın İşletme Tesisi arıtma tesisinden oluşan arıtma çamuru kullanılmıştır. Eklenen diğer katkı maddeleriyle değişik oranlarda bileşime sahip cam üretilmiştir. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonu yapılmış ve elde edilen amorf yapıyla cam oluşumu ispatlanmıştır. Elde edilen ürünlerin rengi yeşil, koyu yeşil ve kahverengidir. Dolayısıyla süs veya dekoratif eşya olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır. Ayrıca Toksik Karakteristik Liç Prosedürü (TCLP) uygulanarak ağır metal salınımı olup olmadığı incelenmiş EPA limit değerlerine göre kıyaslanmış ve salınımın limit değerlerini altında olduğu saptanmıştır. Bu çalışmayla yılda tonlarca oluşan iki atık endüstride hammadde olarak kullanılmıştır. Böylece hem atıkları üreten endüstri hem de cam endüstrisi açısından ekonomik kazanç ayrıca, çevresel açıdan çok büyük fayda sağlanabileceği sonucuna varılmıştır.

Galvaniz çamurda bulunan Cu metali için geri kazanım çalışması sonucu ise belirlenen optimum liç parametreleri Cr, Fe, Ni ve Zn için de uygun olduğu saptanmıştır. Liç işleminden sonra Ni ve Zn geri kazanımı için solvent ekstraksiyonu, Cr ve Fe için de çöktürme çalışmalarının yapılması önerilmektedir. Ayrıca kalsinasyon deneylerinde 1273 K sıcaklığında  $ZnCr_2O_4$  spinel yapısı tespit edilmiştir.  $ZnCr_2O_4$ 'in pigment yapımında ve nem sensörlerinde kullanımının yapılacak gelecek çalışmalarda araştırılması önerilmektedir. Cam çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, cam hammaddelerinin bileşimi değiştirilerek daha farklı renklerde cam üretilabileceği önerilen diğer bir çalışmadır.

## KAYNAKLAR

- Abdurakhmanov, A. K., Eminov, A. M., ve Maslennikova, G. N., (2000), "Use of Galvanic Slime in Production of Ceramic Facade Tiles", *Glass and Ceramics*, 57: 11-12.
- Aktaş, Y. K., (2002), İyon Assosiasyon Ekstraksiyon Sistemleri İle Bazı Metallerin Ekstraksiyonu ve Analitik Uygulamaları, Doktora Tezi, Trakya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Andreola, F., Barbieri, L., Bondioli, F., Cannio, M., Ferrari, A.M., Lancellotti, I., (2008), "Synthesis of Chromium Containing Pigments From Chromium Galvanic Sludges", *Journal of Hazardous Materials*, 156: 466-471.
- Asavapisit, S., Chotklang, D., (2004), "Solidification of Electroplating Sludge Using Alkali Activated Pulverized Fuel Ash As Cementitious Binder", *Cement and Concrete Research*, 34: 349-353.
- Ateş, A., (2006), Otomotiv Endüstrisi Atıksularındaki Ağır Metallerin Klinoptilolit Kullanılarak Adsorpsiyonla Giderilmesi, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Ayres, M. D., Davis P. A. ve Gietka, M. P., (1994), Removing Heavy Metals from Wastewater, Engineering Research Center Report, University of Maryland.
- Bednarik, V., Vondruska, M. ve Koutny, M., (2005), "Stabilization/Solidification of Galvanic Sludges by Asphalt Emulsions", *Journal of Hazardous Materials*, B122: 139-145.
- Berk, V., (2004), Yüzey İşlemler Teknolojileri, ([www.galvanoteknik.org](http://www.galvanoteknik.org) sitesi e-kitabı)
- Bilgin, A., ve Balkaya, N., (2003), "Atıksularda Kurşun Adsorbsiyonunda Koyun Yününün Kullanımı", *Ekoloji-Çevre Dergisi*, 12 (47):1-4.
- Bojanowska, I., (2002), "The Recovery of Chromium from Galvanic Wastewater Sludge", *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(3): 225-229.
- Brombacher, C., Bachofen, R. ve Brandl, H., (1997), "Biohydrometallurgical Processing of Solids", A Patent Review, *Applied Microbiology and Biotechnology*, 48: 577-587.
- Brombacher, C. ve Bachofen, R., (1999), "Microbial Metal Recovery from Industrial Waste", R'1999 Recovery-Recycling-Re-integration, 4<sup>th</sup> World Congress, 02-05 Şubat 1999, Cenevre.
- Chakrabarti, T. ve Alvares, C., (2004), SCMC Report On Hema Chemicals, Supreme Court Monitoring Committee on Hazardous Wastes ([www.toxicslink.org/docs/SCMC\\_Report\\_Hema\\_Chemicals.doc](http://www.toxicslink.org/docs/SCMC_Report_Hema_Chemicals.doc))
- Cheremisinoff, N. P., (2002), Handbook of Water and Wastewater Treatment Technologies, Butterworth-Heinemann, Boston, Oxford, Auckland, Johannesburg, Melbourne, New Delhi.
- Cici, M. ve Cuci, Y., (1997), "Production of Some Coagulant Materials From Galvanizing Workshop Waste", *Waste Management*, 17(7): 407-410.
- Costa, G., Della, V.P., Ribeiro, M.J., Oliveira, A.P.N., Monro's, G. ve Labrincha, J.A., (2008), "Synthesis of Black Ceramic Pigments From Secondary Raw Materials", *Dyes and Pigments*, 77:137-144.
- Costa, G., Ribeiro, M.J., Labrincha, J.A., Dondi, M., Matteucci, F. ve Cruciani G., (2008), "Malayaite ceramic pigments prepared with galvanic sludge", *Dyes and Pigments*, 78:157-164.

- Crites, R. W., Middlebrooks, E. J. ve Reed, S. C., (2006), *Natural Wastewater Treatment Systems*, CRC Press, Boca Raton, London, Newyork, Singapore.
- Diaz, T. G. C., Rodriguez, R. M. A., Haro, V. M. P., Carrillo, C. E. G., Wakida, K. F. T. ve Zayas, S. M. E., (2008), "Inorganic Galvanic Waste Added to Glass-Ceramic Affects Crystallization Process", *American Ceramic Society Bulletin*, 87 (6): 9201-9203.
- Dvora'k, P. ve Jandova, J., (2005), "Hydrometallurgical recovery of zinc from hot dip galvanizing ash", *Hydrometallurgy*, 77: 29-33.
- Erdik, E., (1993), *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Espinosa, D. C. R. ve Teno'rio, J. A. S., (2000), "Laboratory Study of Galvanic Sludge's Influence on The Clinkerization Process", *Resources, Conservation and Recycling*, 31:71-82.
- Evcin, A., (2006), *Kaplama Teknikleri Ders Notları*, Afyon Karahisar Kocatepe Üniversitesi.
- Fatta, D., Papadopoulos, A., Stefanakis, N., Loizidou ve M., Savvides, C., (2004), "An Alternative Method For The Treatment Of Waste Produced At A Dye And A Metal-Plating Industry Using Natural and/or Waste Materials", *Waste Management Research*, 22: 234-239.
- Garcia-Valles, M., Avila, G., Martinez, S., Terradas, R. ve Nogue's, J.M., (2007), "Heavy Metal Rich Wastes Sequester in Mineral Phases Through a Glass-Ceramic Process", *Chemosphere*, 68:1946-1953.
- Giachetti, G. ve Sebastiani, L., (2006), "Metal Accumulation In Popular Plant Grown With Industrial Wastes", *Chemosphere*, 64: 446-454.
- Gupta, C. K. ve Mukherjee T. K., (1990), *Hydrometallurgy in Extraction Process*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston.
- Gupta, B., Deep, A., ve Tandon, S. N., (2002), "Recovery of Chromium and Nickel from Industrial Waste", *Industrial Engineering Chemical Research*, 41: 2948-2952.
- Gönüllü, T., (2004), *Endüstriyel Kirlenme Kontrolü*, Birsan Yayınevi, İstanbul.
- Hayes, A., W., (2001), *Principles and Methods of Toxicology*, CRC Press, Philedelphia ve Londra.
- Huanga, W., Wu, C., Wu, C., Hsieh, L., Li, C., Lain, C. ve Chu, W., (2008), "Ternary Blends Containing Demercurated Lighting Phosphor and MSWI Fly Ash As High-Performance Binders For Stabilizing And Recycling Electroplating Sludge", *Journal of Hazardous Materials*, 156: 118-122.
- Icon Group International, Inc., *Leaches: Webster's Quotations, Facts and Phrases*, Icon Group International, Inc., 2008 ([www.websters-online-dictionary.org](http://www.websters-online-dictionary.org))
- Jandová, J., Maixner, J. ve Grygar, T., (2002), "Reprocessing of Zinc Galvanic Waste Sludge By Selective Precipitation", *Ceramics-Silikáty*, 46(2):52-55.
- James, M. G., Beattie, J. K. ve Kennedy B. J., (2000), "Recovery of Chromate From Electroplating Sludge", *Waste Management & Research*, 18(4): 380-385.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A. ve Timur, S., (2004), "Metallerin Çevresel Etkileri-I", *Metalürji Dergisi*, 136:47-53.

- Kaynak, G., A., ve Taşdemir Y., (2003), "Anaerobik Stabilizasyon Havuzlarında Ağır Metal Giderimi: Bursa Örneği", *Ekoloji Dergisi*, 12(46):1-7.
- Kimya Mühendisliği Laboratuvarı Deney Föyü (2006), Atatürk Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Erzurum.
- Kurniawan, T.A., Chan, G. Y.S., Lo, W. ve Babel, S., ( 2006), "Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals", *Chemical Engineering Journal*, 118: 83-98.
- Magalhães, J.M., Silva, J.E., Castro, F.P. ve Labrincha, J.A., (2004), "Effect of Experimental Variables on The Inertization of Galvanic Sludges In Clay-Based Ceramics" *Journal of Hazardous Materials*, 106B: 139-147.
- Mejia-Ramirez, E., Gorokhovskiy, A. ve Escalante-Garcia, J. I., (2007), "Crystallization Behavior of Glasses in the System of  $\text{Na}_2\text{O}$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  With High Contents of Nickel Oxide", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353: 366-373.
- Miškufova, A., Havlik, T., Laubertova, M. ve Ukašik, M., (2006), "Hydrometallurgical Route For Copper, Zinc And Chromium Recovery From Galvanic Sludge", *Acta Metallurgica Slovaca*, 12: 293-302.
- Mohai I., ve Szépvölgyi J., (2005), "Treatment of Particulate Metallurgical Wastes In Thermal Plasmas", *Chemical Engineering and Processing*, 44: 225-229.
- Onay, T. T. ve Erses, A. S., (2006), "Tehlikeli Atık Yönetimine Genel Bir Bakış", *Kimya&Sanayi Dergisi*, 39(126): 34-39.
- Pfafflin, R., J. ve Ziegler, E., N., (2006), *Encyclopedia of Environmental Science and Engineering*, CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Boston.
- Perry, R. H., (1997), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7<sup>th</sup> Edition, McGraw-Hill,
- Pütün, E., (1996), *Laboratuvar Teknikleri ve Gereçleri*, Anadolu Üniversitesi Yayınları, Eskişehir.
- Ramachandran, K. ve Kikukawa, N., (2002), "Thermal Plasma In-Flight Treatment of Electroplating Sludge", *Ieee Transactions On Plasma Science*, 30 (1): 310-317.
- Rossini, G. ve Bernardes, A. M., (2006), "Galvanic Sludge Metals Recovery By Pyrometallurgical and Hydrometallurgical Treatment", *Journal of Hazardous Materials*, 131:210-216.
- Rousseau, W. R., (1987), *Handbook of Separation Process Technology*, Wiley-IEEE, NewYork, Chishester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Smith, L. ve Means, J.. (1994), "Recycling and Reuse of Material Found on Superfund Sites", DIANE Publishing, Ohio.
- Sebastian, A., (2001), *A Dictionary of the History of Science*, Informa Health Care, Newyork, London.
- Saraç, S., (1995), *Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler*, Çağlayan Kitapevi, İstanbul.
- Spiro , G., T., ve Stigliani W. M., (1980), *Environmental Issues in Chemical Perspective*,

Suny Press, Albany.

Sever, E., (2006), İskenderun Demir Çelik Fabrikası Atıklarına Biyoliç Uygulaması, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Silva, P. T. S., Mello, N. T., Duarte, M. M. M., Montenegro, M. C.B.S.M., Ara'ujo, A. N., Neto, B. B. ve Silva, V. L., (2006), "Extraction And Recovery of Chromium From Electroplating Sludge", Journal of Hazardous Materials, B128: 39-43.

Silva, J. E., Soares, D., Paiva, A.P., Labrincha, J.A. ve Castro, F., (2005), "Leaching Behaviour of a Galvanic Sludge In Sulphuric Acid and Ammoniacal Media", Journal of Hazardous Materials, B121: 195-202.

Silva, J. E., Paiva, A. P., Soares, D., Labrincha, J. A. ve Castro, F., (2005), "Solvent Extraction Applied To The Recovery Of Heavy Metals From Galvanic Sludge", Journal of Hazardous Materials, B120:113-118.

Silva A. C. ve Mello-Castanho S. R. H., (2007), "Vitrified Galvanic Waste Chemical Stability", Journal of the European Ceramic Society, 27: 565-570.

Silva, A. C., ve Mello-Castanho, S. R. H., (2008), "Incorporation of Galvanic Waste (Cr, Ni, Cu, Zn, Pb) in a Soda-Lime-Borosilicate Glass", Journal American Ceramic Society, 91(4):1300-1305.

Silva A. C. ve Mello-Castanho S. R. H., (2007), "Vitrified Galvanic Waste Chemical Stability", Journal of the European Ceramic Society, 27: 565-570.

Stanisavljević, M. Ve Krstić, I., (2001), "Eco-Technological Procedure Of Treatment of The Sludge Generated In The Galvanic Waste Water Purification", Working and Living Environmental Protection 2(1): 69-76.

Tenikler G., (2007), Türkiye'de Tehlikeli Atık Yönetimi Ve Avrupa Birliği Ülkeleri İle Karşılaştırmalı Bir Analiz, Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Sosyal Bilimler Enstitüsü.

TSE 266 (2005), Türk Standartları Enstitüsü, Sular-İçme ve Kullanma Suları, Ankara.

Tchobanoglous, G., Burton, F. L. ve Stensel, H. D., (2003), Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, McGraw-Hill Professional, Boston,

US EPA, 1992, US Environmental Protection Agency Method 1311, Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Washington DC.

US EPA, 1996, US Environmental Protection Agency Method 9010b, Total And Amenable Cyanide: Distillation, Washington DC.

US EPA, 1996, US Environmental Protection Agency Method 9014, Titrimetric And Manual Spectrophotometric Determinative Methods For Cyanide, Washington DC.

Veglio', F., Quaresima, R., Fornari, P. ve Ubaldini, S., (2003), "Recovery of Valuable Metals From Electronic and Galvanic Industrial Wastes By Leaching and Electrowinning", Waste Management, 23: 245-252.

Vural, H., (1993), "Ağır Metal İyonlarının Gıdalarda Oluşturduğu Kirlilikler", Ekoloji Dergisi, 8:3-8.

Wang, K., L., Hung, Y., T., Lo, H., H. ve Yapijakis C., (2004), Handbook of Industrial and Hazardous Wastes Treatment, CRC PRESS, Newyork, Basel.

Wang, L. K., Hung, Y. ve Shammas, N. K., (2004), Physicochemical Treatment Processes Humana Press, Totowa, New Jersey.

Wei, S., Zhoua, Q., Srivastavac, M., Xiaoa, H., Yanga, C. ve Zhang Q., (2009), “Kalimeris Integrifolia Turcz. ex DC.: An Accumulator of Cd”, Journal of Hazardous Materials, 162: 1571-1573.

Wu A., Yin S., Yang B., Wang J., Qiu G., (2007), “Study on Preferential Flow In Dump Leaching of Low-Grade Ores”, Hydrometallurgy, 87:124-132.

Yavuz, E., (2008), Atık Rodyum Kaplama Çözeltilerinden Metal Sementasyonu ile Rodyumun Kazanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.

Yin, S. ve Wu, A., (2006), “Experimental Study of Preferential Solute Transportation During Dump Leaching”, Journal of China University of Mining & Technology, 16(4): 416-420.

Zalygina, O. S., ve Barantseva, S. E., (2002), “Utilization of Galvanic Slime In Production of Construction Materials”, Glass and Ceramics, 59: 3-4.

## **Yönetmelikler**

Katı Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 05 Nisan 2005 Tarihli ve 25777 Sayılı Resmi Gazete.  
Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, 14 Mart 2005 Tarihli ve 25755 Sayılı Resmi Gazete.

## **İnternet Kaynakları**

- [1] <http://www.epa.gov/osw/inforesources/pubs/hotline/training/hwid05.pdf>
- [2] [http://maps.grida.no/go/graphic/a\\_history\\_of\\_waste\\_management](http://maps.grida.no/go/graphic/a_history_of_waste_management)
- [3] <http://www.greenpeace.org/turkey/press/releases/avrupa-n-n-oepue-tuerkiye-ye>
- [4] <http://arsiv.ntvmsnbc.com/news/369897.asp>
- [5] <http://www.gilee.com.tw/oem/main.php?nLv0No=500>
- [6] <http://www.american.edu/ted/minamata.htm>
- [7] <http://www.wellesley.edu/Chemistry/Chem101/Small/metals.htm>
- [8] <http://ic.ucsc.edu/~flegal/etox80e/main/outline.html>
- [9] <http://ic.ucsc.edu/~flegal/etox80e/SpecTopics/itaiitaipics.html>
- [10] <http://www.earthjustice.org/library/features/cement-kilns/mercury-and-bioaccumulation-1.html>
- [11] <http://www.atsdr.cdc.gov/>
- [12] <http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/2.pdf>
- [13] [http://www.dedekimya.com/web\\_7046\\_1/index.aspx](http://www.dedekimya.com/web_7046_1/index.aspx)
- [14] <http://www.rschrome.co.uk/whatis.html>
- [15] <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/art-e01-electroplat.htm>

- [16] <http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/4.pdf>
- [17] <http://www.spaceship-earth.de/REM/Na17.jpg>
- [18] <http://images.angelpub.com/2008/08/136/heap-leach-diagram-large.png>
- [19] <http://www.pimsnw.com/apatite2/>
- [20] [www.deq.state.mi.us/documents/deq-ead-P2-mfp2i-metrecte.pdf](http://www.deq.state.mi.us/documents/deq-ead-P2-mfp2i-metrecte.pdf)

## EKLER

**Ek 1 Atıkların Düzenli Depo Tesislerine Depolanabilme Kriterleri (Tehlikeli Atıkların Kontrolü Yönetmeliği, Ek 11-A, 2005)**

| <b>Eluat Kriterleri</b><br><b>L/S = 10 lt/kg</b> | <b>İnert Atık olarak muamele görececek atıklar (mg/lt)</b> | <b>Tehlikesiz Atık olarak muamele görececek atıklar (mg/lt)</b> | <b>Tehlikeli Atık olarak muamele görececek atıklar (mg/lt)</b> |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|
| As                                               | ≤ 0.05                                                     | 0.05-0.2                                                        | < 0.2-2.5                                                      |
| Ba                                               | ≤ 2                                                        | 2-10                                                            | < 10-30                                                        |
| Cd                                               | ≤ 0.004                                                    | 0.004-0.1                                                       | < 0.1-0.5                                                      |
| Cr toplam                                        | ≤ 0.05                                                     | 0.05-1                                                          | < 1-7                                                          |
| Cu                                               | ≤ 0.2                                                      | 0.2-5                                                           | < 5-10                                                         |
| Hg                                               | ≤ 0.001                                                    | 0.001-0.02                                                      | < 0.02-0.2                                                     |
| Mo                                               | ≤ 0.05                                                     | 0.05-1                                                          | < 1-3                                                          |
| Ni                                               | ≤ 0.04                                                     | 0.04-1                                                          | < 1-4                                                          |
| Pb                                               | ≤ 0.05                                                     | 0.05-1                                                          | < 1-5                                                          |
| Sb                                               | ≤ 0.006                                                    | 0.006-0.07                                                      | < 0.07-0.5                                                     |
| Se                                               | ≤ 0.01                                                     | 0.01-0.05                                                       | < 0.05-0.7                                                     |
| Zn                                               | ≤ 0.4                                                      | 0.4-5                                                           | < 5-20                                                         |
| Klorür                                           | ≤ 80                                                       | 80-1500                                                         | < 1500-2500                                                    |
| Florür                                           | ≤ 1                                                        | 1-15                                                            | < 15-50                                                        |
| Sülfat                                           | ≤ 100                                                      | 100-2000                                                        | < 2000-5000                                                    |
| DOC (Çözünmüş Organik karbon) <sup>(1)</sup>     | ≤ 50                                                       | 50-80                                                           | <80-100                                                        |
| TDS (Toplam çözünen katı)                        | ≤400                                                       | 400-6000                                                        | <6000-10000                                                    |
| Fenol İndeksi                                    | ≤ 0.1                                                      |                                                                 |                                                                |
| <b>Orijinal atıkta bakılacak kriterler</b>       | <b>(mg/kg)</b>                                             | <b>(mg/kg)</b>                                                  | <b>(mg/kg)</b>                                                 |
| TOC(toplam organik karbon)                       | ≤30000 (%3)                                                | 50000 (% 5)- pH ≥ 6 <sup>(2)</sup>                              | 60000 ( %6)                                                    |
| BTEX(benzen, toluen, etilbenzen ve xylenes)      | 6                                                          |                                                                 |                                                                |
| PCBs                                             | 1                                                          |                                                                 |                                                                |
| Mineral yağ                                      | 500                                                        |                                                                 |                                                                |
| LOI (Kızdırma Kaybı)                             |                                                            |                                                                 | 10000 (%10)                                                    |

(1) DOC limit değeri atığın kendi pH değerinde sağlanamıyorsa, pH 7.5-8.0 değerinde test tekrarlanmalı ve limit değerin aşılmadığı tespit edilmelidir.

(2) Tehlikesiz jips bazlı atıkların evsel atık düzenli depolama sahalarında çözünebilen atıkların kabul edilmediği ayrı bir hücrede depolanması gerekir. Jips bazlı atıklarla birlikte depolanacak atıkların bu limitleri sağlaması gerekir.

**Ek 2 Galvaniz Çamurun Kalsinasyon Deneyi Ağırlık Azalışı Sonuçları**

| <b>Sıcaklık (K)</b> | <b>Ağırlık (%)</b> |
|---------------------|--------------------|
| 298                 | 100.00             |
| 378                 | 93.33              |
| 398                 | 89.73              |
| 473                 | 83.68              |
| 673                 | 70.44              |
| 898                 | 64.78              |
| 1123                | 62.23              |
| 1348                | 52.00              |

### Ek 3 Liç Deneyleri Sonuçları

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Asitlerinin Çözünürlük Deneyleri Çizelgesi

| Liç asidi                      | Süre (dakika) | Çözünme (%) |       |       |       |       |
|--------------------------------|---------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                                |               | Cr          | Fe    | Ni    | Cu    | Zn    |
| H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                                | 40            | 54.21       | 51.49 | 54.19 | 52.53 | 49.94 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                                | 40            | 67.41       | 60.53 | 60.96 | 59.23 | 61.57 |

Kalsinasyon Sıcaklığının Metal Çözünmesine Etkisi

| Kalsinasyon sıcaklığı | Süre (dakika) | Çözünme (%) |      |      |      |      |
|-----------------------|---------------|-------------|------|------|------|------|
|                       |               | Cr          | Fe   | Ni   | Cu   | Zn   |
| 378 K                 | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 97.9        | 83.6 | 74.9 | 81.7 | 88.6 |
|                       | 10            | 96.1        | 80.6 | 70.7 | 81   | 88.3 |
|                       | 20            | 97.6        | 84.1 | 74.5 | 81.8 | 88.6 |
|                       | 40            | 96.9        | 81.8 | 72   | 77.7 | 84.7 |
| 398 K                 | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 84.6        | 73.6 | 64.2 | 69.6 | 75.5 |
|                       | 10            | 86.1        | 73.1 | 63.6 | 68.3 | 75.4 |
|                       | 20            | 87.4        | 74.3 | 65.5 | 68.6 | 75.8 |
|                       | 40            | 84.7        | 75   | 64.8 | 68.1 | 76.3 |
| 473 K                 | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 84.3        | 75.2 | 68.4 | 74.4 | 77.2 |
|                       | 10            | 93.4        | 81.9 | 74.7 | 81.9 | 86.5 |
|                       | 20            | 90.4        | 79.4 | 72.6 | 79.3 | 82.4 |
|                       | 40            | 80.2        | 71.6 | 68   | 79   | 82   |
| 673 K                 | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 41.6        | 17.9 | 23.4 | 66.9 | 52.3 |
|                       | 10            | 46.5        | 20.3 | 26.5 | 65.2 | 58.9 |
|                       | 20            | 61.6        | 27.5 | 36   | 68.0 | 74.8 |
|                       | 40            | 60.5        | 28.2 | 34.6 | 68.6 | 68.2 |
| 898 K                 | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 5.43        | 4.38 | 12.8 | 61.2 | 29.4 |
|                       | 10            | 5.37        | 4.55 | 12.5 | 59.3 | 31.1 |
|                       | 20            | 6.31        | 5.45 | 14.4 | 65.7 | 34.4 |
|                       | 40            | 5.86        | 5.48 | 13.1 | 57.2 | 30.3 |

## Kalsinasyon Sıcaklığının Metal Çözünmesine Etkisi

| Kalsinasyon sıcaklığı | Süre (dakika) | Çözünme (%) |      |      |      |      |
|-----------------------|---------------|-------------|------|------|------|------|
|                       |               | Cr          | Fe   | Ni   | Cu   | Zn   |
| 1123 K                | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 0.56        | 1.04 | 13.7 | 58.9 | 17.3 |
|                       | 10            | 0.53        | 0.95 | 15.1 | 58.8 | 17.1 |
|                       | 20            | 0.53        | 1    | 14.8 | 56.3 | 17.2 |
|                       | 40            | 0.44        | 0.97 | 14.2 | 55.8 | 17   |
| 1273 K                | 0             | 0           | 0    | 0    | 0    | 0    |
|                       | 5             | 0.19        | 0.31 | 4.54 | 7.11 | 8.11 |
|                       | 10            | 0.21        | 0.33 | 4.81 | 9.01 | 8.57 |
|                       | 20            | 0.21        | 0.33 | 4.77 | 9.05 | 8.57 |
|                       | 40            | 0.2         | 0.33 | 4.99 | 9.86 | 8.55 |

## Liç Süresinin Metal Çözünmesine Etkisi

| Element | Çözünürlük (%) |       |       |       |       |
|---------|----------------|-------|-------|-------|-------|
|         | 0 dk           | 5 dk  | 10 dk | 20 dk | 40 dk |
| Cr      | 0              | 97.86 | 96.10 | 97.59 | 96.90 |
| Fe      | 0              | 83.55 | 80.55 | 84.06 | 83.80 |
| Ni      | 0              | 74.92 | 70.73 | 74.46 | 75.88 |
| Cu      | 0              | 81.73 | 81.00 | 81.83 | 81.03 |
| Zn      | 0              | 88.58 | 88.34 | 88.62 | 87.80 |

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Konsantrasyonun Çözünürlüğe Etkisi

| Asit konsantrasyonu | Süre (dakika) | Çözünme (%) |       |       |       |       |
|---------------------|---------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|                     |               | Cr          | Fe    | Ni    | Cu    | Zn    |
| 1 M                 | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                     | 5             | 98.69       | 96.76 | 86.15 | 90.73 | 97.75 |
|                     | 10            | 98.14       | 96.57 | 90.04 | 92.33 | 98.23 |
|                     | 20            | 98.79       | 97.57 | 93.85 | 94.40 | 98.91 |
|                     | 40            | 98.17       | 99.16 | 97.58 | 98.73 | 99.20 |
| 0.5 M               | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                     | 5             | 65.62       | 64.61 | 59.65 | 61.30 | 68.77 |
|                     | 10            | 67.07       | 60.24 | 56.04 | 56.93 | 62.23 |
|                     | 20            | 72.38       | 65.57 | 63.42 | 62.83 | 67.62 |
|                     | 40            | 67.66       | 61.29 | 61.35 | 59.60 | 62.82 |
| 0.1 M               | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|                     | 5             | 63.69       | 57.39 | 53.85 | 52.97 | 58.00 |
|                     | 10            | 68.03       | 61.57 | 59.58 | 58.10 | 62.66 |
|                     | 20            | 72.66       | 65.98 | 65.46 | 63.27 | 66.43 |
|                     | 40            | 67.41       | 60.53 | 60.96 | 59.23 | 61.57 |

Çözünme Sıcaklığının Çözünürlüğe Etkisi

| Liç sıcaklığı | Süre (dakika) | Çözünme (%) |       |       |       |       |
|---------------|---------------|-------------|-------|-------|-------|-------|
|               |               | Cr          | Fe    | Ni    | Cu    | Zn    |
| oda sıcaklığı | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|               | 5             | 97.86       | 83.55 | 74.92 | 81.73 | 88.58 |
|               | 10            | 96.10       | 80.55 | 70.73 | 81.00 | 88.34 |
|               | 20            | 97.59       | 84.06 | 74.46 | 81.83 | 88.62 |
|               | 40            | 96.90       | 81.76 | 72.04 | 77.70 | 84.72 |
| 313 K         | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|               | 5             | 85.79       | 78.63 | 67.77 | 71.67 | 77.71 |
|               | 10            | 94.93       | 88.22 | 76.54 | 80.57 | 86.68 |
|               | 20            | 96.79       | 90.24 | 78.85 | 85.40 | 84.89 |
|               | 40            | 96.86       | 95.55 | 90.08 | 89.97 | 94.17 |
| 323 K         | 0             | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     |
|               | 5             | 99.03       | 96.76 | 86.15 | 90.73 | 97.75 |
|               | 10            | 98.14       | 96.57 | 90.04 | 92.33 | 99.77 |
|               | 20            | 98.79       | 97.57 | 93.85 | 94.40 | 98.91 |
|               | 40            | 98.17       | 99.16 | 97.58 | 98.73 | 99.20 |

#### Ek 4 Sementasyon Deneyi Sonuçları

Zn miktarının sementasyon verimine etkisi

| <b>Zn Miktarı (g)</b> | <b>0.2</b> | <b>0.5</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>4</b> |
|-----------------------|------------|------------|----------|----------|----------|
| <b>% Cu kazanımı</b>  | 16.67      | 25.79      | 47.43    | 98.77    | 98.49    |

pH'in sementasyon verimine etkisi

| <b>pH</b>            | <b>0.75</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>4</b> |
|----------------------|-------------|----------|----------|----------|
| <b>% Cu kazanımı</b> | 47.43       | 46.05    | 98.10    | 97.90    |

Sıcaklığın sementasyon verimine etkisi

| <b>Sıcaklık</b>      | <b>Oda sıcaklığı</b> | <b>313 K</b> | <b>323 K</b> |
|----------------------|----------------------|--------------|--------------|
| <b>% Cu kazanımı</b> | 47.43                | 36.60        | 45.83        |

Karıştırma süresinin sementasyon verimine etkisi

| <b>Karıştırma süresi (dakika)</b> | <b>10</b> | <b>20</b> | <b>30</b> | <b>40</b> | <b>60</b> | <b>120</b> |
|-----------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|
| <b>% Cu kazanımı</b>              | 95.46     | 96.86     | 98.76     | 97.88     | 97.06     | 98.21      |

**ÖZGEÇMİŞ**

Doğum tarihi 03.08.1982

Doğum yeri Çanakkale

Lise 1997-2000 Çan İbrahim Bodur Anadolu Lisesi

Lisans 2001-2006 Yıldız Üniversitesi Kimya-Metalürji Fak.  
Kimya Mühendisliği Bölümü

Yüksek Lisans 2006- Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Müh. Anabilim Dalı, Kimya Müh. Programı

**Çalıştığı kurum(lar)**

2006-Devam ediyor YTÜ Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma  
Görevlisi