

**T.C.
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**METAL KAPLAMA (GALVANİZ) İŞLEMİNDE YÜZEY TEMİZLEMEDE
KULLANILAN ATIK DEKAPAJ ÇÖZELTİSİNDEKİ ASİT VE BAZI
METALLERİN GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökay YAĞAR

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

TEMMUZ 2021

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**METAL KAPLAMA (GALVANİZ) İŞLEMİNDE YÜZEY TEMİZLEMEDE
KULLANILAN ATIK DEKAPAJ ÇÖZELTİSİNDEKİ ASİT VE BAZI
METALLERİN GERİ KAZANIMI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Gökay YAĞAR
(36173613055)

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

TEMMUZ 2021

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ

Bu tez çalışmasının başından sonuna kadar her aşamada yardımcı olan, bilgi, tecrübe, öneri ve desteği ile beni her konuda yönlendiren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK'e,

Araştırmalarım ve çalışmalarım boyunca her konuda desteğini ve yardımı esirgemeyen bölüm başkanımız Sayın Prof. Dr. Turgay SEÇKİN'e,

Çalışmalarım sırasında manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen her zaman yanımda olan değerli Kimya Bölümü Hocalarıma ve Laboratuvar arkadaşlarım Dr. Selda SEZER ve İmren ÖZCAN'a,

Çalışmalarımda her türlü desteği veren iş yerim Tekno Bağlantı Elemanları Pazarlama ve Ticaret A.Ş.(Çetin Cıvata)'ye,

Tezin uygulama aşamasında vermiş oldukları FYL-2019-1919 no'lu proje ile maddi ve manevi destekten dolayı, İnönü Üniversitesi BAP birimine,

Çalıştığım Fizikokimya laboratuvarında her zaman bana yardımcı olan, güler yüzlü ve düşünceli hocam, Ar. Gör. Dr. Nilüfer KIVILCIM'a hem teşekkür eder, hem de bizleri ve Fizikokimya laboratuvarını hiç bırakmamasını diler

teşekkür ederim.

ONUR SÖZÜ

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum “Metal Kaplama (Galvaniz) İşleminde Yüzey Temizlemede Kullanılan Atık Dekapaj Çözeltilisindeki Asit ve Bazı Metallerin Geri Kazanımı” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığına ve yararlandığıın bütün kaynakların hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Gökay YAĞAR

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR VE ÖNSÖZ	iii
ONUR SÖZÜ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	ix
ÖZET.....	x
ABSTRACT	xi
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ.....	3
2.1 Kaplama (Galvanizleme)	3
2.2 Kaplama (Galvanizleme) Çeşitleri.....	4
2.1.1 Elektro galvaniz kaplama	4
2.1.2 Sıcak daldırma galvaniz kaplama	4
2.3 Galvaniz Kaplama Prosesleri.....	6
2.3.1 Yağ alma.....	6
2.3.2 Asit ile temizleme	6
2.3.3 Durulama	7
2.3.4 Flaks	7
2.3.5 Kurutma.....	7
2.3.6 Galvaniz kaplama	7
2.3.7 Soğutma.....	8
2.3.8 Pasivasyon	8
2.4 Galvaniz Kaplamada Yüzey Temizlemede Kullanılan Çözeltiler.....	9
2.5 Dekapajlama Sonucu Oluşan Atıklar (Çürük Asit)	10
2.6 Asit Geri Kazanım Yöntemleri.....	11
2.6.1 Membran uygulamaları	12
2.6.2 Buharlaştırma	15
2.6.3 Nötralleme/Nötralizasyon.....	16
2.6.4 Pirometalurjik yöntemler.....	16
2.7 Metal Geri Kazanım Yöntemleri	18
2.7.1 İyon değişimi yöntemi.....	18
2.7.2 Kristalizasyon/Çöktürme yöntemi.....	19

2.7.3 Solvent ekstraksiyon yöntemi.....	20
2.8 Kaynak Özetleri	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM	24
3.1 Materyal	24
3.1.1 Çürük asit temini	24
3.1.2 Kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve kullanım amaçları	25
3.2 Yöntem	25
3.2.1 Asit geri kazanımı.....	26
3.2.1.1 Adi destilasyon ile asit geri kazanımı.....	26
3.2.1.2 Membran destilasyon ile asit geri kazanımı	29
3.2.1.3 İyon değiştirici reçine ile asit geri kazanımı.....	31
3.2.2 Solvent ekstraksiyon yöntemiyle Fe(II) ve Zn(II)'nin geri kazanım çalışmaları	32
3.2.2.1 Tribütil fosfat(TBP) ve Bis(2-etilhekzil) fosfat (HDEHP) çözeltilerinin hazırlanması.....	34
3.2.3 Çürük asitteki HCl(aq) derişiminin bulunması.....	34
3.2.3.1 Ayarlı standart çözeltilerin hazırlanması.....	34
3.2.4 AAS ile çinko ve demir derişiminin tayini	35
4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA.....	36
4.1 Çürük Asitin Fiziksel Özellikleri ve Derişimi	36
4.2 Adi Destilasyon(Dikey ve Yatay) ile Asit Kazanımı	37
4.3 Membran Destilasyon ile Asit Geri Kazanımı.....	38
4.4 İyon Değıştirici Reçine ile Asit Geri Kazanımı.....	39
4.5 Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Fe(II) ve Zn(II)'nin Geri Kazanımı	40
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ	49

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1 : Membran Uygulamalarının Avantaj ve Dezavantajları	12
Çizelge 2.2 : Geri Kazanım Uygulamaları- B.A.T Gereklilikleri Karşılaştırılması...	21
Çizelge 3.1 : AAS Analizlerinde Kullanılan Standart Çözeltiler.....	25
Çizelge 3.2 : 25° C'de FeCl ₂ -HCl-H ₂ O Sisteminde Sıvı-Buhar Dengesine İlişkin Veriler	28
Çizelge 4.1 : Çürük Asidin Fiziksel Özellikleri ve Bileşimi.....	36
Çizelge 4.2 : Yatay Destilasyon ile Kazanılan Asitin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu..	37
Çizelge 4.3 : Dikey Destilasyon ile Kazanılan Asitin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu..	38
Çizelge 4.4 : Membran Destilasyon Öncesi ve Sonrası Molarite Ölçümleri	39
Çizelge 4.5 : Destilasyon Sonrası Saf Su Bölmesinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu...	39
Çizelge 4.6 : İyon Değiştirici Reçine ile Kazanılan Asitin NaOH ile titrasyonu	40
Çizelge 4.7 : Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Değişen TBP Konsantrasyonunun ,Asitli ve Sulu Çözelti'de Çözünen Fe ²⁺ ve Zn ²⁺ Ayırımına Etkisi	41
Çizelge 4.8 : %60 TBP ve HDEHP'nin Çürük Asit Üzerinde 3 Defa Ekstraksiyon Yapılması ile Elde Edilen AAS Sonuçları.....	42

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 : Galvaniz kaplamada Fe-Zn arasındaki tabakaların şematik gösterimi.....	3
Şekil 2.2 : Galvaniz Kaplama Prosesi Akım Şeması	5
Şekil 2.3 : Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplama Prosesi	6
Şekil 2.4 : Sıcak Daldırma Galvaniz Banyosu	8
Şekil 2.5 : Dekapajlama İşlemi	9
Şekil 2.6 : Yüzey Temizleme Çözeltilerinde Geri Kazanım Yöntemleri.....	12
Şekil 2.7 : DD Yöntemi ile HCl Ayrımı	14
Şekil 2.8 : Membran Destilasyon Uygulamaları	15
Şekil 2.9 : Sprey Kavurucu Sistemin Şematik Gösterimi	17
Şekil 2.10 : Akışkan Yatak Tipine Sahip Fırının Şematik Gösterimi	18
Şekil 3.1 : Galvaniz Tesisinden Alınan Çürük Asit Numunesi.....	24
Şekil 3.2 : PPAQ Modeli Ve Microsofr Excel'de Çizilen Grafik kullanılarak Chemcad'de oluşturulan veriler	27
Şekil 3.3 : Çürük Asitten HCl'i deriştirerek Geri Kazanım İçin Kullanılan Adi Destilasyon Düzenegi.....	29
Şekil 3.4 : Doğrudan Temaslı Membran Distilasyon Sisteminin(DCMD) Şematil Gösterimi	30
Şekil 3.5 : Deneysel Çalışmalarda Kullanılan DCMD Sistemi.....	30
Şekil 3.6 : DCMD'de Kullanılan Polipropilen (PP) Membranın 200 µm SEM Görüntüsü	31
Şekil 3.7 : DCMD'de Kullanılan Polipropilen (PP) Membranın 100 µm SEM Görüntüsü	31
Şekil 3.8 : İyon Değiştirici Reçine İle Asit Geri Kazanımında Kullanılan Kolonun Görseli	32
Şekil 3.9 : Solvent Ekstraksiyon Yöntemi İle Çinko ve Demirin Ayrılması Görseli	34
Şekil 4.1 : Çürük Asidin Mavi Bant Süzgeç Kâğıdından Süzülmeden Önceki ve Süzüldükten Sonraki Görünümleri.....	36
Şekil 4.2 : Çürük Asit Destilasyonunun pH-Zaman Grafiği	37
Şekil 4.3 : Ayarlı NaOH ile Kazanılan Asitin Brom-krezol Yeşili ile Titrasyonu Dönüm Noktası Görseli.....	38

SEMBOLLER VE KISALTMALAR

AAS	: Atomik Absorbsiyon Spektroskopisi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
Flaks	: Oksit oluşumunu Engelleme İşlemi
Pickling	: Asidik Yüzey Temizleme İşlemi
Dekapaj	: Asidik Yüzey Temizleme İşlemi
AB	: Avrupa Birliği
SPS	: Kullanılmış Asitleme Solüsyonu
DEHPA	: Di-Etil Hekza Fosforik Asit
HDEHP	: Bis- (2-etilheksil) hidrojen fosfat
TBP	: Tri-bütil Fosfat
B/M	: Besleme Fazla Organik Faz Arasında Bir Ara Yüzey
M/S	: Organik Faz ve Sıyırma Fazı Ara Yüzeyi
BAT	: Best Available Techniques/ Mevcut En İyi Teknikler
MD	: Membran Distilasyonu
ME	: Membran Elektrolizi
DD	: Difüzyon Diyalizi
PSD	: Basınç Değişimli Damıtma
PPAQ	: Partial-Pressure of Aqueous Solutions
PP	: Polipropilen
PTFE	: Politetrafluoetilen
PVDF	: Polivinildiflorid
DCMD	: Direct Contact Membrane Distilasyon/ Doğrudan Temaslı Membran Distilasyonu

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METAL KAPLAMA (GALVANİZ) İŞLEMİNDE YÜZEY TEMİZLEMEDE KULLANILAN ATIK DEKAPAJ ÇÖZELTİSİNDEKİ ASİT VE BAZI METALLERİN GERİ KAZANIMI

Gökay YAĞAR

İnönü Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Analitik Kimya Anabilim Dalı

49+IX sayfa

2021

Danışman: Prof. Dr Ahmet GÜLTEK

Bu tez kapsamında, metal kaplama işletmelerinin atık dekapaj çözeltilerindeki hidroklorik asit, çinko ve demir iyonlarının geri kazanımı araştırılmıştır. Dekapaj işlemi sonucu oluşan atık çevreye son derece zarar verdiği gibi ekonomik kayıplara da neden olmaktadır. Bu kapsamda, galvanizleme işi yapan Tekno Bağlantı Elemanları A.Ş. işletmesinden çürük asit temin edilerek Zn^{2+} ve Fe^{2+} 'in tri-bütil fosfat (TBP) ve di-(2-etilheksil) fosforik asit (HDEHP) ile solvent ekstraksiyon yöntemiyle; HCl(aq) ise destilasyon, membran destilasyon ve iyon değiştirici reçine yöntemiyle geri kazanım çalışmaları yapıldı. Çinko ve demir iyonlarının geri kazanımı fosfat derişimine bağlı olarak arttığı, optimum kazanımın %60 TBP ve HDEHP olduğu, %60'lık TBP'de Fe(II)'nin geri kazanımının %99,54 ve Zn(II)'nin geri kazanımının %77,82 olduğu, %60'lık HDEHP'de ise Fe(II)'nin geri kazanımının %99,72 ve Zn(II)'nin geri kazanımının %99,32 olduğu bulundu. HCl(aq)'in geri kazanımında ise başlangıç çürük asit derişiminin 3,90 M'dan adi destilasyon ile 4,90 M'a, membran destilasyon (MD) ile 5,25 M'a ve iyon değiştirici reçine ile 5,85 M'a çıktığı bulundu.

Anahtar Kelimeler: Dekapaj, asit rejenerasyon, metal geri kazanımı, membran distilasyon, çözücü ekstraksiyonu

ABSTRACT

Master Thesis

RECOVERY OF ACID AND SOME METALS IN WASTE SPENT SOLUTION USED IN SURFACE CLEANING IN METAL COATING (GALVANIZED) PROCESS

Gökay YAĞAR

Inonu University

Graduate School of Nature and Applied Sciences

Department of analytical chemistry

49+IX sayfa

2021

Supervisor: Prof. Dr. Ahmet GÜLTEK

Within the scope of this master dissertation, the recovery of hydrochloric acid, zinc and iron ions in the waste pickling solutions of metal plating enterprises was investigated. The waste generated as a result of the pickling process not only damages the environment but also causes economic losses. In this context, the waste pickling solution was supplied from the Tekno Bağlantı Elemanları A.Ş. company which does galvanizing business. The metal ions such as Zn^{2+} and Fe^{2+} extracted by solvent extraction method with tri-butyl phosphate (TBP) and di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP); On the other hand, $HCl(aq)$ recovery studies were carried out by distillation, membrane distillation and ion exchange resin methods. The recovery of zinc and iron ions increases depending on the phosphate concentration, the optimum recovery is 60% TBP and 60% HDEHP. The recovery of $Fe(II)$ is 99.54% and the recovery of $Zn(II)$ is %77,82 at 60% TBP and the recovery of $Fe(II)$ was 99.72% and the recovery of $Zn(II)$ was 99.32% at 60% HDEHP. In the recovery of $HCl(aq)$, the initial waste pickling acid concentration changes from 3.90 M to 4.90 M with ordinary distillation, 5.25 M with membrane distillation (MD) and 5.85 M with ion exchange resin.

Keywords: Pickling, acid regeneration, metal recovery, membrane distillation, solvent extraction

1. GİRİŞ

Çelik ve demir esaslı malzemelerin üretiminde sıcak haddelemeden sonra, soğutma işlemi sırasında atmosferdeki oksijen, sıcak yüzey demiri ile kimyasal reaksiyona girer ve korozyona sebep olur. Yüzeylerinin korozyona karşı korunması için galvanizleme olarak adlandırılan bir kaplama işlemi yapılır. Galvanizleme, demir ile çinkonun kimyasal reaksiyonu sonucunda gerçekleşen ve çelik yüzeyini oksidasyondan koruyan bir kaplamadır.

Kaplama işleminde substratın yüzey özellikleri kaplamının kalitesini doğrudan etkilemektedir. Kaplanacak malzeme yüzeyinin temiz olması kaplamının özelliklerini etkileyen en önemli parametredir. Bu nedenle galvaniz kaplanacak metallerin yüzeylerini temizlemek için bir dizi temizleme işlemine tabi tutulur. Bu işlemlerden biri, çelik yüzeyindeki oksit tabakasını uzaklaştırmak için yapılan asidik yüzey temizleme işlemi "Pickling" veya "Dekapaj" olarak adlandırılan işlemdir. Dekapaj işleminde derişik $H_2SO_4(aq)$, $HNO_3(aq)$, $HF(aq)$ ve $HCl(aq)$ içerikli veya karışık asitli, asit banyoları kullanılmaktadır. En yaygın kullanılanı $HCl(aq)$ içerikli asit banyolarıdır. $HCl(aq)$ içerikli asit banyoların derişimi işlem boyunca %75-85 oranında azalır ve metal içeriği ($FeCl_2$ ve $ZnCl_2$) artar. Bu nedenle $HCl(aq)$ bir süre sonra etkinliğini kaybeder ve dekapaj işleminde kullanılan asit "çürük asit" adını alır. Asitin etkinliği azalır ve dekapaj süresi uzar. Dekapaj sonrası oluşan bu çürük asit (atık çözelti) çinko ve demir iyonları içeren seyreltik $HCl(aq)$ çözeltisidir. Çürük asit tekrar dekapaj işleminde kullanılmadığından bertarafı işletmeler için ekonomik bir yük ve çevre açısından büyük sorunlar oluşturmaktadır.

Çevresel sorumlulukların dışında, atık sularda bulunan değerli metallerin ekonomiye kazandırılması oldukça önemlidir. Bu sebepten ilerleyen teknoloji ile ikincil kaynakları değerlendirmek hem ekonomik hemde çevre dostu bir uygulama olarak araştırmacıların ilgisini çekmektedir.

Atık çözelti içerisinde bulunan değerli metallerin uygun şekilde değerlendirilmesi, hem çevresel riskleri ortadan kaldırayabileceği gibi hemde geri kazanılma yoluyla fabrikalara ve ülke ekonomisine ciddi katkı sağlayacaktır.

Bu açıdan, bu tez çalışması kapsamında atıl duruma gelmiş çürük asit içerisindeki çinko, demir ve $HCl(aq)$ 'in geri kazanımı, kazanımların işletmede ya da farklı alanlarda tekrar

kullanılabilme olanaklarının araştırılması amaçlanmıştır. Bu amaçlar doğrultusunda galvanizleme işi yapan (Tekno Bağlantı Elemanları A.Ş.) işletmesinden çürük asit temin edilerek Zn^{2+} ve Fe^{2+} 'in solvent ekstraksiyon yöntemiyle HCl(aq) ise destilasyon, membran destilasyon ve iyon değiştirici reçine yöntemiyle geri kazanımı araştırıldı.



2. KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ

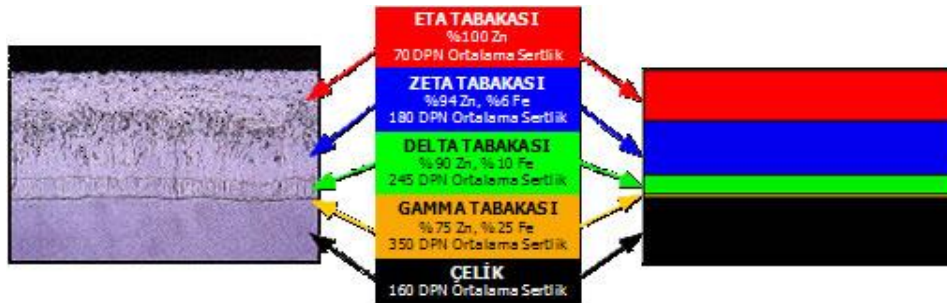
2.1. Kaplama (Galvanizleme)

Kaplama, genellikle substrat (alt tabaka) olarak adlandırılan bir nesnenin yüzeyine uygulanan bir işlemdir. Kaplamanın uygulanma amacı dekoratif görünüm, dış etkilerden koruma, malzeme yüzeyine fonksiyonel bir özellik kazandırma veya bunların hepsi olabilir. Örneğin, boyalar ve vernikler çoğunlukla alt tabakayı korumak ve dekoratif amaçla kullanılan kaplamalardır, ancak bir ressamın fırçası ile yapılan boyama sadece dekorasyon amaçlı olmakla birlikte; büyük endüstriyel boyutlardaki boyama muhtemelen sadece korozyonun önlenmesi içindir. Fonksiyonel kaplamalar ise bir substrat yüzeyinin yapışkanlık, ıslatılabilirlik, korozyon direnci veya aşınma direnci gibi özelliklerini değiştirmek için uygulanabilir.

Demir ve çelik ürünleri atmosferik koşullardan etkilenerek, zaman içerisinde korozyona uğrarlar. Oksitlenme sonucu oluşan pas/korozyon, metallerin aşınması, mekanik ve yapısal özelliklerinin kaybına ve görüntü bozukluklarına neden olmaktadır. [1].

Demir ve çelik esaslı malzemeler atmosferik koşullarda korozyona karşı son derece dayanıksız olduklarından galvanizleme işlemine tabii tutulurlar. Galvaniz çelik ile çinkonun kimyasal reaksiyonu sonucunda gerçekleşen bir kaplama işlemidir. Galvanizleme sonucunda demir yüzeyin oksijenle olan teması kesilerek oksidasyona (paslanmaya) uğraması önlenir ve ömrü artar.

Çelik substrat, (450-490 °C) galvanizleme sıcaklığındaki ulaşılmış sıvı çinkoya daldırıldığında, çelik substrat ile sıvı çinko arasında kimyasal reaksiyon başlar ve Şekil 2.1'de şematik olarak verilen alaşım tabakaları oluşturur.



Şekil 2.1 : Galvaniz Kaplamada Fe-Zn Arasındaki Tabakaların Şematik Gösterimi. (2)

Bu tabakalar ; içten dışa doğru aşağıdaki şekildedir.

1. Çelik alt tabakası
2. ~ %25 demir ve ~ %75 çinko içeren Gama tabakası

3. ~%10 demir ve ~%90 çinko içeren Delta tabakası
4. ~ %6 demir ve ~%94 çinko içeren Zeta tabakası:
5. %100 çinko'nun olduğu Eta tabakası

Çinko ve demire göre çelik substrat yüzeyinde ki alaşım tabakaları daha sert olması aşınmaya karşı galvanizli çeliğin daha dayanıklı olmasını sağlar. Bekleme süresi uzadıkça kaplama kalınlıklarında da artma meydana gelir fakat bu kalınlığın %50 kadar olması gerekmektedir. Bu oluşum hızı $1 \mu/sn$ 'dir. (2).

2.2. Kaplama (Galvanizleme) Çeşitleri

Elektro galvaniz kaplama ve sıcak daldırma galvaniz kaplama olmak üzere 2 yöntemle kaplama yapılmaktadır. Kaplanacak malzeme doğrudan eritilmiş çinko banyosuna daldırılması ile yüzeyin çinko kaplanmasına sıcak daldırma galvaniz denir. Elektro galvaniz kaplama da ise; elektrotlar yardımı ile kaplanacak malzeme katoda bağlanarak, anoda çinkolar yerleştirilir ve aktarılan akım yardımıyla çinko parçacıkları anottan koparak malzeme yüzeyine yapışır. [3].

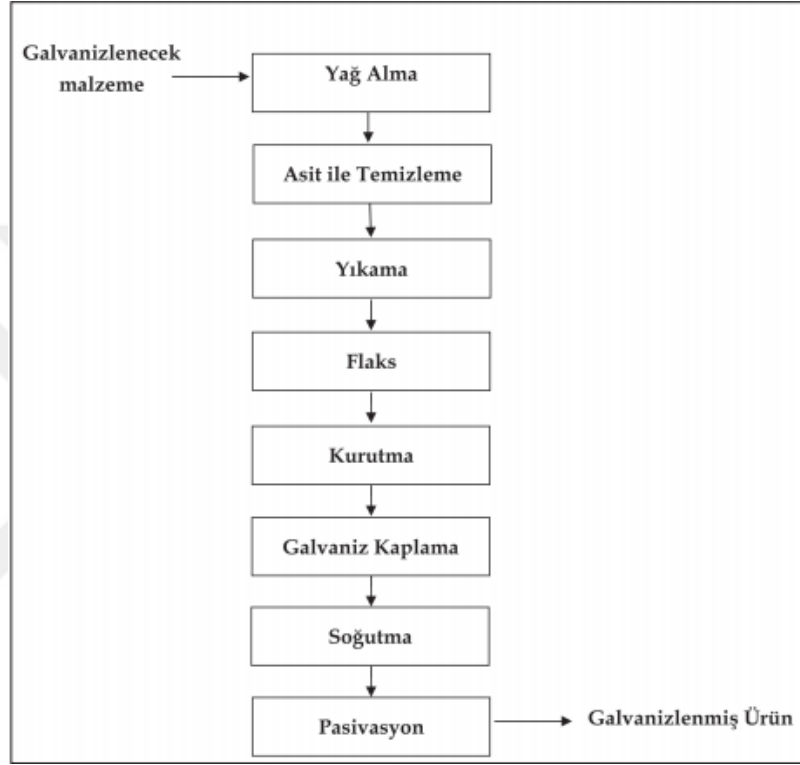
2.2.1. Elektro galvaniz kaplama

Genellikle küçük boyutlu parçalara elektro galvaniz uygulanmaktadır. Bu proseste elektrolit çözeltisinin içerisine 2 adet elektrot daldırılır. (katot ve anot). Çinko ile kaplanacak malzeme katoda bağlanır. Verilen elektrik akımı yardımıyla, anottan yüzeyinden kopan çinko iyonları kaplanacak malzemenin yüzeyine yani katoda yapışır. Kaplama öncesinde kaplama yapılacak olan yüzeyin çeşitli kimyasal işlemlerle temizlenmesi ve yüzeyin hazır hale getirilir. Kaplama işleminden hemen sonra, kalıcılığı arttırmak için pasivasyon işlemi yapılır [3]. Kaplama kalitesini etkileyen diğer bir faktörde suyun sertliğidir. Elektrogalvaniz tesislerinde genellikle yumuşak su tercih edilir.

2.2.2. Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplama

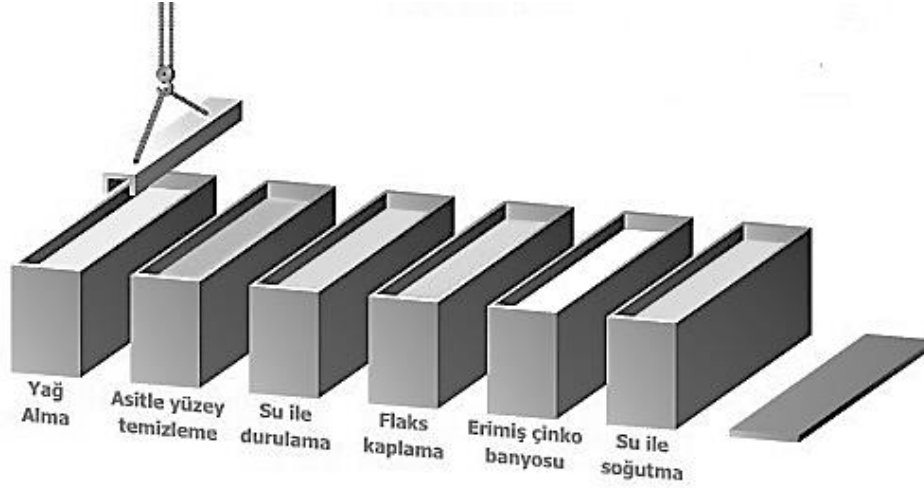
Kaplanacak malzeme doğrudan eritilmiş çinko banyosuna daldırılması ile yüzeyin çinko kaplanması işlemine sıcak daldırma galvaniz denir Bu işle esnasında, çinko ile kaplanacak yüzey arasında metalurjik bir reaksiyon meydana gelir ve tüm yüzeyler eşit kalınlıkta çinko ile kaplanır.[1]. Kaplanacak yüzeydeki kirlilikler; kurum, gres, yağ gibi yüzeyde oluşan korozyon giderilerek temizlenmeli ve galvanizleme işlemine hazır hale getirilmelidir. Kalıntı veya kirliliklerinden arındırılmamış çelik yüzeyleri çinko ile reaksiyona girmeyerek istenilen kaplama kalitesini yakalamaz. Bu durum yüzey temizlemenin önemini ortaya

çıkarmaktadır. İstenmeyen kaplamalara, kaplama almayan yüzeylerin oluşmasına neden olmaktadır [4]. Eğer homojen ve kalın bir kaplama yapılmak isteniyor ve diğer kaplama yöntemlerine göre daha uzun dayanım sağlanması isteniyorsa sıcak daldırma galvaniz kaplama yöntemi seçilmelidir. Ayrıca bu yöntem diğer kaplama yöntemlerine göre daha düşük maliyetlidir. Genel olarak galvanizleme akış şeması Şekil 2.2 'de verilmiştir. Bu şemaya göre hem elektro galvaniz hemde sıcak daldırma galvaniz kaplama için bazı farklılıklar gösterebilir genel olarak aynıdır.



Şekil 2.2 : Galvaniz Kaplama Prosesi Akım Şeması.

Kaplama işleminde substratın yüzey özellikleri kaplamının kalitesini doğrudan etkilemektedir. Kaplanacak malzeme yüzeyinin temiz olması kaplamının özelliklerini etkileyen en önemli parametredir. Aksi halde temizlenmemiş bölgelerde kaplama bozuklukları ortaya çıkabilir. Bu nedenle galvaniz kaplanacak metallerin yüzeylerini temizlemek için bir dizi temizleme işlemine tabi tutulur. Temizlik, önce yüzeydeki yağ ve benzeri kirlilikleri almak ile başlar ve ardından pas alma işlemi ile devam eder. Bunun için substrat önce yağ alma banyosuna ardından da asit banyosuna daldırılır (5) ve sonra kaplama işlemi Şekil 2.3'de görüldüğü gibi erimiş çinko banyosu içerisine daldırılır (6).



Şekil 2.3 : Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplama Prosesi.(6)

2.3. Galvaniz Kaplama Prosesleri

2.3.1. Yağ alma

Kaplanacak yüzeyin temizlemenin ilk aşaması yağ almadır. Kaplanacak malzeme, üzerindeki, yağ ,kurum, kirlilik veya gresi temizlemek amacıyla öncelikle alkali veya asidik çözeltilere daldırılmaktadır. Bu banyolar eşanjör veya ısıtıcılarla desteklenerek sıcaklığın 50° C'nin üstünde olması beklenir.Bu sayede daha rahat temizleme işlemi yapabilecektir.Ortalama 5-20dk arasında süren bu temizlik işleminden sonra, yağ alma banyosundan gelen kirlilikleri diğer yüzey hazırlama banyolarına taşımaması için su ile yıkanır.[7].

Günümüzde , elektrogalvaniz işleminde yağ alma banyolarına ek olarak elektrikli yağ alma banyolarıda kullanılmaktadır. Bu banyolarda ters akım prensibinden yararlanılarak yüzeyde patlatmalar yapılır ve inatçı kurum,yağ,tortu vs. tabakalarının malzeme yüzeyinden uzaklaştırılmasını sağlar.

2.3.2. Asit ile temizleme

Yağdan ve kirliliklerinden arındırıldıktan sonra malzeme yüzeyindeki oksit tabakasının giderilmesi için asit banyosuna daldırılarak kimyasal temizleme gerçekleştirilir. Eğer yüzeyden temizlenemeyen oksit tabakaları var ise,bu bölgeler çinko ile reaksiyon vermeyeceğinden dolayı kaplama gerçekleşmez. Asitleme işleminde, oda sıcaklığında hidroklorik asit veya sülfürik asit kullanılır. Yüzeylerin asit ile temizlenme süresi malzeme yüzeyindeki pas ve banyo içerisindeki kullanılan asidin konsantrasyonuna bağlıdır. [7]. İlave olarak aşındırıcı temizleme işleminde uygulanabilir. [8].

2.3.3. Durulama

Durulama banyoları her kimyasal işlemde sonra mutlaka uygulanması gereken bir aşamadır.Önceki temizleme işlemlerinde kalan kimyasallar var ise bunu engellemek için su banyolarına daldırılır. Durulama banyoları olarak da adlandırılan bu banyolar sürekli su besleyerek taşımalı sistemle sürkile edilmeli yada belirli periyotlar ile değiştirilmelidir.

2.3.4. Flaks

Sıcak daldırma galvaniz için yüzey temizleme işleminin son aşaması flaks kaplama işlemidir.Temizlenen yüzeylerde oksit tabakası oluşmaması ve hazır hale gelmesi için flaks banyosuna daldırılarak hazır hale getirilir. Bu esnada yüzeyde kalan ufak kirliliklerde var ise temizlenmiş olur. Flaks banyosu, klorür içeren amonyum ve çinkodan oluşmaktadır. [4, 8]. Malzemenin flaks ile kaplanması için suyla seyretile banyolarak doğrudan daldırılmasının yanı sıra malzeme yüzeyine toz yada spreyleme olarak uygulanabilir. Farklı bir yöntem ise, malzemenin çinko banyosunun yüzeyine eklenmesi sırasında flaks ile muamele edilmesidir.[7]. Bazı kaplama tesislerinde kullanılan flaks tekrar kullanıma hazır getirilmesi için rejenere edilir. Bu aşamada flaks'a çöktürme ve filtreleme işlemleri uygulanır.

Elektro galvaniz kaplamada yüzey temizlemede son aşaması ise nötralizasyon işlemidir. Seyreltik HCl ile kurularak yüzeyde kalan kirliliklerin temizlendiği ve kaplama öncesi pH ayarlandığı banyolardır.

2.3.5. Kurutma

Sıcak daldırma kaplama öncesi ıslak olan malzemeler kurutulmalıdır. Aksi halde ıslak kalan malzeme 450 °C gibi sıcak çinko banyosuna daldırılması ile sıçramalara ve çinko kayıplarına sebep olacaktır. Ancak kurutulmanın yapılması esnasında 120°C'den yüksek sıcaklıklara çıkılmaması gerekir.Çünkü flaks parçalanması 150°C'de başlamaktadır. [4]. Elektro galvaniz kaplamada böyle bir durum söz konusu değildir. Kurutma tüm işlem bittikten sonra ıslak kalmaması için yapılmaktadır.

2.3.6. Galvaniz kaplama

Gerek elektro galvanizde gerekse de sıcak daldırma galvaniz işleminde kaplama yapılacak malzemenin yüzeyleri temizlendikten sonra artık kaplama işlemine hazırdır. Elektro galvaniz kaplamada malzeme tuz banyosuna daldırılarak anotlar üzerinden akım verilerek kaplaması yapılırken ,sıcak daldırma galvaniz işleminde malzeme %98 saflıkta eritilmiş çinko

banyolarına daldırılarak yapılır (Şekil 4). Sıcak daldırma galvaniz banyosu 450 °C’de korunarak çalışılırken, elektrogalvaniz banyolarında 25-30 °C’de çalışılmaktadır. Her iki kaplama türünde de çinko korozyona karşı dayanıklı alaşım oluşturur.[4]. İşlemi biten malzeme ,kaplama banyosundan ayrıldıktan sonra üzerinde kalan aşırı çinko santrifuj veya titreşimle yardımı ile uzaklaştırılır. Sıcak daldırma galvaniz banyosunda kaplama süresi ortalama dört ile beş dakika arasındadır. Elektrogalvaniz işleminde ise bu süre kaplama mikron kalınlığına bağlı olarak 30 dakikadan daha uzundur.Malzemenin yüzey alanına bağlı olarak bu süre daha da uzayabilir. Yüksek yüzey alanına ve termal eylemsizlik nedeni ile malzemenin çinko ile nüfus etmesi daha zordur.[9]. Kaplama kalınlığına bağlı olarak korozyon dayanım süreside artar.



Şekil 2.4 : Sıcak Daldırma Galvaniz Banyosu.

2.3.7. Soğutma

Sıcak daldırma galvaniz işleminden sonra çinko ile yüzeyi kaplanılan ürünler ya havada soğutulur yada su banyosuna daldırılır. Elektrogalvaniz işleminde ise kaplama sonrası malzeme yüzeyinde kalan fazla tuzlar durumala banyolarına daldırılarak arındırılmaya çalışılır. Yüzeyde tuz kalmaması için pasivasyon öncesi nitrik asit banyosuna daldırılarak temizlenir.

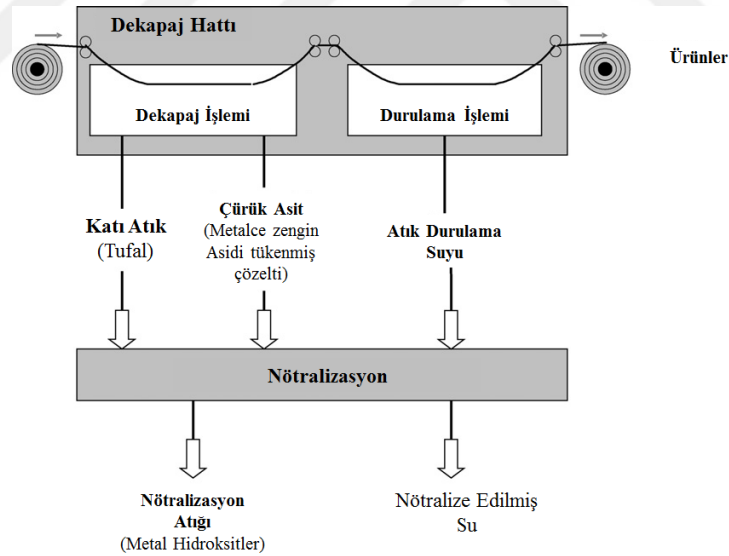
2.3.8. Pasivasyon

Galvaniz kaplanan yüzeyler taşınırken yada depolanırken korunması amacı ile pasivasyona işlemine tabi tutulur. Diğer bir adıda kromatlama işlemi olan bu aşama da müşteri isteği bağlı olarak farklı renklerle (sarı, mavi vb. gibi) pasivasyon işlemi yapılabilmektedir. Kromatlama yada pasivasyondaki amaç, kaplama yapıldıktan sonraki

geçen altı haftalık süre zarfında beyaz pas(çinko hidroksit yada oksit) oluşmasını engellemektir. [7].

2.4. Galvaniz Kaplamada Yüzey Temizlemede Kullanılan Çözeltiler

Demir-çelik üretimi yapan tesislerde şekillendirme yapabilmek için 800 ile 900°C gibi yüksek sıcaklıklarda çalışmak gerekmektedir. Yüksek çalışma sıcaklıkları sebebiyle malzemeler ortamdaki oksijen ile tepkime verirler. Malzeme yüzeylerinde kompleks oksit tabakaları oluşur. FeO, devamı halinde Fe₃O₄ tabakası gibi. Bu kompleks oksit tabakası başka aşamalara (tel çekme- galvanizleme vb.) girmeden önce veya girdiği esnada temizlenmek zorundadır. Genellikle asit ile yapılan bu temizleme işleri sırasında metal oranı yüksek olan derişik bir çözeltiler oluşur. Yüzeyde oluşan bu oksit tabakasının kaldırılması işlemine dekapaj denir. Oluşan çözelti çürük asit yada dekapaj çözeltisi gibi isimler ile adlandırılır. Demir-çelik sektöründe dekapajlama işlemi sülfürik asit(H₂SO₄) , hidroklorik asit (HCl), yada hidroflorik ile nitrik asit(HNO₃-HF) karışımları kullanılarak yapılabilir. [10-11]. Şekil 2.5’de dekapajlama işlemine ait şematik görsel bulunmaktadır.

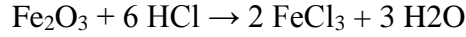
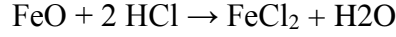


Şekil 2.5 : Dekapajlama İşlemi. [11].

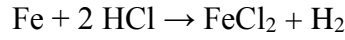
Galvanizleme öncesinde çelik yüzeyindeki oksit tabakasını uzaklaştırmak için yapılan bu asidik yüzey temizleme işlemine “Pickling” veya “Dekapaj” denir. Dekapaj işleminde, kaliteli yüzeyler hazırlanarak elde edilen homojen ürün kalitesi, derişik H₂SO₄(aq), HNO₃(aq), HF(aq) ve HCl(aq) içerikli veya karışık asitli asit banyoları kullanılmaktadır. En çok tercih edileni HCl(aq) içeren asit banyolarıdır. HCl, H₂SO₄’e göre malzemeyi temizleme

işlemini 10 kat daha hızlı yaparak daha kaliteli yüzey elde ederken , yüksek verim ile geri kazanımı sayesinde de ön plana çıkmaktadır. [10,12].

Dekapajlama işlemi 60-70°C’de %15-20’lik hidroklorik asit ile daimi olarak gerçekleşir. İşlem esnasında meydana gelen kimyasal reaksiyon tepkimeleri aşağıda verilmiştir. [12,14].



Oksit tabakası temizlense dahi asit çelik malzeme ilede tepkimeye girer. Bu tepkime aşağıdaki gibidir.



İstenilen bir durum olmayan bu tepkime yardımcı kimyasal inhibitörler ilave edilerek engellenebilir. Bu inhibitörler temizleme işlemine katkı sağlarken ayrıca hidrojen gazı çıkışını da keserek bu işlemi hızlandırır. [12]. Dekapaj çözeltilerinde oluşan metal içeriği, işlem yapılan metal içeriğine ve yüzey alanına bağlı olarak değişebilmektedir. Avrupa’da yer alan paslanmaz çelik hatlarında saatte 4-5 m³ atık dekapaj çözeltisi üretirken ; meydana gelen metal konsantrasyonu litrede 40 ile 45 g’dır. [10,11].

2.5. Dekapajlama Sonucu Oluşan Atıklar (Çürük Asit)

HCl(aq) içerikli asit banyolarının kullanıldığı dekapaj işlemi esnasında çözeltide demir(II)klorür oluşur, galvanizasyonu homojen olmayan malzemeler ise tekrar kaplanmak üzere yüzey temizliği için tekrar dekapaj işlemine tabi tutulduğunda ise bu sefer de çözeltide çinko(II)klorür miktarı oldukça artar. HCl(aq) bir süre sonra etkinliğini kaybeder ve “çürük asit” olur, çözelti hala dekapaj işleminde kullanılmaya devam edilmek istenirse bu sefer de dekapaj süresi uzar ve üretim zincirinde aksamalar meydana gelir.

Dekapaj sonrası oluşan bu çürük asit (atık çözelti) aslında çinko ve demir iyonları içeren seyreltik HCl(aq) çözeltilisidir. Dekapaj banyosunda metal iyonu konsantrasyonu arttıkça çöken metal komplekslerinin oluşumu nedeniyle HCl konsantrasyonu gittikçe azalır. Bu nedenle, metal konsantrasyonunun artması dekapaj aktivitesinde azalma ve dekapaj banyosunun ömrünün kısalmasına yol açmaktadır. Aktivite taze asit ilavesi veya sıcaklık artışı ile artırılabilir. Metal içeriği 40-50 g/l'nin altında tutulduğu sürece, serbest asit ilavesiyle serbest klorür iyonu konsantrasyonu sabit bir seviyede tutulabilir. Demir konsantrasyonu daha da artarsa, yeni asit ilavesi ekonomik olmaz. Sıcaklık ise 60 °C'nin altında tutulmalıdır; aksi halde, substratın alt tabakası asitler tarafından saldırıya uğrar ve

aşınma başlar. Sıcaklığın 60 °C'nin üstüne çıkarılması ise asidin buharlaşmasına neden olur (13).

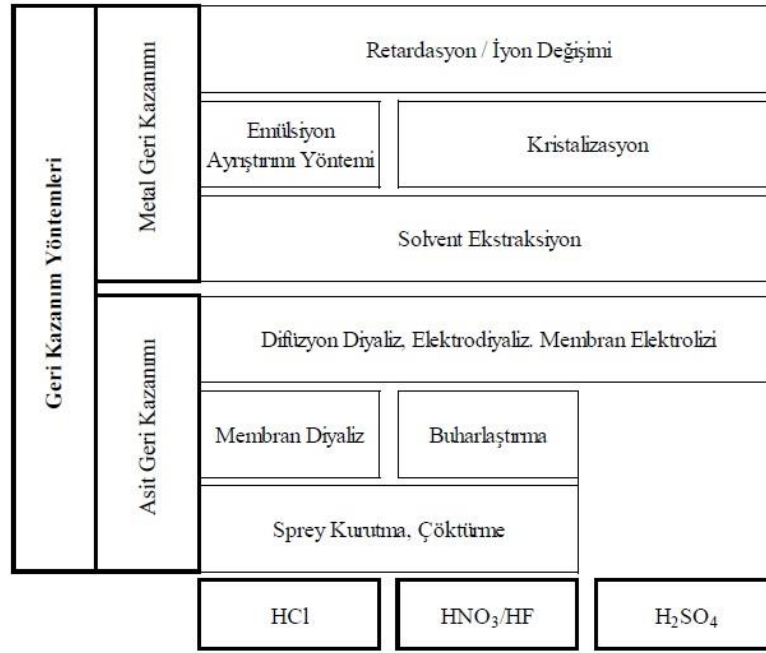
Çürük asit tekrar dekapaj işleminde kullanılmadığından bertarafı işletmeler için ekonomik bir yük ve çevre açısından büyük sorunlar oluşturmaktadır. Atık dekapaj çözeltisindeki hidroklorik asidin tekrar kazanılarak dekapaj işleminde kullanılması ve atık çözeltideki demir ve çinko gibi metallerin farklı formlarda geri kazanımı ve farklı amaçlarla kullanımı işletmeler, çevre ve ekonomik açıdan son derece önem arz etmektedir.

Avrupa Birliği'ndeki (AB) çelik fabrikaları 300.000 m³/yıl kullanılmış asitleme solüsyonu (SPS) üretiyor ve 150.000 ton/yıl depolanıyor [15]. Asit konsantrasyonu % 75–85 azaldığında asitleme çözeltisinin harcandığı kabul edilir ve çürük asit olarak adlandırılır. Çürük asitin metal içeriği 150-250 g/dm³'e kadar yükselebilir. Banyodaki çözünmüş metal içeriği arttıkça asitleme etkinliği azaldığından, kullanılmış banyolar atılmalıdır. SPS içeriği, üretim tesisi türüne ve orada uygulanan asitleme yöntemine bağlıdır. Sıcak daldırma galvanizleme tesislerindeki çelik dekapajdan elde edilen SPS, çinko (II), demir (esas olarak demir (II)), eser miktarda kurşun, krom ve diğer ağır metaller (maks. 500mg / dm³) ve hidroklorik asit içerir. Çinko (II), galvanizli elemanların taşınmasında kullanılan çinko (II) kaplı raflar, zincirler ve sepetlerden bu metalin çözülmesinden sonra harcanan çözeltiliye geçer. Kötü kaplanmış çinko tabakaları genellikle başka bir asitleme banyosunda çıkarılır. Sonuç olarak, çinko (II) konsantrasyonu 110 g/dm³'e kadar yükselirken, demir içeriği aynı solüsyonda 80 g/dm³'ü bile aşabilir [15].

2.6. Asit Geri Kazanım Yöntemleri

Yüzey temizleme çözeltilerinden geri kazanım; metal geri kazanımı, asit geri kazanımı, tam geri dönüşüm(metalle birlikte asidin kazanılması) ve kısmi geri dönüşüm(yalnızca asidin kazanılması) gibi farklı yöntemler ile yapılabilmektedir. (Şekil 2.6)

Yüzey temizleme çözeltilerinden geri kazanım da kullanılacak olan yöntemde, kullanılacak asidin yapısına ve çözelti oluşturacağı komplekse göre seçilmektedir (15)



Şekil 2.6 : Yüzey Temizleme Çözeltilerinde Geri Kazanım Yöntemleri. (15)

2.6.1. Membran uygulamaları

Membran destilasyonu, membran elektrolizi, difüzyon diyalizi veya elektrodializi yöntemlerini içeren membran teknikleri hem asit hemde asit karışımlarının geri kazanımında kullanılmaktadır. (HCl ve HNO₃/HF, H₂SO₄, H₂SO₄/HNO₃). Membran uygulamaları genel olarak ; az miktarda ekipmanla yapılabilmesi, kimyasal kullanımının olmaması ve temas alanı geniş yüzeylere sahip olması gibi basit, devamlılığı olan ve etkili teknikler olarak bilinmektedir. Bu uygulamaların avantaj/dezavantaj tablosu Çizelge 2.1’de verilmektedir.[10].

Çizelge 2.1 : Membran Uygulamalarının Avantaj ve Dezavantajları(10)

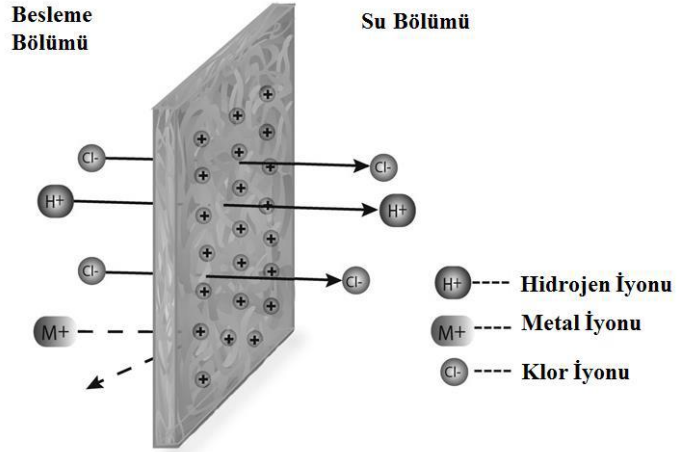
Metot	Çözelti Tipi	Verimlilik	Avantajları	Dezavantajları
Membran /Distilasyon	HCl, Fe(III)	%99,9 FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> Uçucu olmayan çözeltiler için yüksek seçicilik Atıl ısı veya güneş enerjisi ile çalışabilme Saf HCl ve saf su kazanımı Toksit metal ayırımı, 	<ul style="list-style-type: none"> Saf metal geri dönüşümünün olmaması Uzun çalışmadan sonra akışın bozulması Eklenen HCl miktarına göre çalışma şartlarının değişmesi Genel olarak laboratubar

					boyutunda kullanılması
Difüzyun Diyalizi	HCl, Fe	% 60 HCl % 80 FeCl ₃	<ul style="list-style-type: none"> • Uzun ömürlü yüzey temizleme çözeltisi • Atık giderme problemlerinin olmaması • Endüstride kullanılabilir olması • Yüzey temizleme çözeltisine asit geri dönüşümü • Asit ve metal tuzlarının etkin geri dönüşümü • Kimyasal kullanımını azaltması 	<ul style="list-style-type: none"> • Membranda metal kaybı • Membran kirkilğini önlemek için çift filtreleme ihtiyacı • Yüksek ilk yatırım maliyeti • Membran değişiminde yüksek maliyet 	
Elektrodiyaliz	HNO ₃ , HF, Fe(III), Cr(III), Ni(II)	-	<ul style="list-style-type: none"> • Fe, Zn, Cu, Ni, Pb çözeltisini tüketmesi 	<ul style="list-style-type: none"> • Klor gazı oluşması • İstenmeyen yan ürünlerin oluşması • Ekonomik olmaması 	
Membran Elektrolizi	HCl, Fe, Zn	-			

Membran uygulamalarında temel prensip, çözülmüş küçük molekülleri ve iyonları halinde olan metal bileşimlerinin herhangi bir fiziksel ve kimyasal değişim uğramaksızın, iyon değiştirici membran sayesinde oluşturulan konsantrasyon gradyanının etkisiyle bir çözeltiden diğerine amaca yönelik taşınması işlemidir. İyon taşınmasına elektrodiyalizde teşvik eden etki elektriksel potansiyel fark iken, difüzyon diyaliz de bu etki konsantrasyon farkıdır. [16].

Şekil 2-7’de verilen işleyiş prensibi difüzyon diyaliz (DD) yöntemi ait bir görseldir. Konsantrasyon gradyanı farkı kullanarak ayırma işlemi gerçekleştirir. Hem asidik hemde alkali atık çözeltiler için düşük maliyetli çevre dostu, sürekli işleyen bir uygulamadır. [17]

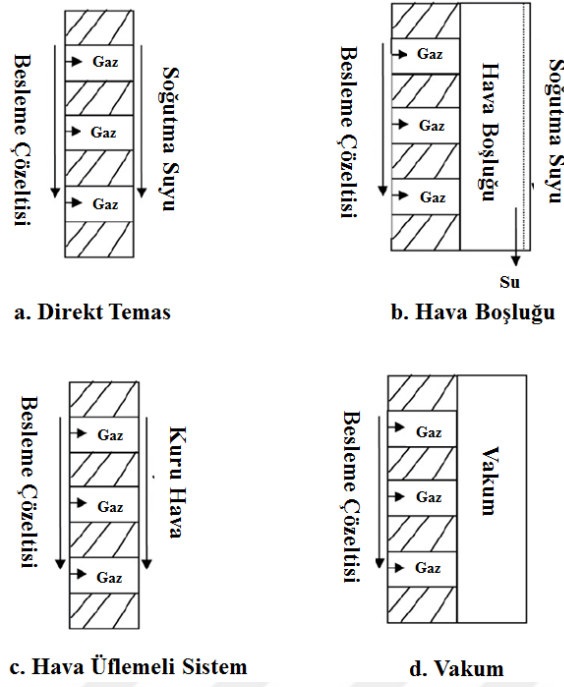
Uygulamanın hızı, laminer difüzyon tabakasının difüzyon hızına eş değerdir. Bu sebeple membranlar arasındaki mesafa mümkün oldukça az olmalı aksi halde difüzyon hızı düşer. [16].



Şekil 2.7 : DD Yöntemi ile HCl Ayırımı. [17]

Diğer yöntemlere göre difüzyon diyaliz; düşük enerji harcaması ve düşük maliyet ile kurulabilmesinin yanı sıra yüksek verimde atık çözeltileri temizleme özelliğine sahiptir. Bu ürün ve ürün kalitesini ciddi şekilde etkilediği gibi çevreye de zarar vermemesi açısından oldukça avantajlıdır. Dezavantajı ise sistemin düşük işleme ve üretim kapasitesidir. [17].

Şekil 2.7’de verilen difüzyon diyaliz görselinde metal iyonları ve HCl asit çözeltisi membranının su ile temas ettiği yüzeye geçme eğilimindedir. Ancak anyon değiştirici membran kullanılması sebebiyle metal iyonları membrandan geçemez, sadece Cl⁻ iyonları su bölümüne geçebilir. Geçebilen başka bir iyon ise H⁺ iyonlarıdır. Her ne kadar pozitif yüke sahip olmada düşük valans seviyesinde olması ve yüksek hareket kabiliyeti sayesinde membrandan geçebilmektedir. Cl⁻ iyonlarıyla beraber elektriksel olarak nötrlüğü de sağlarlar. [17]



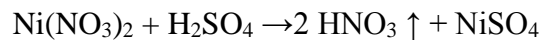
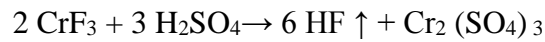
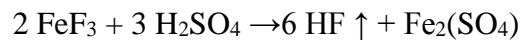
Şekil 2.8 : Membran Destilasyonu Yöntemleri. [18]

Şekil 2.8 'de görseli verilen membran destilasyonu yöntemleri genel olarak 4 tip şeklinde sınıflandırılır. Bi tarafta sıcak besleme bölümü var iken diğer tarafta soğuk sıyırma bölümü vardır. Isıtılarak buharlaşan su molekülleri hidrofobik membrandan geçerek soğuk sıyırma bölümüne ulaşır. Burada geçişi sağlayarak sistemi tetikleyen kuvvet buharlaşan suyun yarattığı basınç etkisidir. Soğuk olan sıyırma bölümüne ulaşan su burada tekrardan kondanse olur. [18].

2.6.2. Buharlaştırma

Buharlaştırma yöntemi günümüze halen geçerliliği olan eski ve bilinen yöntemlerden biridir. Kaynama noktası esasına dayanılarak buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir. Durulama suyunda konstre edilen metal tuzları kristalleri yada çözeltileri olarak geri kazanılmaktadır. [16].

Buharlaştırma yöntemi en çok HNO₃/HF asit karışımları için tercih edilir. Bu asit vakum ortamında 80°C'de sülfürik asit ile konsantre edilir. Meydana gelen reaksiyonlar ;



Reaksiyonda meydana gelen HF ve HNO₃ uçurulup ardından kondense edilerek tekrardan dekapaj banyosuna aktarılır. Ortaya çıkan sülfatlı bileşikler ise kiraç taşı yardımıyla nötrale edilmektedir. Çinkonun varlığı bu yöntem için dezavantaj oluştururken, asit geri

kazanımını ve yatırım maliyetini de yükseltmektedir. Ayrıca yüksek korozyon riski sebebiyle yatırım maliyetini arttırmaktadır.[10, 22].

2.6.3. Nötralizasyon

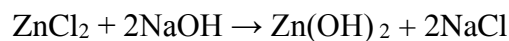
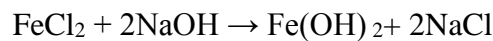
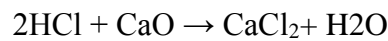
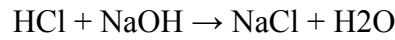
Atık dekapaj çözeltilerinin bertarafında bilinen en eski yöntemlerden biri de nötralleme işlemidir. Günümüzde birçok iş yeri halen dahi nötralizasyon işlemine başvurur. Çeşitli kimyasallar kullanılarak yüzey temizleme çözeltileri hidroksiti halinde çöktürme yapılarak bertaraf edilir. En yaygın çöktürme kimyasalları sodyum hidroksit veya kireç taşıdır. [10, 23].

Nötralleme işlemi yüksek asidik yada yüksek alkali çözeltilerin , zarar vermeyecek pH seviyesine çekilmesi ile gerçekleşir. Nötralleme işlemi sistemde oluşabilecek korozyonu engellemek için, organik maddelere ve yaşayan canlı mikro organizmalara zarar vermeyecek pH seviyesine getirilmesi için ve devlet tarafından atılabilir limitlere getirilmesi için yapılmaktadır.[24].

Düşük pH seviyesinde ki asit atıkları için nötrlemek için birden fazla yöntem vardır.Bunlar;

- Kireç çamuru ile harmanlamak yada kireç taşından geçirmek,
- Alkali yada diğer atıkları karıştırarak,
- Soda yada kostik ekleyerek (Na₂CO₃,NaOH) [24].

Nötralizasyonda gerçekleşen reaksiyon;



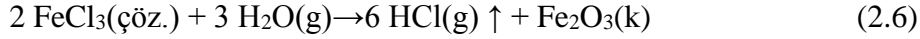
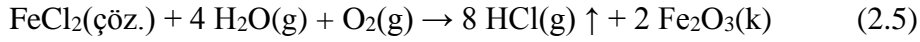
Ekstra bir harcamaya gerek duymadan etkili ve basit bir yöntemdir nötralleme işlemidir. Lakin bu yöntem değerli metallerin atık içerisinde kaybedilmesi ve aşırı kimyasal tüketilmesine sebep olur. [10, 16, 22].

Hidroksiti halinde çöktürme işlemi birçok olumsuz yön içerdiğinden alternatif yöntemler araştırılmaktadır. Götüt ve jarosit çöktürme yöntemleri bu araştırmalar sonunda ortaya çıkmış yöntemlerdir. İçerisinde ağır metalleri ve yüksek demir ihtiva etmesinden kaynaklı yer altı sularını ve toprağı kirleterek çevreye ciddi tehdit oluşturur. [13,22].

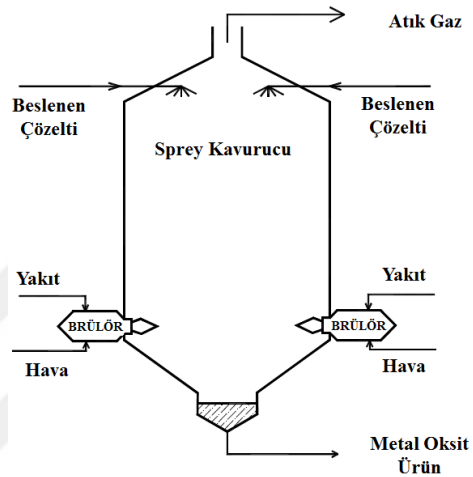
2.6.4. Pirometalurjik yöntemler

Endüstriyel alanda tercih edilen ve herkes tarafından kabul edilen iki tip pirometalurjik yöntem vardır. Bunlar akışkan yataklı sistemler ve sprey kavurmalı sistemlerdir. Her iki

sistemde HCl geri kazanımı yapılabilmektedir. Bu sistemlerde meydana gelen kimyasal reaksiyon aşağıda verilmiştir. (Eşitlik 2.5 ve 2.6).



Herkes tarafından kabul gören ve tercih edilen yöntem Sprey kavurma yöntemidir.. Şekil 2.9'de bu yöntemin şematik olarak bir çizim örneği bulunmaktadır.



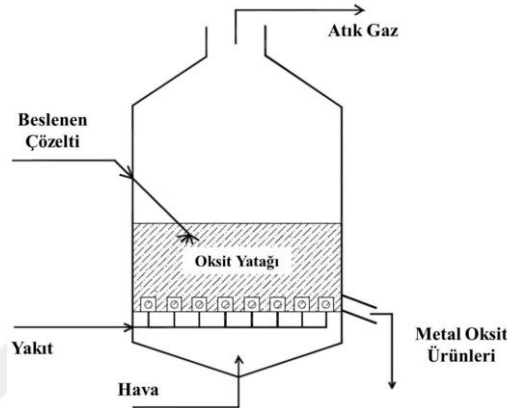
Şekil 2.9 : Sprey Kavurucu Sistemin Şematik Gösterimi. [20]

Kullanılan bu yöntemde sıvı damlacıkları silindir kavurucu içerisine püskürtülür. 600 ile 700°C arasında sıcak hava ile buluşan sıvı taneleri buharlaşırken, kalan katı partükeller dipte toplanır. Buharlaşma için gereken ısı enerjisi baca gazından direkt ya da dolaylı olarak kullanılır. Oluşan katı kuru ürünler bir haznede toplanır. Biriken ürünler bir tahliye borusu yardımıyla dışarıya çıkarılır. Buharlaşan sıvı tanelerine karışan tozlar var ise filtre ve siklonlar yardımı ile bu tozları temizlemek mümkündür. Buharlaşan hidroklorik asit molekülleri gaz fazından temizlendikten sonra soğutularak suda çözünür ve tekrar kondense edilir. Artık dekapajlama işleminde kullanmaya hazırdır. Piyasada bir çok sprej kurutma yöntemi vardır ve endüstriyel olarak kullanılmaktadır. Granül olarak elde edilen Fe_2O_3 , renklendirici, reflektör bağlayıcı, döküm malzemesi olarak veya sert/yumuşak ferrit üretiminde kullanılabilir. [10, 19-20].

Ayrıca atık gazları temizlemek için sprej kavurma yönteminde katalitik konverter yapıya sahip sistemlerde vardır. Bu sistemlerde NOX gazlarını temizlenmesi ve izotermal adsorpsiyon opsiyonunda bulunur. Kazanılan asit çözeltisi yüzey temizleme işleminde tekrar

kullanılır. Atık gazların temizlenmesi oldukça maliyetli bir iş olması sistemin en büyük sıkıntısıdır. Oluşan metal oksidin kirlenmesi ve %30 ile 40 arasında HHO_3 kaybı büyük bir dezavantajdır.

Diğer bir pirometalurjik kazanım yöntemi ise , asit çözeltisi akışkan yatak tipine sahip fırın içerisine dökülerek asitin buharlaştırılmasıyla gerçekleşir. Şekil 2.10'da görseli verilen sistemde tabanda katı olarak demir oksit tabakası oluşur. Bu katı tabakanın sürekli olarak alınması gerekmektedir. Oluşan HCl gazı ise sistemden geri kazanılır. [20].



Şekil 2.10 : Akışkan Yatak Tipine Sahip Fırının Şematik Gösterimi.[20]

Sprey kavurucu sistemlere göre akışkan yataklı fırınlar daha avantajlıdır. Partikül boyutunun ayarlanabilirliği, sıcaklık, karıştırma ve kesintisiz ürün verme gibi özelliklerinin olması akışkan yataklı fırınları ön plana çıkarır. [20].

Bu sistemler yüksek verim ve geri dönüşüm imkanı sağlarken, tüketilen enerji ve elde edilen ürün değeri ile kıyaslanınca ekonomik yük oluşturmaktadır. Çevresel sıkıntıları ortadan kaldıracak bir toz tutma ve baca sistemlerinin kurulması oldukça maliyetli bir iştir. Asit geri kazanımı %99 gibi yüksek bir rakam olmasına rağmen çözelti içerisinde $0,5 \text{ g/dm}^3$ 'den daha fazla çinko var ise bu işlemi yapmak mümkün değildir. Çünkü buharlaşan çinko fırın izolasyon malzemelerinde birikmeye ve demir oksit ürününü kirlenmesi nedeni ile dezavantaj oluşturmaktadır [10, 21, 22].

2.7. Metal Geri Kazanım Yöntemleri

2.7.1. İyon değişimi yöntemi

1940'lı yıllarda geliştirilen bu yöntem; toprak grubu elementlerin seçici olarak kazanılması prensibine dayanır. Sürekliliğinin olmaması, uzun zaman alması ve düşük verimi nedeniyle yerini 1970'li yıllarda solvent ekstraksiyon uygulamasına bırakmıştır. Seçici geçirgen

reçineler yardımıyla metal iyonlarını ayırmak mümkündür. İlk etapta metal iyonları reçine tarafından absorbe edilir. Ardından ortam şartlarının değiştirilmesi ile reçinede tutulan metal iyonları desorbe edilerek çözeltiliye aktarılır. İyon değiştirme yöntemi sonucunda selektif olarak metal iyonları birbirlerinden ayrılmaktadır. Afinite farkından yararlanılarak gerçekleşen bu işlemde emilme afinitesi iyon yükünün artmasıyla artar. ($M^{+3} > M^{+2} > M^{+}$). Eğer iyonlar benzer yükte iseler yarıcap küçüldükçe emilme afinitesi artar [25, 26].

İyon değişimi yöntemi, dekapaj işleminde kullanılan HCl, H₂SO₄ ve HNO₃/HF asidin geri kazanılması için tercih edilen en kolay yöntemlerden biridir. Endüstri'ye uyarlanabilirliği yaygın olmasına karşın çözeltiler seyreklik olarak elde edilir. Burada kullanılan reçineler saf tuzların geri kazanılmasını sağlar. Metal klor komplekslerinin geri kazanımı ise kuvvetli bazik iyon değiştirici reçineler aracılığıyla olur. İyon değişim yöntemi ile hidroklorik asitten ve çinko(II)'den ayrılan demir iyonları üç farklı çözelti oluşturularak ayrılır. Bu yöntemin uygulanmasında limit olarak belirlenen değerler çinko için 1 g/dm³, demir için 5 g/dm³'tür. Artan çinko miktarı ile reçinede kullanılması gereken miktarda artacağından kurulum maliyeti yüksektir.[10].

Yüzey temizlemede kullanılan çözeltilerde, ürün geçtikçe çözeltide bulunan safsızlıklar artmaktadır. Geçen zaman ile proses negatif yönde etkilenecek dekapajlama süresi uzar. Bu durumu önlemek için belirli aralıklar ile çözeltilinin bir kısmı uzaklaştırılarak taze asit ilavesi yapılması gerekir. Bu işlem asit çevirimi yada retardasyon olarak isimlendirilir. [16].

Asit geri kazanımında anyon değiştirici reçineler kullanılarak HCl ve H₂SO₄ asit %80 ile 90 oranına geri kazanılır. İşlem esnasında metal tuzları tutunmadan kolon içerisinden geçerken asit çözeltisi kolonda muhafaza edilir. Sistemin düşük hacimlerle gerçekleşmesi ve elde edilen asit çözeltisinin seyreklik olması bu prosesin dezavantajı olarak görülmektedir. [10, 16]

2.7.2. Kristalizasyon / Çöktürme yöntemi

Yüzey temizleme çözeltileri içerisinde bulunan metal iyonlarının ilave kimyasallar ile kompleks oluşturması yada fiziksel özelliklerinin zorlanmasıyla katı halde geçmesi ve çözeltiden ayrılması prensibine çöktürme yada kristalizasyon denir. Çöktürme işlemi için ön adım çözeltilinin aşırı doymun hale getirilmesi ile başlar. Doymun hale gelen çözelti içerisinde bulunan demir, sülfatları yada florürleri halinde çöktürülürler. Burada buharlaştırma işlemide uygulanabilir fakat suyun ergime entalpisi buharlaşma entalpisinden daha düşük olmasından kaynaklı daha ekonomiktir. (Su için ergime entalpisi. 6 kJ/mol, buharlaşma entalpisi 40 kJ/mol'dur.) [10, 16, 27-28].

Çöktürme/kristalizasyon işlemi; ısıtma, soğutma,buharlaştırma yada eşlenik iyon ilavesi yoluyla gerçekleştirilmektedir. İşlem sonucunda saf metal tuzları elde edilir. [10, 16, 27-28].

2.7.3. Solvent ekstraksiyon yöntemi

İki faz arasında çözünürlük farkından yararlanarak ayırmaya yarayan yöntem solvent ekstraksiyon denir. Bu yöntem aracılığıyla organik faz ve sulu faz olmak üzere iki faz oluşmaktadır. Bu yöntem için itici kuvvet kimyasal potansiyel farktır ve işlem iki aşamada gerçekleşir. İlk etapta metal iyonları organik faza yüklenirken, ikinci etapta organik fazda bulunan metal iyonları sıvı faza alınması için uygun bir çözücü kullanılarak işlem bitirilir. Temas yüzeyi solvent ekstraksiyon için önemli bir parametredir ve bu parametre karıştırma yada organik faza kimyasal ilavesiyle artar. Nihai olarak ayrılması istenen metal iyonunun çözüldüğü ortamdan selektif olarak uzaklaştırılması sağlanmış olur. Hem yükleme hemde sıyırma aşaması tek seferde meydana gelmez. Sebebi organik ve sulu fazın temas etmesi sonucunda iyon değişimi tam olarak gerçekleşmez, birkaç defa tekrar edilmesi gerekir. [25,29].

Atık suların arıtılması, biyomedikal,biyoteknolojik alanları, hidrometalurji ve kimya alanı gibi bir çok alanda sıvı membran prosesi tercih edilen yöntemlerden biridir. [30]. Sıvı membran prosesinin çalışma prensibi, kendi içerisinde karışabilen sıyırma ve besleme çözümlerinin, bu çözümler ile karışmayan bir sıvı membran ile ayrılması esasına dayanır. Uygun koşullar sağlandığı takdirde organik faz ile besleme fazı arasında bir ara yüzey oluşur. (B/M, M/S) Oluşan ara yüzeyde metal iyonları diğer fazlardan membran faz içerisine doğru hareket eder. Ara yüzeyde besleme fazından organik faza geçen kısma B/M, organik fazdan sıyırma fazına geçen kısımda M/S olarak nitelendirilir. [31]. Sıvı membranların organik çözücü, yüzey aktif ve taşıyıcı maddeleri içerebildikleri türleri mevcuttur. Burada oluşturulan membran, yarı geçirgen bir zar olarak düşünülebilir. Membran arasındaki geçiş; çok yoğun ortamdaki az yoğun ortama difüzyon farkından yararlanılarak geçer [30,31].

BAT olarak bilinen mevcut en iyi geri kazanım teknikleri incelendiğinde; difüzyon diyaliz, kristalizasyon ve elektrodializ yöntemlerinin diğer yöntemlere göre daha avantajlı olduğu görülmektedir.(Çizelge 2.2)

Çizelge 2.2 Geri Kazanım Yöntemleri - BAT (Best Available Techniques)
Gereklilikleri Karşılaştırması [10].

Metot	BAT Gerekliliği					
	Endüstriye Uygulanabilirlik	Enerji Tasarrufu	Düşük NO ₂ ve CO Emisyonu	Yeni Kimyasal ve Su Gereksinimini Düşürme	Atık Miktarını Düşürme	Kimyasal Geri Dönüşümü
Kristalizasyon	+	+	+	+	+	+
Çöktürme	+	+	+	-	+/-	-
Sprey Kurutma	+	-	-	+	+	+
Solvent Ekstraksiyon	-	+	+	+	+	+
İyon Değişimi	+	+	+	+/-	-	+
Buharlaştırma	+	-	-	+	+/-	+
Difüzyon Diyaliz	+	+	+	+	+	+
Elektrodiyaliz	+	+	+	+	+	+
Membran Destilasyonu	-	-	+	+	+	+
Membran Elektrolizi	-	+	+	+	+	+

2.8. Kaynak Özetleri

Çelik fabrikaları, yüksek kaliteli yüzeyler oluşturma işlemleri için, sıcak haddelemeden çıkmış çelik yüzeylerindeki oksit tabakasını çıkarma ihtiyacı duyarlar. Bu işlem için asit kullanılır. Asitle yüzey temizleme işlemi “Pickling” veya “Dekapaj” olarak adlandırılır. Avrupa birliği ülkelerinde çelik fabrikaları, astileme işlemi için yıllık 300.000m³ asit [spent pickling solutions (SPS)] kullanmaktadırlar ve bunun 150.000 tonu depolanmaktadır [32]. Asit derişimi % 25-15’e düştüğünde SPS’nin harcandığı kabul edilir ve atık olarak işlem görür. Bu arada SPS’nin metal içeriği 150-250 g/dm³e kadar yükselir [33]. Banyodaki asit derişimi düşerken çözülmüş metal içeriği arttıkça asitle temizleme etkinliği azaldığından, kullanılmış banyolar atılmalıdır. SPS içeriği, endüstri dalına ve orada uygulanan asitleme yöntemine bağlı olarak değişmektedir. Sıcak daldırma galvanizleme tesislerindeki çelik dekapajdan elde edilen SPS, çinko (II), demir (esas olarak demir (II)), eser miktarda kurşun, krom ve diğer ağır metaller (maks. 500 mg/dm³) ve hidroklorik asit içerir. Çinko (II), galvanizli elemanların taşınmasında kullanılan çinko (II) kaplı raflar, zincirler ve sepetlerden bu metalin çözülmesinden sonra harcanan çözeltiliye geçer. Kötü kaplanmış çinko tabakaları

genellikle başka bir asitleme banyosunda çıkarılır. Sonuç olarak, çinko (II) derişimi 110 g/dm³'e kadar yükselirken, demir içeriği aynı solüsyonda 80 g/dm³'ü bile aşabilir [33].

Atık dekapaj çözeltilisi (çürük asit) çeşitli yüzeylerin dekapajından meydana gelir ve bileşimi yüzeyin bileşimine ve kalınlığına bağlı olarak değişir. Örneğin, sıcak daldırma galvanizleme tesislerinde yumuşak çelik asitlemeden sonra kalan çürük asit ve haddehanelerde paslanmaz çelik asitlemeden sonra kalan çürük asitin bileşimi farklıdır. İlk grup hidroklorik asit, demir ve çinko iyonlarından oluşurken, ikinci grup daha zararlı olan hidroflorik ve nitrik asit veya sülfürik asit karışımı ve hidroflorik asit veya hidrojen peroksit, demir ve diğer metal iyonları ile karışımını içerir. H₂SO₄'ün kullanıldığı banyolarda çürük asit % 92-150 asit ve % 70-78 demir (II) içerir [34, 35]. HCl'in kullanıldığı dekapaj çözeltilerinde çürük asitin bileşimi % 10 -237 arasında değişirken çinko(II) içeriği % 4,65-110, demir(II) içeriği % 8,9-204 ve klor iyonu içeriği 6-7 M arasında değişmekte ve eser miktarlarda olmak üzere Mn, Pb, Al, Cr, Ni, Cd, Cu ve Co bulunmaktadır [36-37].

Asit ve metal iyonlarının derişim aralıkları çok geniştir, bu da SPS rejenerasyonu için tek bir evrensel yöntem seçmeyi zorlaştırmaktadır. Asitlerin ve metallerin geri kazanımı hem ekonomik hem de çevresel etkileri bakımından önemli bir konudur; bu nedenle asitlerin ve metallerin SPS'den verimli bir şekilde uzaklaştırılmasını ve yeniden kullanılmasını sağlayan yöntemler hala araştırılmakta ve geliştirilmektedir.

Asit geri kazanımı için (HCl, HNO₃/HF, H₂SO₄/HCl veya H₂SO₄/HNO₃ ve HNO₃/HF) çalışılan birçok membran tekniği mevcuttur. Bunlar: Difüzyon diyalizi (DD) [38-39] ve membran distilasyonu (MD) [40-41], bipolar membranlar [42-43], katyon değişim membranları [42-43], Neosepta membranlar [44] ve anyon değişim membranları [45] veya membran elektrolizi (ME) [46-47]. Genel olarak, membran tekniklerinin, geniş ve iyi tanımlanmış temas alanı, kompaktlığı ve küçültülmüş ekipman boyutu, kimyasal ilavesine gerek olmaması, kolay ölçek büyütme nedeniyle basit, etkili ve sürdürülebilir olduğu düşünölmektedir [48].

Hem DD hem de MD işlemleri, membran boyunca karşı iyon taşınması ve metal tuzlarının tutulması sayesinde HCl'nin geri kazanılmasında etkili yöntemlerdir. Membranın iki tarafındaki asidin kimyasal aktivitesindeki farklılık difüzyon diyalizi için bir itici güçtür. MD, hidrofobik, mikro gözenekli membrana bitişik katmanların sıcaklığı ve bileşimi tarafından indüklenen kısmi bir basınç farkı ile tahrik edilir. DD en ucuz membran

tekniklerinden biri olmasına rağmen sadece Fe (II) 'nin Zn (II)' den ayrılmasını sağlar. Bu yöntemle geri kazanılan HCl, asitle birlikte taşınan Zn (II) ile kontamine olur [39].

MD yöntemi genellikle uçucu olmayan geri kazanım yöntemlerinden olarak değerlendirilirken, Tomaszewska ve arkadaşları uçucu olan HCl'nin geri kazanımında da etkin bir şekilde kullanılabileceğini kanıtladılar. [49-50]. MD yöntemi uygulanarak kullanılan çözeltideki başlangıçta ki asit konsantrasyonu sırasıyla 18 g / dm³'ten 250 g / dm³'e değiştirirken, ve Fe (III) konsantrasyonunu 2 g / dm³'ten 90 g / dm³'e değiştirmiştir. [52].

İçerisinde 9 g / dm³ Fe (III) ve 100 g / dm³ HCl bulunan atık çözelti, MD yöntemi uygulandıktan sonra neredeyse Fe(III)'ün hepsini FeCl₃ dönüşümü sağlanarak %100'ünü geri kazanılmasını sağlarken; distilattaki asitinde aynı oranda 100g /dm³ olarak saf ve temiz halde elde edilmesini sağlamışlardır. [50-51]. Elektrolitin varlığında, HCl çözeltisinde tuzlama etkisi gözlenmesinden dolayı, MD'da yüksek molar HCl akışının olması yüksek miktarda tuzun HCl'den ayrışmasına neden olur. Membran malzemesinin (PP, PTFE veya PVDF) veya modül konfigürasyonunun besleme ve damıtma ürünündeki son HCl konsantrasyonu üzerinde önemli bir etkisi gözlenmemiştir. MD, DD'den daha fazla enerji tüketmesi, uzun süreli işlemlerde membranın kirlenmesi, konsantrasyon ve sıcaklık polarizasyonu gibi etkiler membran işleminin dezavantajı olarak gözükmektedir; HCl'nin yüksek miktarlarda geri kazanımı, atık suyun nötralizasyonu için kullanılan alkali tüketiminde ciddi azaltım sağlaması ve toksik metallerin ayrılması gibi ekonomik faydaları da bu işlemin avantajlı yönleridir. Ne yazık ki, metal iyonlarının bu yöntemle seçici olarak geri kazanımı mümkün değildir. [49,53] Yukarıda belirtilen dezavantajlara rağmen, bu yöntem endüstride kullanım için ileriye dönük bir teknik olarak kabul edilir.[49,53]. MD yönteminin üç aşamada varsayarsak; birincisi kristalizasyon öncesi atık SPS konsantrasyonu için, ikincisi damıtma konsantrasyonu için ve üçüncüsü HCl geri kazanımı için uygulanır. Bunlara ek membran yüzeyleri arasında ısı alış verişini ile enerjinin % 75'ine kadar geri kazanılabilir [54].

Anna ve arkadaşlarının 2007 yılında yapmış olduğu çalışmada; hidroklorik asit çözeltilerinden Fe (II) 'nin Zn (II)'nin TBP ve DBBP ile solvent ekstraksiyon yöntemiyle ayırmışlardır. TBP ile karşılaştırıldığında, DBBP daha yüksek bir ekstraksiyona verimine sahip olduğu gözlemlenmiştir.. DBBP'nin en iyi ayırma oranının O/S=5 olduğu durumda Zn(II) 'nin neredeyse %100'ü Fe(II) içeren çözeltilerden uzaklaştırdığını gösterdiler.(55)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

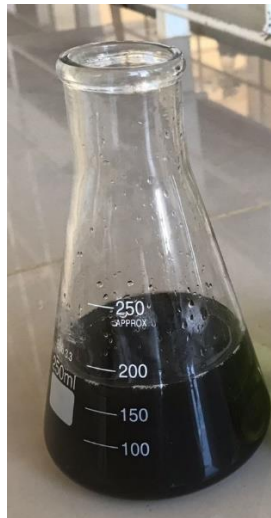
Bu tez çalışmasında galvanizleme işletmelerinde kullanılan atık dekapaj (çürük asit) çözeltisinde bulunan demir ve çinko iyonlarının ve asit geri kazanım çalışmaları yapıldı. Bu amaçla, Tekno Bağlantı Elemanları Pazarlama ve Ticaret AŞ (Çetin Civata) işletmesinden alınan çürük asit içerisindeki çinko, demir ve hidroklorik asit derişimi tespit edilerek, bu derişime yakın derişimde standart çözeltiler hazırlandı. Seçilen yöntemlerin uygunluğu önce standart çözeltilerle yapıldı ve ardından gerçek örneklerdeki demir, çinko ve hidroklorik asit geri kazanım çalışmaları yapıldı.

Güvenilir ve tekrarlanabilir sonuçlar elde etmek için deneyler beşer defa tekrarlandı ve tüm sonuçların standart sapması $p=0,05$ güven aralığında değerlendirildi. Sonuçların güvenilirliği Grubbs testi ile %95 güven düzeyi ile yapıldı. Şüpheli sonuçlar atıldı ve serbestlik derecesi (n) dört olacak şekilde yeniden analiz edildi.

3.1. Materyal

3.1.1. Çürük asit temini

Çürük asit Malatya Organize Sanayii bölgesinde faaliyette bulunan Tekno Bağlantı Elemanları Pazarlama ve Ticaret AŞ (Çetin Civata) işletmesinden alındı. Çürük asit önce mavi bant (10-15 μm) süzgeç kâğıdından süzülerek parçacık kirliliklerinden arındırıldı, Zn^{2+} , Fe^{2+} ve $\text{HCl}_{(\text{aq})}$ derişimi tayin edildi ve geri kazanım çalışmalarında kullanıldı.



Şekil 3.1 : Galvaniz tesisinden alınan çürük asit numunesi.

3.1.2. Kullanılan kimyasal maddeler, cihazlar ve kullanım amaçları

<u>Kimyasal Madde/Cihaz</u>	<u>Kullanım Amacı</u>
Tribütil fosfat (TBP) (Sigma %98)	Zn ²⁺ 'nin ekstraksiyonu
Bis(2-etilhekzil) fosfat (HDEHP)	Zn ²⁺ 'nin ekstraksiyonu
FeCl ₂ (Sigma Aldrich %98)	Standart çözelti hazırlama
ZnCl ₂ (Sigma Aldrich %98)	Standart çözelti hazırlama
Kerosen	Solvent ekstraksiyon
NaOH (Merck %99)	Çürük asitteki HCl'nin tayini
HCl (Merck %37)	NaOH _(aq) 'in ayarlanması
Na ₂ CO ₃ (Carlo Erba %99)	HCl _(aq) 'in ayarlanması
pH Metre	pH ölçümleri
AAS (Thermo Scientific)	Zn ²⁺ ve Fe ²⁺ analizi
AmberLite® (HPR4800 OH) (Supelco)	HCl geri kazanımı

AAS'de Kullanılan Standartlar: Yapılan deneysel çalışmalarda 5'er adet standart Fe ve Zn Standartları kullanılmıştır Fe için: 1, 2, 3, 4, 5 µg/ µL, Zn için: 0,25, 0,5, 0,75, 1, 1,25, µg/ µL Standartların derişimleri Çizelge 3.1' de verilmiştir.

Çizelge 3.1 : AAS Analizlerinde Kullanılan Standart Çözeltiler

	Fe²⁺ (ppm)	Zn²⁺ (ppm)
1. Standart	10	2,5
2. Standart	20	5
3. Standart	30	10
4. Standart	40	25
5. Standart	50	50

3.2. Yöntem

Asit geri kazanımı; adi destilasyon, membran destilasyon ve iyon değiştirici reçine ile yapıldı. Zn²⁺ ve Fe²⁺ geri kazanımı ise tribütil fosfat (TBP) ile sıvı-sıvı ekstraksiyon ayırma yöntemiyle yapıldı. Zn²⁺ ve Fe²⁺ geri kazanımında TBP miktarının etkisi, asitliğin etkisi, TBP'nin ayırma yetkinliğine Zn²⁺ ve Fe²⁺ iyonlarının tek tek ve birlikte bulunmalarının etkisi gibi parametreler araştırıldı. Bu parametrelerin araştırılması için, standart çinko ve demir çözeltileri önce, gerçek çürük asitteki derişimlerine yakın derişimlerde fakat pH=6-7

aralığında hazırlandı; sonra, pH'ı çürük asitin pH'ına yakın (pH~0) 1 M HCl(aq) içerisinde hazırlandı. Çinko ve demirin TBT ile geri kazanım çalışmalarında nötral ve asidik ortamdaki Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonları önce ayrı ayrı sonra birlikte bulunmaları koşullarında yapıldı. Böylece, Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının TBT tarafından tutulup tutulmadığı, Zn^{2+} ve Fe^{2+} 'e karşı seçiciliği ve pH'nın etkisi belirlendi.

Atık dekopaj çözeltisinin asitliği, brom krozel yeşili indikatörü eşliğinde ayarlı sodyum hidroksit ile asit-baz titrasyon yöntemiyle, pH ölçümleri pH metre ile yapıldı. Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının derişimi Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi (AAS) yöntemiyle yapıldı.

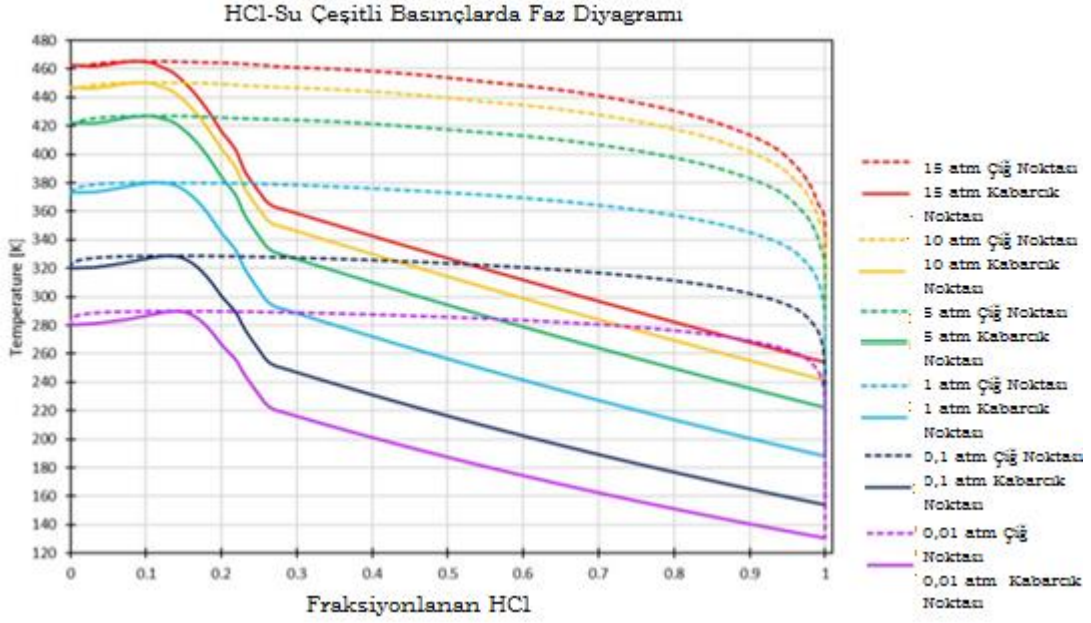
3.2.1. Asit geri kazanımı

Asit geri kazanımında adi destilasyon, membran destilasyon ve iyon değiştirici reçine yöntemleri kullanıldı.

3.2.1.1. Adi destilasyon ile asit geri kazanımı

Destilasyon, sıvı karışımları kaynama noktaları farkından yararlanarak ayırma yöntemidir. HCl suda çok çözünür ve oluşan bu çözelti ideal değildir. İdeal olmayan karışımlar bir noktada azeotrop oluşturur ve azeotrop karışımları destilasyon ile ayırmak mümkün değildir. Basınç değişimli damıtma (PSD) ile azeotropik karışımları ayırmak mümkündür. PSD, karışımın azeotropu "geçebilmesi" için farklı basınçlarda iki sütun kullanır. Düşük basınçlı kolonda, karışım mümkün olduğu kadar damıtılır (yani, düşük basınçlı azeotropik konsantrasyona kadar), ardından yüksek basınçlı kolona pompalanır. Yüksek basınç kolonunda, daha fazla damıtılır (yani, yüksek basınçlı azeotropik konsantrasyon). Karışımın konsantrasyonu düşük basınçlı azeotropik konsantrasyonu geçtikten sonra, düşük basınçlı sütuna geri döndürülür ve burada yaklaşık % 100 saflığa damıtılır (56).

Aspen Plus Kimya Mühendisliği Bilgisayar Simülasyon Programı tarafından oluşturulan buhar-sıvı denge faz diyagramı (57) (Partial-Pressure of Aqueous Solutions (Thermodynamic model)), PPAQ, Şekil 3.2'de görölmektedir. Şekil 01'de görülebileceği gibi, HCl+H₂O sistemi, 0.11'lik (ağırlıkça %20.5 HCl) HCl mol fraksiyonunda bir azeotrop oluşturur.



Şekil 3.2 : PPAQ modeli ve Microsoft Excel'de çizilen grafik kullanılarak Chemcad'de Oluşturulan Veriler. (56)

Şekil 3.2'den görüldüğü gibi 1 atm basınç ve 100 °C'de ağırlıkça %20'e kadar HCl içeren çürük asit çözeltisinden HCl'i damıtarak uzaklaştırmak mümkün değildir. Çürük asitin ($HCl_{(aq)}$) derişimi yaklaşık olarak molce % 6 olduğundan adi damıtma ile ayırmak mümkün görünmemektedir. Ancak, çizelge 3.2'de görüldüğü gibi ortamda $FeCl_2$ 'nin varlığı azetropu bozmakta ve buhar fazına saf HCl geçmektedir.

$FeCl_2$ 'nin ikili $HCl+H_2O$ çözeltisine eklenmesi, Çizelge 3.2'de gösterildiği gibi, HCl üzerinde tuzlanma etkisine sahiptir ve buhar fazındaki konsantrasyonunu artırır (57).

Çizelge 3.2 25 ° C'de FeCl₂-HCl-H₂O Sisteminde Sıvı-Buhar Dengesine İlişkin Veriler

(57)

Sıvı Faz HCl (mol %)	Sıvı Faz H ₂ O (mol %)	Sıvı Faz FeCl ₂ (mol %)	Buhar Faz HCl (mol %)	Buhar Faz H ₂ O (mol %)
1	98	1	0,0	100,0
2	97	1	0,0	100,0
3	96	1	0,0	100,0
4	95	1	0,0	100,0
1	97	2	0,0	100,0
2	96	2	0,01	99,99
4	94	2	0,1	99,9
6	92	2	0,5	99,5
8	90	2	2,0	98,0
10	88	2	6,6	93,4
12	86	2	21,1	78,9
1	96	3	0,0	100,0
2	94	4	0,1	99,9
4	92	4	0,6	99,4
6	90	4	2,5	97,5
2	92	6	0,6	99,4

Çürük asitten temiz ve daha derişik HCl(aq) elde etmek için Şekil 3.3'te görüldüğü gibi kaynatma balonu sürekli çürük asitle takviye edilerek toplama balonunda daha derişik ve temiz HCl(aq) elde edildi.



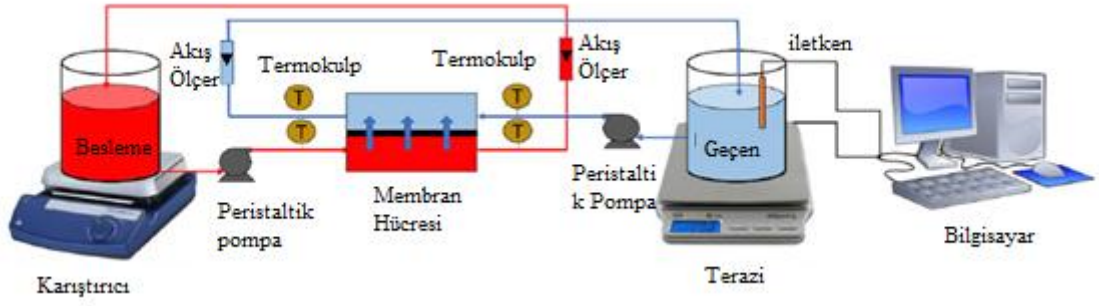
Şekil 3.3 : Çürük Asitten HCl'i deriştirerek Geri Kazanım İçin Kullanılan Adi Destilasyon Düzenegi.

3.2.1.2. Membran destilasyon ile asit geri kazanımı

Membran iki fazı birbirinden ayıran seçici gözenekliliğe sahip bir bariyerdir. Bir membran prosesinde kütle transferini sağlayan yürütücü kuvvet sıcaklık, basınç, derişim, potansiyel farkı gibi etkenler olabilir. Membran destilasyon (MD) için yürütücü kuvvet sıcaklık farkıdır. MD mikroporoz, hidrofobik membran ile değişik sıcaklık ve kompozisyonlarda sıvı çözeltileri ayıran bir procestir (58). Membran boyunca var olan sıcaklık farkı buhar basıncı farkına neden olur. Böylece, buhar molekülleri membranın gözeneklerinden yüksek buhar basıncı tarafından düşük buhar basıncı tarafına transfer olacaktır.

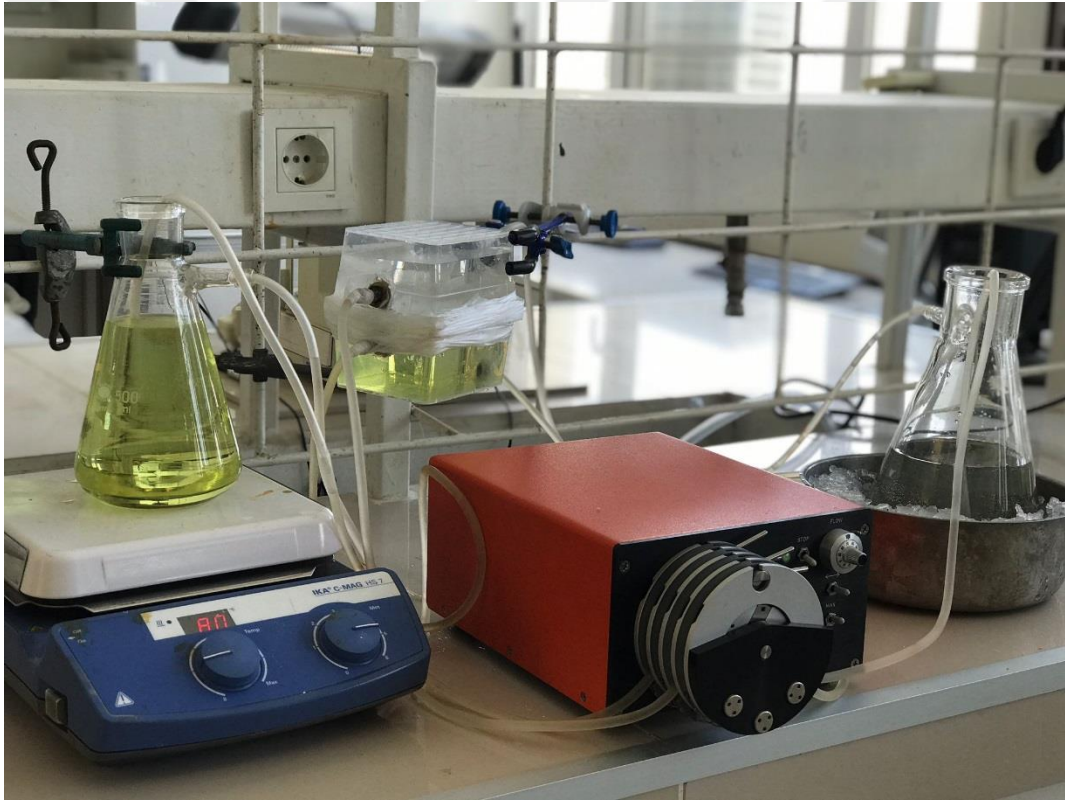
Membran destilasyon proseslerinde yaygın olarak hidrofobik karakterdeki polivinildiflorid (PVDF), politetrafluoetilen (PTFE) ve polipropilen (PP) membranlar olup, gözenek çapları 0,2–1,0 µm aralığındadır. Membran porozitesi %60–80 arasında ve kalınlığı destek materyalinin varlığına bağlı olarak 80–250 µm düzeyindedir.

Bir doğrudan temaslı membran distilasyon (DCMD) sisteminin şeması Şekil 3.4'de görölmektedir.

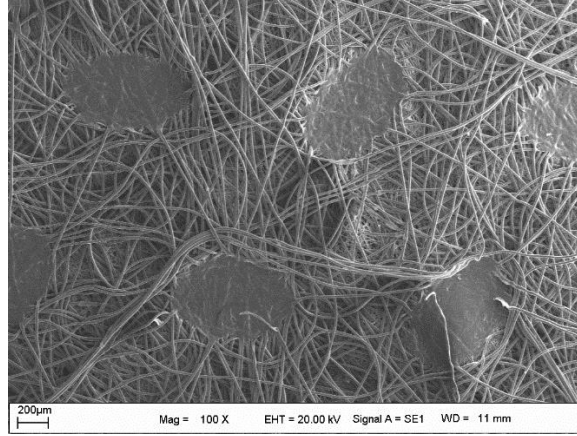


Şekil 3.4: Doğrudan Temaslı Membran Distilasyon (Direct Contact Membrane Distillation, DCMD) Sisteminin Şematik Gösterimi. (59)

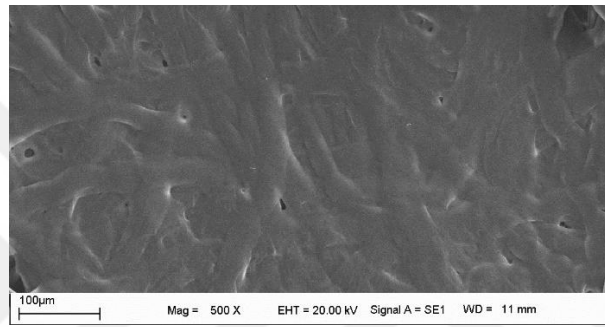
Deneysel çalışmalarda kullanılan DCMD sisteminin fotoğrafı Şekil 3.5’de görülmektedir.



Şekil 3.5 : Deneysel Çalışmalarda Kullanılan DCMD Sistemini.



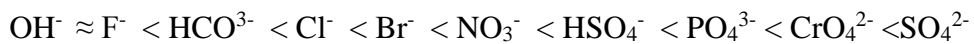
Şekil 3.6 : DCMD’de Kullanılan Polipropilen (PP) Membranın 100X SEM Görüntüsü.



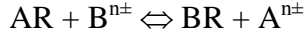
Şekil 3.7 : DCMD’de Kullanılan Polipropilen (PP) Membranın 500X SEM Görüntüsü.

3.2.1.3. İyon değiştirici reçine ile asit geri kazanımı

İyon değiştirici reçineler ayırma, saflaştırma ve dekontaminasyon işlemlerinde yaygın olarak kullanılan bir reçine veya polimerdir. Normalde organik bir polimer substrattan üretilmiş, genellikle 0,25–0,5 mm yarıçaplı mikro boncuklar şeklinde çözünmeyen bir matristir. İyon değiştirici reçine boncukları geniş bir yüzey alanı sağlamak için tipik olarak gözeneklidir. Reçine üzerinde zayıf olarak bağlanmış olan iyonlar veya iyonik gruplar, üzerlerinden geçen çözeltideki iyon veya iyon gruplarıyla yer değiştirirler. Bu nedenle işlem iyon değiştirici reçine olarak adlandırılır. Çok sayıda iyon değiştirici reçine vardır. Ticari reğinelerin çoğu polistiren sülfonattan üretilmektedir. Bir anyonik iyon değiştirici reçine için karşılık gelen iyon değişirme affinitesi şöyledir:



Bir reçinenin B iyonuna afinitesinin iyon A'ya göre daha fazla olduğunu varsayalım. Reçine A iyonu içeriyorsa ve iyon B, içinden geçen suda çözülrse, aşağıdaki değişim geręekleřir, reaksiyon sağa doğru ilerler (R, reçine):

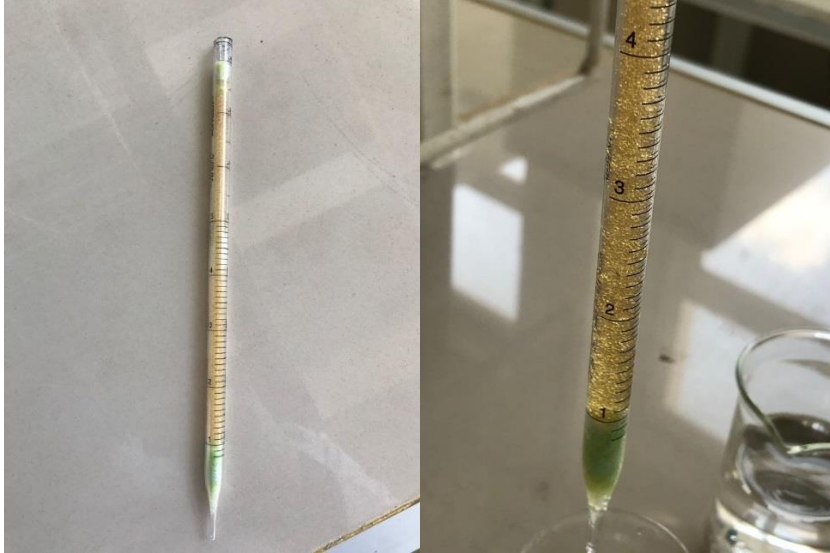


Reçinenin iyon değişim kapasitesi tükenmek üzereyken, çoğunlukla BR formunda olacaktır. Derişim-kitle eylem ilişkisi řu şekildedir:

$$\frac{[BR][A]}{[AR][B]} = Q$$

Q, denge oranıdır ve iyon çiftine ve reçine tipine özęü bir sabittir. Bu ifade, iyon A içeren konsantre bir çözelti tükenmiş yataktan geçirilirse, reçinenin yeniden kullanıma hazır AR formuna dönüşeceğini ve iyon B'nin su içinde ayrıştırılacağını belirtir. İyon değişim reçineleri için tüm büyük ölçekli uygulamalar, bu tür tükenme- rejenerasyon döngülerini içermektedir.

Tez çalışması kapsamında anyonik bir reçine olan -OH grubu yüksek Amberlit (AmberLite® HPR4800 OH, hydroxide form) reçine kullanıldı. Bu yöntemde anyon değiştirici Amberlit reçine ile doldurulmuş kolondan geçirilen atık degapaj çözeltisi içerisindeki Cl⁻ reçine tarafından tutulurken, çözelti içerisindeki Fe²⁺ ve Zn²⁺ sistemden tutunmadan geçer. Reçine yüzeyindeki -OH grubu H⁺ ile birleşip H₂O olarak kolondan ayrılırken, kolon daha sonra az miktarda saf su ile yıkanarak reçinede tutulmuş Cl⁻ ile -OH grubunun yer değiştirmesi sonucu HCl geri kazanılır.



şekil 3.8 : İyon Değiştirici Reçine ile Asit Geri Kazanımında Kullanılan Kolonun Fotoğrafı.

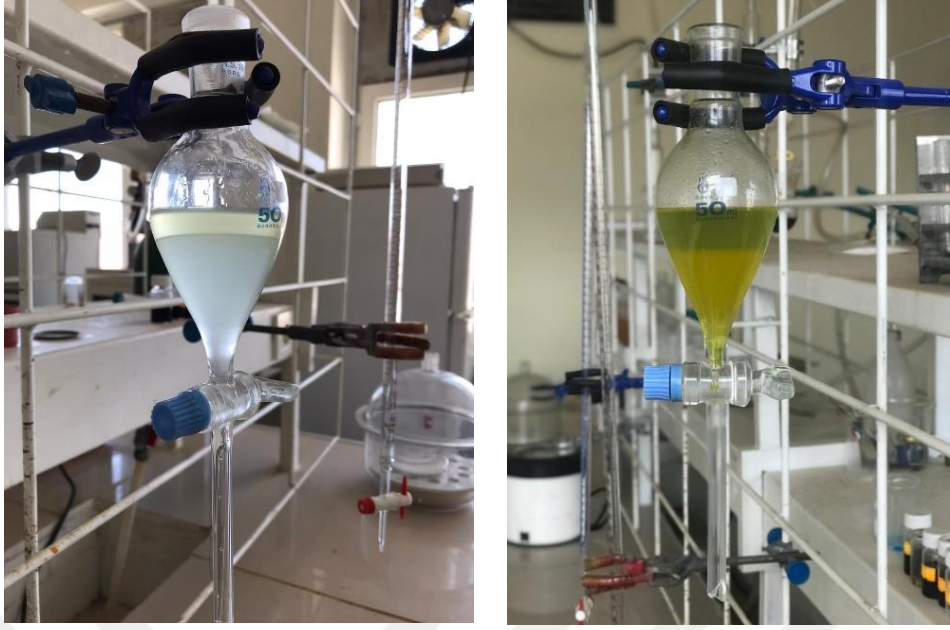
3.2.2. Solvent ekstraksiyon yöntemiyle Fe(II) ve Zn(II)'nun geri kazanım çalışmaları

Dekapaj çözeltisinin en önemli metal atık bileşenleri olan Fe(II) ve Zn(II) üçüncü grup katyonlar olduğundan karbonat, sülfür ya da hidroksit gibi çözünmeyen bileşikleri halinde

birbirinden ayrılması mümkün değildir. Çünkü bu üç grup anyonla bileşik oluşturan çinko ve demirin Kçç değerleri birbirlerine çok yakındır ve içerisinde Zn(II) bulunan bir çözeltiden Fe(II)'i ayırabilmek için çözeltinin önce bazik yapılması gerekmektedir. Bu tez çalışmasının amacı atık dekapaj çözeltisindeki asidi de geri kazanmak olduğundan katyonların sistematik analiz yöntemleri kullanılarak bir birinde ayrılması mümkün değildir. Bu nedenle içerisinde HCl ve Fe bulunan bir çözeltiden çinkoyu ayırabilmek için solvent ekstraksiyon yöntemi kullanıldı.

Solvent ekstraksiyonu veya sıvı-sıvı ekstraksiyonu veya çözücü ekstraksiyonu olarak adlandırılan yöntem, bileşikleri göreceli çözünürlükleri sayesinde, birbirlerine karışmayan iki farklı sıvıya ayırma yöntemidir. Ekstraksiyon solventinin özellikleri, ayrılması istenen maddelerin türü, solvent-solute oranı, ekstraksiyon sıcaklığı ve ekstraksiyon süresi ekstraksiyon verimliliğini etkileyen parametreleridir (60).

Bu amaçla tribütil fosfat (TBP) ve bis (2-etilhekzil) fosfat (HDEHP)'ın kerosendeki çözeltileri kullanılarak Zn(II) ve Fe(II) dekapaj çözeltisinden kademeli olarak ayrılmıştır. Zn^{2+} ve Fe^{2+} geri kazanımına tribütil fosfat (TBP) ve bis (2-etilhekzil) fosfat (HDEHP) miktarının ve asitliğin etkisi, TBP ve HDEHP'nin ayırma yetkinliğine Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının tek tek ve birlikte bulunmalarının etkisi parametreleri araştırıldı. Bu parametrelerin araştırılması için, standart çinko ve demir çözeltileri önce, gerçek çürük asitteki derişimlerine yakın derişimlerde fakat pH=6-7 aralığında hazırlandı; sonra, pH'ı çürük asitin pH'ına yakın (pH~0) 1 M HCl(aq) içerisinde hazırlandı. Çinko ve demirin TBT ve HDEHP ile geri kazanım çalışmalarında nötral ve asidik ortamdaki Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonları önce ayrı ayrı sonra birlikte bulunmaları koşullarında yapıldı. Böylece, Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarının TBT ve HDEHP tarafından tutulup tutulmadığı, Zn^{2+} ve Fe^{2+} 'e karşı seçiciliği ve pH'nın etkisi belirlendi.



Şekil 3.9 : Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Çinko ve Demir'in Ayrılması Görseli.

3.2.2.1. Tribütil fosfat (TBP) ve bis(2-etilhekzil) fosfat (HDEHP) çözeltilerinin hazırlanması

TBP ve HDEHP kerosen içerisinde %20, %40 ve %60 derişiminde olacak şekilde hazırlandı ve Fe ve Zn nötral ve asidik ortamda olmak üzere önce ayrı ayrı sonra da bir arada bulunduğu koşullarda Zn-Fe ayrılması ve kerosen içerisindeki TBP ve HDEHP'den Zn'un sulu faza alınarak geri kazanılması çalışmaları yapıldı.

3.2.3. Çürük asitteki HCl(aq) derişiminin bulunması

Çürük asit içerisindeki HCl(aq) derişimi asit-baz titrasyonu ile bulundu. Standart NaOH çözeltisi hazırlandı ve ayarlı HCl çözeltisi ile ayarlandı. Ayarlı HCl çözeltisi ise primer standart olan Na_2CO_3 ile ayarlandı.

3.2.3.1. Ayarlı standart çözeltilerin hazırlanması

NaOH çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması: 1000 ml 2 M stok çözelti için, 80 g NaOH ($\text{NaOH}:40 \text{ g/mol}$) 1000 ml'lik balon jodede saf su ile çözüldü ve hacmi 1000 ml'ye tamamlandı. Hazırlanan 2 M'lık NaOH çözeltisi 2 M ayarlı HCl ile ayarlandı ve plastik şişede saklandı.

HCl çözeltisinin hazırlanması ve ayarlanması: Standart HCl çözeltisi yoğunluğu 1,19 gr/ml, %37'lik derişik HCl'den hazırlandı. %37'lik derişik HCl'in derişimi;

$$M = \%X \times d \times 10 / M_A$$

$$= 37 \times 1,19 \times 10 / 36,5 = 12,06 \approx 12 \text{ M olduğundan}$$

2 M 250 ml çözelti için $M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$ 'den $V_2 = 41,66$ ml der. HCl'den alındı ve 250 ml'lik balon jodede saf su ile 250 ml'ye tamamlanarak çözelti hazırlandı ve primer standart olan Na_2CO_3 ile ayarlandı.

HCl'in ayarlanmasında primer standart olarak sodyum karbonat kullanılmadan önce kapaklı bir krozedede yarım saat kadar $260-270^\circ\text{C}$ 'a bir etüvde tutuldu. Sodyum karbonat ısıtma işleminden sonra desikatör içinde muhafaza edildi. Nemi giderilmiş bu sodyum karbonattan 1,0-2,0 g'lık numuneler tartılarak 250 mL lik erlenlere alındı ve 100 mL saf suda çözüldü. Bu çözeltilere birkaç damla metil kırmızısı indikatörü damlatılarak hazırlanan 2M HCl ile titre edildi. Çözelti renginin sarıdan kırmızıya ilk döndüğü anda çözelti ısıtılarak çözülmüş karbondioksit uzaklaştırıldı ve sarıya dönen renk tekrar ilk kırmızı olduğu ana kadar titre edildi. Deney 5 kez tekrarlanarak sonuçların ortalaması alındı. Titrasyonda, sodyum karbonatın hidroklorik asit ile verdiği tepkime stokiyometrisi, sodyum karbonatın mol kütlesi ve harcanan asit çözeltisi hacmi ile asit dikkate alınarak çözeltinin molar derişimi hesaplandı.

$$M_{\text{HCl}} = (\text{Tartılan } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 2 \times 1000) / V_{\text{HCl}(\text{mL})} / M_{\text{ANa}_2\text{CO}_3}$$

$$M_{\text{HCl}} = (1,2224 \text{ g } \text{Na}_2\text{CO}_3 \times 2 \times 1000) / 12,8 \text{ ml HCl} / 106 = 1,8019 \text{ M HCl}$$

Bu şekilde hazırlanan ayarlı HCl 1 ay bozulmadan saklanabilir.

3.2.4 AAS ile çinko ve demir derişiminin tayini

Tablo 3.2'de verilen derişimlerde Zn ve Fe standart çözeltileri hazırlandı ve kalibrasyon grafikleri çizildi. Çürük asitteki ve geri kazanım çalışmalarından elde edilen Zn ve Fe bulundu. Kalibrasyon derişimleri grafiğinin doğrusal olduğu bölgenin dışında kalan örnekler seyreltilerek analizlendi. Bütün analizler beşer defa tekrarlanarak ortalaması alındı ve standart sapmaları hesaplandı.

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Çürük Asitin Fiziksel Özellikleri ve Derişimi

Çürük asit önce mavi bant (10-15 µm) süzgeç kâğıdından süzülerek parçacık kirliliklerinden arındırıldı. Çözelti pH metre ile pH'sı belirlendi. Ardından AAS analizi ile Zn^{2+} , Fe^{2+} iyonlarının derişimi tayin edildi.

Çizelge 4.1 : Çürük Asidin Fiziksel Özellikleri ve Bileşimi

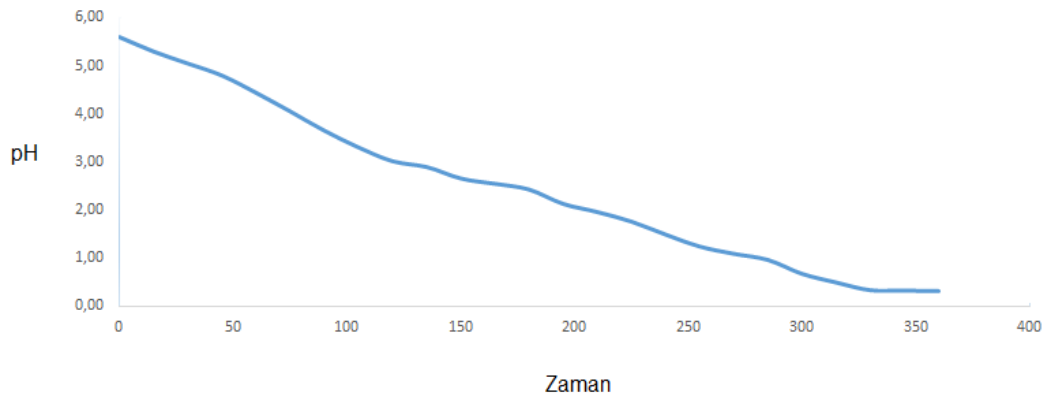
Özellik	Değer
Görünüm	Kirli Siyah
pH	0,59
%HCl	%12
Fe^{2+}	$\cong 207$ ppm
Zn^{2+}	$\cong 69$ ppm



Şekil 4.1 : Çürük Asidin Mavi Bant Süzgeç Kâğıdından Süzülmeden Önceki ve Süzildükten Sonraki Görünümleri.

4.2. Adi Destilasyon (Dikey ve Yatay) ile Asit Geri Kazanımı

Çürük asit çözeltisini damıtma ile ayırabilmemiz için önce azeotropunu bozmamız gerekmektedir. Bu amaçla çürük asit içerisine %10'u kadar CaCl_2 ilave edildi. (10gr). Çürük asidin geri kazanımı için kurulan düzenek de (Şekil.3.3) 100mL çürük asit çözeltisi destilasyon balonuna koyuldu. Ortamda oluşacak HCl gazını süpürmek için balon içerisine sürekli, dakikada yaklaşık 30-60 kabarcık olacak şekilde gaz gönderildi. Bunun için bir akvaryum pompasından yararlanıldı ve 6 saat destilasyona tabi tutuldu. Zamana karşı pH grafiği çizildi (Şekil 4.2) ve 6. saatin sonunda destilatın derişimini belirlemek amacıyla 3 farklı hacimde (5-8-10mL) alınan numuneye birkaç damla brom krezol yeşili indikatörü eşliğinde ayarlı NaOH (1.9032M) çözeltisi ile titre edildi. $M_1.V_1=M_2.V_2$ formülünden yararlanılarak derişimler belirlendi. Numunelerin derişimlerinin ortalaması alınarak geri kazanılmış olan HCl'in derişimi belirlenmiş oldu.



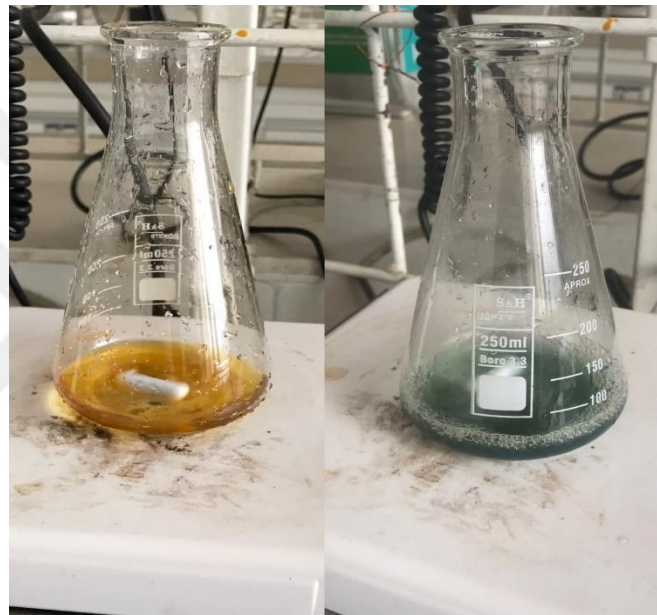
Şekil 4.2 : Çürük Asit Destilasyonunun pH-zaman Grafiği.

Çizelge 4.2 : Yatay Destilasyon ile Kazanılan Asitin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu

Alınan Örnek Miktarı	Harcanan NaOH	Derişimi
5 mL	11,1 mL	4,22 M
8 mL	18,2 mL	4,33 M
10 mL	22,4 mL	4,26 M
	M_{ort} :	4,27 M

Çizelge 4.3 : Dikey Destilasyon ile Kazanılan Asitin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu

Alınan Örnek Miktarı	Harcanan NaOH	Derişimi
5 mL	12,9 mL	4,92 M
8 mL	20,6 mL	4,90 M
10 mL	25,9 mL	4,94 M
	M_{ort} :	4,92 M



Şekil 4.3 : Ayarlı NaOH ile Kazanılan Asitin Brom-krezol Yeşili ile Titrasyonu Dönüm Noktası Görseli.

4.3. Membran destilasyon ile asit geri kazanımı

Asit geri kazanımı için ikinci yöntem olarak membran destilasyonu gerçekleştirildi. Şekil 3.5' de verilen deney düzeneği ile çürük asitin geri kazanımı sağlandı. Bu amaç için hidrofobik karakterde polipropilen membran kullanıldı. Yürütücü kuvvet olarak sıcaklık farkından yararlanıldı. Çürük asit ; 80°C'ye ısıtılarak peristatik pompa yardımı ile destilasyon düzeneğinden geçirildi. Böylece, buhar molekülleri (çürük asit buharı) membranın gözeneklerinden yüksek buhar basıncı tarafından düşük buhar basıncı tarafına (saf su bölgesi) transfer oldu. Zaman ilerledikçe membran destilasyonu düzeneğindeki saf su bölgesinin konsantrasyonu giderek artarken, çürük asit çözeltisinin konsantrasyonu

giderek azalmaktadır. Destilasyondan önceki ve sonraki konsantrasyonlar titrasyon yöntemiyle belirlendi.

Çizelge 4.4 : Membran Destilasyon Öncesi ve Sonrası Asit Derişimlerinin Bulunması

	Molarite	
	Çürük asit	Saf Su
Destilasyondan Önceki	3,90M	0
Destilasyondan Sonra	2,52M	5,25M

Çizelge 4.5 : Destilasyon Sonrası Saf Su Bölmesinin Ayarlı NaOH ile Titrasyonu

Alınan Örnek Miktarı	Harcanan NaOH	Derişimi
5 mL	12,74 mL	4,85 M
8 mL	22,9 mL	5,46 M
10 mL	28,5 mL	5,44 M
	M_{ort} :	5,25 M

4.4. İyon değiştirici reçine ile asit geri kazanımı

Asit geri kazanımı için üçüncü yöntem olarak da iyon değiştirici reçine kullanıldı. Şekil 3.8’de kurulan düzenekte; anyonik bir reçine olan -OH grubu yüksek Amberlit (AmberLite® HPR4800 OH, hydroxide form) reçine kullanılarak asit geri kazanımı çalışması yapıldı. Başlangıçta asit numunesi kolondan hızlı bir Şekilde ilerlerken daha sonra yavaş bir Şekilde devam ettiği gözlemlendi. Bunun sebebi reçine ; çürük asit çözeltilisi ile temas ettirildiği anda reğinedeki tüm merkezler boş ve giderim hızlı olmasıdır. Zamanla merkezler dolacağı için giderim hızı da düştü. Bir süre sonra giderim hızında bir değişiklik olmadı ve dengeye ulaşıldığı kabul edildi Bu geçen zamana reçinenin dengeye gelme süresi denir. Anyon değiştirici reçine ile doldurulmuş kolondan geçirilen çürük asit çözeltilisi içindeki Cl^- reçine tarafından tutulurken çözeltili içindeki Fe^{2+} ve Zn^{2+} kolondan tutunmadan geçmektedir. Reçine yüzeyindeki -OH grubu H^+ ile birleşerek H_2O olarak kolondan ayrıldıktan sonra; kolon az miktarda saf su ile yıkanarak HCl geri kazanımı sağlandı.

Çürük asidimizin kolon öncesi molaritesi 3,90M iken; kolondan geçirildikten sonra molaritesi 5,85M olarak titrasyon yöntemiyle hesaplandı . Böylece çürük asidin içerisinde diğer metallere arındırılmış HCl çözeltisi saf ve berrak halde elde edildi. Kolon sonrası geri kazanılan asidin derişimi Çizelge 4.6’da verilmiştir.

Çizelge 4.6 : İyon Değişirici Reçine ile Kazanılan Asidin NaOH ile Titrasyonu

Alınan Örnek Miktarı	Harcanan NaOH	Derişimi
5 mL	15,6 mL	5,95 M
8 mL	24,4 mL	5,81 M
10 mL	30,4 mL	5,79 M
	M_{ort} :	5,85 M

4.5. Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Fe(II) ve Zn(II)’nin Geri Kazanımı

Solvent ekstraksiyon yöntemi ile Fe(II) ve Zn(II)’nin geri kazanımı için; standart olarak hazırlanan 250ppm Fe(II), 250ppm Zn(II) ve 250ppm Fe(II)/Zn(II) çözeltileri hazırlandı. pH etkisi araştırılması amacıyla bu çözeltiler için çözücü olarak saf su ve çürük asidin molaritesine yakın HCl çözeltisi kullanıldı. Geri kazanıma TBP ve HDEHP miktarının etkisini araştırmak amacıyla farklı konsantrasyonlarda kerosen içerisinde çözeltileri hazırlanarak 1:1 oranında ekstraksiyona tabi tutuldu. Hazırlanan karışımlardan 10mL örnekler alınarak, 10mL %20,%40,%60’lık TBP çözeltileri ile yarım saat mekanik olarak karıştırıldı. 2 ayrı faz oluşturan örnekler ayırma hunisi ile birbirinden ayrıldı. Altta kalan sulu fazda Fe(II) tayini AAS ile yapıldı. Üstte kalan organik faz 3 defa saf su ile ekstraksiyon yapılarak çinko’nun organik fazdan sulu faza geçişi sağlandı ve örnekler alınarak AAS ile analizi yapıldı.

Çizelge 4.7: Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Değişen TBP Konsantrasyonunun, Asitli ve Sulu Çözelti'de Çözünen Fe²⁺ ve Zn²⁺ Ayırımına Etkisi

		Ekstraksiyon öncesi Ölçüm		Ekstraksiyon ile Ayrılan		% kazanç	
		<i>Fe</i> (ppm)	<i>Zn</i> (ppm)	<i>Fe</i> (ppm)	<i>Zn</i> (ppm)	<u><i>Fe</i></u>	<u><i>Zn</i></u>
%20 TBP+ kerosen	250 ppm Fe+Zn suda	147,70	101,80	141,20	3,50	77,60%	3,44%
	250 ppm Fe+Zn asitte	202,51	101,80	195,60	22,10	96,59%	21,71%
%40 TBP+ kerosen	250 ppm Fe+Zn suda	147,70	101,80	142,30	1,10	85,39%	1,08%
	250 ppm Fe+Zn asitte	202,51	101,80	197,20	47,70	97,38%	46,86%
%60 TBP+ kerosen	250 ppm Fe+Zn suda	147,70	101,80	144,60	8,30	95,22%	8,15%
	250 ppm Fe+Zn asitte	202,51	101,80	200,40	74,40	98,96%	73,08%

Kerosen içerisinde seyreltilen TBP; farklı konsantrasyonlarda da olsa Fe²⁺'yi direk sulu faz'a yada organik faz'ın 1. Ekstraksiyon ile sulu faz'a %95 'in üzerinden verim elde edilebilerek alındığı gözlemlenmiştir. Artan TBP konsantrasyonun Fe²⁺ üzerinde etkisi bariz bir etkisi olmadığı gibi çözelti pH 'sı düşükte olsa yüksek olsa Fe²⁺ ekstraksiyonunu gayet iyi şekilde gerçekleştirdiği gözlemlenmiştir.

Fakat Fe²⁺ için olan durum Zn²⁺ için aynı olmadığı yapılan ölçümler ile ortaya çıkmıştır. Çinko'nun (asidik bölgede) düşük pH'larda daha yüksek verimle ayrılabilirdiğini ve artan TBP konsantrasyonuna bağlı olarak ekstrakte edilen Zn miktarında arttığı da yapılan ölçümlerle gözlemlenmiştir.

Bu sonuçların çinko'nun geri kazanımında düşük pH'larda daha iyi sonuç verdiğini göstermiştir.

En yüksek çinko kazanımı %60'lık TBP ile gerçekleştiğinden diğer bir ekstraksiyon kimyasalımız HDEHP 'nin aynı konsantrasyonda Fe ve Zn üzerine etkisine bu sefer çürük asit numunesinde baktık. Yapılan analiz sonuçlarında HDEHP'nin TBP'den çok daha iyi çinkoyu ekstrakte ettiğini hem ayırma hunisinde organik fazın 3x 10 mL saf su ile seyreltilerek jelleşmiş şekilde akmasından hemde AAS ölçümlerinden aldığımız veriler ile doğruladık.

Çizelge 4.8 : %60 TBP ve HDEHP'nin Çürük Asit üzerinde 3 defa Ekstraksiyon Yapılması ile Elde Edilen AAS Sonuçları

		Ekstraksiyon öncesi Ölçüm		Ekstraksiyon ile Ayrılan		% kazanç	
		<i>Fe</i> (<i>ppm</i>)	<i>Zn</i> (<i>ppm</i>)	<i>Fe</i> (<i>ppm</i>)	<i>Zn</i> (<i>ppm</i>)	<u><i>Fe</i></u>	<u><i>Zn</i></u>
<i>Çürük Asit Çözeltilisi</i>	%60 TBP+ kerosen	612,90	69,48	610,10	54,07	99,54%	77,82%
	%60 HDEHP+ kerosen	612,90	67,66	611,20	67,20	99,72%	99,32%

Deney esnasında organik fazlarda yapılan 3x saf su ekstraksiyonu ile çinkonun sulu faza geçmesini denerken gözlemlediğimiz başka bir nokta da; TBP 3x ≥ ekstakte edildiğinde çinko sulu faza geçerken, aynı durum HDEHP'de daha erken seviyede ulaşmasıydı. Neredeyse birince ekstraksiyonda Çinko organik fazdan ayrılarak sulu faza geçtiği hatta ayırma hunisinden jelleşerek aktığını gördük. Bu durum düşük konstrasyonlarda HDEHP'nin TBP'den daha iyi çinko özütleyicisi olduğunu ispatlamıştır. Çinko ekstraksiyonunda daha düşük HDEHP ile daha iyi sonuçlar alındığı yapılan literatür çalışmalarında da görüldü.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu tez çalışması kapsamında atık dekapaj çözeltilerindeki hem asitin hemde demir ile çinko iyonları içeren klorürlü çözeltiden metal geri kazanımı ve proses parametreleri incelenmiştir.

Asit geri kazanımında adi distilasyon, membran distilasyonu ve iyon değiştirici reçineler ile gerçekleştirilmiş olup, metal kazanımları solvent ekstraksiyon yöntemi ile gerçekleştirilmiştir.

Bu tez çalışması sonucunda atık dekapaj çözeltilerindeki asit derişimi 3.90M iken ; geri kazanımı yöntemlerinden yatay distilasyonda derişimi 4,27M , dikey distilasyonda 4,92M , membran distilasyonu ile 5,2M, iyon değiştirici reçine ile 5,85M temiz, safsızlıklarından arındırılmış HCl çözeltisi elde edilmiştir. Elde edilen bu HCl çözeltilerinde Zn(II) ve Fe(II) taraması AAS ile yapılmış olup geri kazanılmış olan asit içerisinden rastlanamamıştır. Bu sonuçlardan asit geri kazanımı için en etkili yöntemin iyon değiştirici reçine olduğu belirlenmiştir.

Metal geri kazanımında HDEHP ve TBP kullanılan solvent ekstraksiyon deneylerinde Zn(II) ve Fe(II) 'yi ayırmak mümkündür.

Hem HDEHP, hem de TBP çinko (II) 'nin çok etkili bir özütleyicisidir. Sulu /Organik faz birebir karıştırıldığında Hidroklorik asit içeren çözeltilerde % 90 üzerinde verim elde edilebildiği gözlemlenmiştir.

Zn²⁺ ve Fe²⁺ iyonlarını içeren çözeltilerin farklı çözücülerde çözünmesi ile oluşan pH farklarında nasıl davrandığı ve geri kazanılması gibi parametreler araştırıldı.

Farklı konsantrasyonda TBP çalışmalarında (%20,%40 ve %60 TBP+kerosen) demirin %90'nın üzerinden alındığını; çinko'nun yalnızca asidik bölge pH'larında etkili şekilde alındığı hatta artan TBP konsantrasyon etkisiyle daha fazla çinko ayırdığı gözlemlenmiştir.

En yüksek çinko ayırımı %60 TBP'de gerçekleştirdiğinden benzer konsantrasyonda HDEHP'nin etkisi çürük asit üzerinde araştırıldı. Yapılan deneysel çalışmalar sonucunda %60'luk TBP ile Fe(II) için %99.54 ,Zn(II) için %77.82 kazanç sağlanırken ;%60 lık HDEHP'nin Fe(II) için % 99.72 , Zn(II) için %99.32 kazanç sağlanmıştır. Bu sonuçlardan HDEHP'nin TBP'ye göre Fe(II) ve Zn(II) kazanımı için daha etkili olduğu görülmektedir.

6. KAYNAKLAR

1. **Sıcak Daldırma Galvaniz Kaplama.** Erişim : 14 Aralık 2020
http://www.kanalsan.com.tr/Kanalsan_sicakdaldirma.pdf
2. **Galvaniz kaplama.** Erişim: 14 Aralık 2020 <http://www.bazgalvaniz.com/2014-02-17-15-52-34/galvaniz-kaplama-nedir.html>
3. **European Commission.** (2006). IPPC Reference Document on Best Available Techniques for the Surface Treatment of Metals and Plastics. Erişim Tarihi: 19.12.2020
URL: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/stm_bref_0806.pdf
4. **Shibli, S. M. A., Meena, B. N., Remya, R.** (2015). A review on recent approaches in the field of hot dip zinc galvanizing process. *Surface & Coatings Technology*, 262, 210-215.
5. **Agrawal A., Kumari S., Ray, B.C., Sahu, K.K.** (2007) “Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route”. *Hydrometallurgy* 88 58–66
6. **Galvaniz** Erişim: 14 Aralık 2020, <http://www.teknikport.com/2012/04/galvaniz/>
7. **Mitaş Galvaniz** Erişim: 14 Aralık 2020
<http://www.mitasgalvanising.com/tr/galvaniz-prosesi>
8. **American Galvanizers Association.** (2010). Hot-Dip Galvanizing for Corrosion Protection of Steel Products.
9. **Galvanizers Association. The Galvanizing Process.** Erişim Tarihi: 14.12.2020.
URL: <http://www.galvanizing.org.uk/learn-more/the-process/>
10. **Regel-Rosocka, M.,** (2009). A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials*.
11. **Rögener, F., et al.,** (2011). Metal Recovery from Spent Stainless Steel Pickling Solutions. *Resources, Conservation and Recycling*
12. **Kladnig, W. F.,** (2008). New Development of Acid Regeneration in Steel Pickling Plants. *Journal of Iron and Steel Research*.
13. **Agrawal A., Sahu K.K.** (2009). An overview of therecovery of acid from spent acidic solutions from steel and electroplating industries. *Journal of HazardousMaterials*. 171, 61-75.
14. **Konishi, Y., Nomura, T. ve Mizoe, K.,** (2004). A New Synthesis Route FromSpent Sulfuric Acid Pickling Solution. *Hydrometallurgy*.
15. **Regel-Rosocka, M.** (2010) “A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing”. *Journal of HazardousMaterials*. 177 57–69

16. **Orhan, G.**, (2001). Galvanoteknik Endüstrisi Atık Çözeltilerinin Yüksek Konveksiyonlu Elektroliz Hücrelerinde Demetalizasyonu. Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul Teknik Üniversitesi. Doktora Tezi.
17. **Luo, J., et al.**, (2010). Diffusion Dialysis-Concept, Principle and Applications. Journal of Membrane Science.
18. **Zeng, L.**, (2010). The Prospective Application of Membrane Distillation in the Metallurgical Industry. Membrane Technology. s. 6-10.
19. **Cheremisinof, N. P.**, (1993). Water Treatment and Waste Recovery.
20. **Hock, S. J.**, (2009). Precipitation of Hematite and Recovery of Hydrochloric Acid from Aqueous Iron(II, III) Chloride Solutions by Hydrothermal Processing. Department of Mining and Materials Engineering, McGill University. Montreal, Canada. Yüksek Lisans Tezi.
21. **Khiari, B., et al.**, (2004). Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station.
22. **Kılıç, Y. ve Timur, S.**, (2012). Çürük Asit Değerlendirme ve Rejenerasyon Yöntemleri - II. Galvaniz Dünyası - Genel Galvanizciler Derneği. Sayı 2.
23. **Lena, D.**, (2010). Treatment of Spent Pickling Acid from Stainless Steel Production. Industrial Ecology, Royal Institute of Technology. Stockholm. Master Tezi.
24. **Nemerow, N.**, (2007). Chapter 3 - Neutralization. Industrial Waste Treatment: Contemporary Practice and Vision for the Future. s.l. : Elsevier Inc., s. 35-44.
25. **Gupta, C.K.**, (2005). Extractive Metallurgy of Rare earths.
26. **Marinsky, J. A. ve Marcus, Y.**, (1995). Ion Exchange and Solvent Extraction. ISBN: 0-8247-9382-X.
27. **Forsberg, K. M. ve Rasmuson, A. C.**, (2010). Crystallization of Metal Fluoride Hydrates from Mixed Hydrofluoric and Nitric Acid Solutions, Part I, Iron (III) and Chromium (III). Journal of Crystal Growth.
28. **Sartor, M., et al.**, (2009). Removal of Iron Fluorides From Spent Mixed Acid Pickling Solutions by Cooling Precipitation at Extreme Temperatures. Chemical Engineering Journal.
29. **Aguliar, M. ve Cortina, J. L.**, (2008). Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in New Materials. ISBN: 978-0-8247-4015-3.

30. **Şahin, İ.**, (2008). Amonyaklı Çözeltilerden Kobaltın Sıvı Membran Prosesiyle Selektif Olarak Ayrılması Ve Zenginleştirilmesi. Sakarya Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
31. **Yıldız, Y.**, (2008). Sulu Çözeltilerden Kobalt Ve Nikelin Sıvı Membranlarla Ayrılması. Sakarya Üniversitesi. Yüksek Lisans Tezi.
32. **C. Frias, C. Negro, A. Formoso, A. De Jong, M. Pars, J. Kemppanien, F. Mancia**, (1997–2000). Novel process to recover by-products from the pickling baths of stainless steel, Project Funded by the European Community under the Industrial & Material Technologies Programme (Brite-Euram III), Project BE-3501, Contract BRPR-CT 97-0407,
33. **Rosocka, M., R.** (2010) A review on methods of regeneration of spent pickling solutions from steel processing. *Journal of Hazardous Materials* 177, 57–69.
34. **W.K. Munns** (1986), Iron removal from pickle liquors using absorption resin technology, in: J.E. Dutrizac (Ed.), *Iron Control in Hydrometallurgy*, Ellis Howard Ltd., Toronto, , pp. 537–548.
35. **A. Agrawal, S. Kumari, B.C. Ray, K.K. Sahu**, (2007). Extraction of acid and iron values from sulphate waste pickle liquor of a steel industry by solvent extraction route, *Hydrometallurgy* 88 58–66
36. **H. Samaniego, M.F. San Roman, I. Ortiz**, (2007). Kinetics of zinc recovery from spent pickling effluents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46. 907–912F
37. **U. Kerney**, (1994) Treatment of spent pickling acids from hot dip galvanizing, *Res. Conserv. Recycl.* 10, 145–151
38. **C. Negro, M.A. Blanco, F. Lopez-Mateos, A.M.C.P. DeJong, G. LaCalle, J. Van Erkel, D. Schmal**, (2001). Free acids and chemicals recovery from stainless steel pickling baths, *Sep. Sci. Technol.* 36, 1543–1556.
39. **I. Miesiac**, (2003). Utilization methods of spent hydrochloric acid from hot dip zinc galvanizing, *Pol. J. Chem. Technol.* 4, 34–36.
40. **M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W. Morawski**, (2000). Mass transfer of HCl and H₂O across the hydrophobic membrane during membrane distillation, *J. Membr. Sci.* 166, 149-157.
41. **M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W. Morawski**, (1998). The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation, *Sep. Purif. Technol.* 14, 183-188.

42. **M. Tomaszewska**, (2000). Membrane distillation examples of applications in technology and environmental protection, *Pol. J. Environ. Stud.* 9, 27-36.
43. **E. Curcio, E. Drioli**, (2005). Membrane distillation and related operations - a review, *Sep. Purif. Rev.* 34, 35–86.
44. **X. Tongwen**, (2002). Electrodialysis processes with bipolar membranes (EDBM) in environmental protection - a review, *Res. Conserv. Recycl.* 37, 1-22.
45. **S. Koter, A. Warszawski**, (2000). Electromembrane processes in environment protection, *Pol. J. Environ. Stud.* 9, 45-56.
46. **G. Csicsovszki, T. Kekesi, T.I. Török**, (2005). Selective recovery of Zn and Fe from spent pickling solutions by the combination of anion exchange and membrane electrowinning techniques, *Hydrometallurgy* 77, 19-28.
47. **U. Kerney**, (1995). Mobile Solvent Extraction: The Removal of Zn from Waste Acids, *International Minerals and Metals Technology.* 129-133.
48. **MRegel, A.M. Sastre, J. Szymanowski**. (2001). Recovery of zinc(II) from HCl spent pickling solutions by solvent extraction, *Environ. Sci. Technol.* 35, 630-635.
49. **M. Tomaszewska *, M. Gryta, A.W. Morawski** (2001). "Recovery of hydrochloric acid from metal pickling solutions by membrane distillation"
50. **M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W.Morawski**, (1995) "Study on the concentration of acids by membrane distillation, *J. Membr. Sci.*" 102 113-122.
51. **M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W.Morawski**, (2000) "Mass transfer of HCl and H₂O across the hydrophobic membrane during membrane distillation," *J. Membr. Sci.* 166 149-157.
52. **M. Tomaszewska, M. Gryta, A.W. Morawski**, (1998) "The influence of salt in solutions on hydrochloric acid recovery by membrane distillation," *Sep. Purif. Technol.* 14 183–188.
53. **M. Tomaszewska**, (2000) "Membrane distillation – examples of applications in technology and environmental protection", *Pol. J. Environ. Stud.* 9 27–36.
54. **A. Burgoyne, M.M. Vahdati**, (2000) "Direct contact membrane distillation", *Sep. Sci. Technol.* 35 1257–1284.
55. **Anna G.& M. Regel-Rosocka** (2007). "Extraction of zinc(II), iron(II) and iron(III) from chloride media with dibutylbutylphosphonate" *Hydrometallurgy* 86,72–79
56. **Lescisin, M. Jianu, O. A. Rosen M. A.** (2017). Azeotropic Distillation of Hydrochloric Acid in the Copper-Chlorine Cycle for Hydrogen Production. *The 5th IEEE*

International Conference on Smart Energy Grid Engineering. 978-1-5386-1776-2/17/\$31.00 ©2017 IEEE.

57. **Özdemir, T.** (1999). Studies on Feasibility Of Hydrochloric Acid Recycle and Iron-II- Chloride Recovery in Pickling Operation in Steel Cord Industry. Master Thesis. The Middle East Technical University, The Department of Chemical Engineering.

58. **Drioli, E., Wu, Y., Calabro, V.** (1987) “Membrane Distillation in the treatment of aqueous solutions”, J.Membrane Sci., 33,277

59. **Dizge, N., Shaulsky, E., Karanikola, V.** (2019). Electrospun cellulose nanofibers for superhydrophobic and oleophobic membranes. Journal of Membrane Science 590, 117271, 1-9.

60. **Zhang, Q.W., Lin, L.,Ye, W.** (2018) Techniques for extraction and isolation of natural products: a comprehensive review. Chin Med. 13:20, 1-26

ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Gökay YAĞAR

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2009, Atatürk Üniversitesi, Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği
- **Yüksek Lisans** : 2021, İnönü Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Analitik Kimya

MESLEKİ DENEYİM:

- 2014-..... Tekno Bağlantı Elemanları San.Tic. A.Ş. (Çetin Cıvata Şirketler grubu)