

39707

KİMYASAL İNDİRGEME İLE

AĞIR METAL ARITIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çevre Müh. Şenay ÇEVİKER

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 31 Ocak 1994

Tezin Savunulduğu Tarih : 11 Şubat 1994

Tez Danışmanı

: Prof.Dr.Olcay TÜNAY

Diğer Jüri Üyeleri

: Dr.İzzet ÖZTÜRK

Dr.Hasan Ali SAN

**T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ**

ŞUBAT, 1994

ÖNSÖZ

Çalışmamın her aşamasında değerli görüş ve düşünceleri ile yol gösteren ve yardımlarını esirgemeyen hocam Sayın Prof.Dr.Olcay TÜNAY'a teşekkürü bir borç bilirim.

Deneylerin yürütülmesi sırasında değerli yardımlarını gördüğüm Sayın Cengiz Baske'ye, Sayın Kadir Alp'e, Sayın Işık Kapdaşlı'ya ve tüm laboratuvar personeline, tezimin yazımını üstlenen Sûrat Daktilo çalışanlarına teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca sevgilerini üzerimden hiç eksik etmeyen, öğrenimim boyunca beni destekleyen, yüreklendiren ve bugünlere getiren biricik anneanneme ve anneyime teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ŞEKİL LİSTESİ	v
TABLO LİSTESİ	vi
ÖZET	ix
SUMMARY	x
BÖLÜM 1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı	2
BÖLÜM 2. METAL ARITIMINDA UYGULANAN VE YENİ GELİŞTİRİLEN YÖNTEMLER	4
2.1. Metal Son İşlemleri Endüstrisi Altkategorileri, Atıksu Kaynak ve Karakterleri	4
2.2. Altkategoriler Bazında Uygulanan Ağır Metal Arıtma Yöntemleri	7
2.3. Ağır Metal Arıtımında Geliştirilen Yeni Yöntemler	10
BÖLÜM 3. SEMENTASYON PROSESİ İLE METAL ARITIMI	11
3.1. Temel Kavramlar ve Prosesin Tanımı	11
3.1.1. Teori	11
3.1.2. Sementasyon	12
3.2. Sementasyon Uygulamaları	13
3.2.1. Sementasyon İle Bakır Giderimi	13
3.2.2. Sementasyonla Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e İndirgenmesi	18
3.2.3. Sementasyonla Kompleks Nikel Giderilmesi	19
3.2.4. Sementasyon Prosesinin Değerlendirilmesi	20
BÖLÜM 4. KİMYASAL ÇÖKTÜRME	21
4.1. Kimyasal Çöktürmenin Tanımı ve Konvansiyonel Sistemlerin Değerlendirilmesi	21
4.1.1. Hidroksit Çöktürmesi	22
4.1.2. Karbonat Çöktürmesi	23
4.1.3. Sülfür Çöktürmesi	24
4.2. Kimyasal Çöktürmede Yeni Geliştirilen Yöntemler	24
4.2.1. Sülfeks Prosesinin Geliştirilmesinde Amaç ve Kompleks Bağlı Metallerin Gideriminde Uygulanması	24
4.2.2. Karbamat Çöktürmesi	27
4.2.3. Oksalat Çöktürmesi	28

	Sayfa
BÖLÜM 5. İNDİRGEME YÖNTEMİ İLE METALLERİN ARITILMASI	30
5.1. İndirgemenin Teorisi	30
5.2. Bakırın Elektrolizle İndirgenmesi	30
5.3. Altı Değerlikli Kromun İndirgenmesi	31
5.3.1. Demir Sülfat ile İndirgeme	32
5.3.2. Demir Sülfür ile İndirgeme	32
5.3.3. Elementel Demir (demir talaşı) ile İndirgeme	33
5.3.4. Elektrokimyasal İndirgeme	33
5.4. Sodyum Borhidrür ile İndirgeme	33
5.4.1. Sodyum Borhidrür ile Bakırın İndirgenmesi	36
5.4.2. Sodyum Borhidrür ile Kobaltın İndirgenmesi	38
5.4.3. Sodyum Borhidrür ile Nikelin İndirgenmesi	39
5.5. Sodyum Borhidrür ile İndirgeme Yönteminin Değerlendirilmesi	44
BÖLÜM 6. İNDİRGEME ÇALIŞMALARI İÇİN TEORİK İNCELEME	46
6.1. Sistem Koşulları	46
6.1.1. Metal Seçimi	46
6.1.2. pH Seçimi	47
6.1.3. Sodyum Borhidrür Dozajı Tayini	47
6.1.4. Kompleks Yapıcı Madde Seçimi	48
6.2. Kompleks Bulunması Halinde Bileşim Hesapları	49
6.2.1. Hidroksokompleks Türler	49
6.2.2. Seçilen Kompleks Yapıcı Maddelerin Stabilité Sabitleri	50
6.2.3. Teorik Çözümler	51
BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMA	57
7.1. Yaklaşım ve Deneysel Çalışma Planı	57
7.2. Deneylerde Kullanılan Materyal ve Metot	58
7.3. Deney Sonuçları	59
7.3.1. Ortamda Kompleks Yapıcı Bulunmaması Koşulu	59
7.3.2. Kompleks Yapıcı/Toplam Nikel Molar Oranlarının 1 ve 3 Olması Koşulları	59
7.3.3. $10^{-2.76}$ M-EDTA ve $10^{-2.76}$ M. Asetik Asit Bulunması Koşulları	59
7.3.4. Çöktürmeden Sonra Süzüntü Suyunda Asetik Asit Tayini	59
7.3.5. Seçilmiş Ligand Konsantrasyonlarında; Metal Yokken SBÇ İlavesi ile KOİ Değişimi	61
7.3.6. Seçilmiş Ligand Konsantrasyonlarında, Kompleks Olarak Bağlı Nikelin Giderilmesi	61
7.3.7. Katı Faz Analizler ve Kütle Dengelerinin Kurulması	61
BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ	77
KAYNAKLAR	81
ÖZGEÇMİŞ	83

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 4-1. Metallerin pH'ya Bağlı Çözünürlükleri	23
Şekil 4-2. Metal Hidroksit ve Sülfürlerinin çözünürlükleri	23
Şekil 4-3. Karbamat Çöktürmesi - Pilot Tesis Akım Şeması	27
Şekil 5-1. FeSO_4 ile Arıtma Sistemi	35
Şekil 5-2. NaBH_4 ile Arıtma Sistemi	35



TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Tablo 2-1. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Uygulanan İşlemlere Göre Altkategoriler	5
Tablo 2-2. Metal Son İşlemleri Altkategorileri Atıksularında Metal Konsantrasyonları	6
Tablo 2-3. Atıksuların Temel Karakteri ve Uygulanan Arıtmanın Esas Fonksiyonu	7
Tablo 2-4. Arıtma Teknolojilerinin Uygulamaları	8
Tablo 2-5. Arıtma Teknolojilerinin Atıksu Tiplerine Uygulanabilirliği	9
Tablo 3-1. Metallerin Aktivite Sırası	12
Tablo 3-2. Endüstriyel Atıksu Kaynakları ve Bakır Seviyeleri	13
Tablo 3-3. Bakır Arıtımında Uygulanan Konvansiyonel Arıtma Prosesleri	13
Tablo 3-4. Granül Demirin Karakteristiği	14
Tablo 3-5. Demirin Sudaki Yan Reaksiyonları	15
Tablo 3-6. Oksijenin ve Demir Yüzey Alanının Çözünme Hızı Üzerinde Etkisi	16
Tablo 3-7. Değişik Giriş Bakır Konsantrasyonlarında Reaksiyon Hız Sabitleri	16
Tablo 3-8. Demir Konsantrasyonu ve Yüzey Alanının Sementasyona Etkisi	17
Tablo 3-9. Amonyaklanmış EDTA-Cu Kompleks Giderimi	17
Tablo 4-1. Bazı Metal Sülfürlerinin Çözünürlükleri	25
Tablo 4-2. Rochelle Tuzu ve EDTA ile Kompleks Olarak Bağlı Metallerin Hidroksit Çöktürmesi ve Sülfeks Prosesi ile Arıtım Sonuçları	26
Tablo 4-3. Bazı Metaller İçin Gerekli Tiyo-karbamat Dozajları	28

	Sayfa
Tablo 4-4. Elektriksiz Kaplama Çözeltilerinden Oksalat Çöktürmesi ile Metal Giderilmesi	29
Tablo 5-1. Sodyum Borhidrür ile İndirgemedede Çeşitli Metaller İçin Ağırlık Oranları	34
Tablo 5-2. Borhidrürle Bakır İndirgeme Çalışmalarının Sonuçları	38
Tablo 5-3. Borhidrürle Kobalt İndirgeme Çalışmalarının Sonuçları	39
Tablo 5-4. Sodyum Hipofosfit İndirgeyicili Elektriksiz Nikel Kaplama Banyolarının Bileşimi	40
Tablo 5-5. Nikel Gideriminde Organik Asitlerin Etkisi (Molar organik asit /molar toplam nikel=1)	41
Tablo 5-6. Nikel Gideriminde Organik Asitlerin Etkisi (Molar organik asit/molar toplam nikel=3)	42
Tablo 5-7. Hipofosfit İndirgeyicili Elektriksiz Nikel Kaplama Banyoları Atıksularının Arıtımı Sonuçları	43
Tablo 6-1. Nikelin Hidroksokompleks Türleri ve Stabilitate Sabitleri	50
Tablo 6-2. EDTA, NTA ve Asetik Asitin Nikel ile Yaptığı Kompleksler	50
Tablo 6-3. Kompleks Yapıcı Maddelerin Dissosiasyon Reaksiyonları ve Sabitleri	51
Tablo 6-4. Nikelin Kompleks Yapıcılarla Değişik Bağlanma Oranlarında, Ortamdaki Türlerin Konsantrasyonları	56
Tablo 7-1. Ortamda Kompleks Yapıcı Bulunmaması Durumu	63
Tablo 7-2. Kompleks Yapıcı/Topl.Ni=1 ve 3 Molar Oranlarında Uygulanan Hidroksit Çöktürmesi ve SBÇ İlavesi Sonuçları	64
Tablo 7-3. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M. EDTA için SBÇ İlavesi Koşullarında pH Ayarlanması Sonuçları	65
Tablo 7-4. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M. EDTA için SBÇ İlaveli ve SBÇ İlavesiz Koşullarda Değişik Bekletme Süreleri Sonuçları	65
Tablo 7-5. 0.1M.Ni, $10^{-2.76}$ M. veya 0.1M. Ni, 0.2M. Asetik Asit İçin SBÇ İlaveli ve SBÇ İlavesiz Koşullarda Gerçekleştirilen Deney Sonuçları	66
Tablo 7-6. Uçucu Asit Yöntemi ile Asetik Asit Tayini	67

	Sayfa
Tablo 7-7. EDTA, NTA ve Asetik Asit İçin SBÇ İlavesi Halinde KOI Ölçümleri	68
Tablo 7-8. 0.1 M. Nikelin Kompleks Olarak Belli Oranlarda Bağlı Olması ve SBÇ İlave Edilmemesi Koşullarında Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları	68
Tablo 7-9. 0.1M Ni, $10^{-2.76}$ M . EDTA İçin SBÇ İlave Edilmesi Halinde, pH'nınNaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile Ayarlanması Koşullarında, 2.5 saatlik Çökeltme Süresi Sonuçları*	69
Tablo 7-10. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M.EDTA İçin SBÇ İlavesiyle 1 ve 24 Saatlik Çökeltme Süresi Sonuçları	70
Tablo 7-11. 0.1 M.Ni için, Kompleks Yapıcı ve SBÇ İlavesi Olmaması Koşullarında 2.5 Saatlik ve 4 günlük Çökeltme Süresi Sonuçları	71
Tablo 7-12. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M.EDTA İçin, SBÇ İlavesi Koşulunda Çökelme Beklenmeden Süzülen Çalışma Sonuçları	72
Tablo 7-13. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M.Asetik Asit İçin SBÇ İlavesi Koşulunda, Çökelme Beklenmeden Süzülen Çalışma Sonuçları	73
Tablo 7-14. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M.EDTA İçin SBÇ İlavesi Koşulunda, 2.5 saat Sonra Sıvı Fazın, 24 saat Sonra Çökeleğin Yıkanması Sonuçları	74
Tablo 7-15. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M. Asetik Asit İçin, SBÇ İlavesi Koşulunda 2.5 saat Sonra Sıvı Fazın Süzülmesi, 24 saat Sonra Çökeleğin Yıkanması Sonuçları	75
Tablo 7-16. 0.1M.Ni, 0.2M. Asetik Asit İçin, SBÇ İlavesi Koşulundha, 2.5 saat Sonra Üst Fazın Süzülmesi, 24 saat Sonra Çökeleğin Yıkanması Sonuçları	76

ÖZET

Bu çalışmada, metal içeren atıksuların konvansiyonel olmayan, yeni geliştirilmiş yöntemlerle arıtılması konusunda bir literatür araştırması ve değerlendirmesini takiben; sodyum borhidrür ile indirgeme yönteminin serbest ve kompleks olarak bağlı metal gideriminde uygulanması konusu incelenmiştir.

Birinci bölümde, yapılan çalışmanın önemi vurgulanarak amaç ve kapsamı açıklanmıştır.

İkinci bölümde, metal endüstrisi altkategorilerine göre atıksu kaynakları ve özellikleri belirlenerek, bu atıksuların arıtılmasında uygulanmakta ve yeni geliştirilmekte olan yöntemler belirtilmiştir.

Üçüncü bölümde metali geri kazanmaya yönelik bir proses olan sementasyon ve uygulanmasında proses verimine etki eden faktörler literatür araştırmasına dayanarak incelenmiştir.

Dördüncü bölümde, kimyasal çöktürmede konvansiyonel yöntemler olan hidroksit ve sülfür çöktürmesinin avantaj ve dezavantajları değerlendirilerek, özellikle dezavantajların giderilmesi ve daha yüksek verim sağlanması için geliştirilen sülfeks prosesi, karbamat çöktürmesi ve oksalat çöktürmesi yöntemleri literatür araştırmasına dayanarak incelenmiştir.

Beşinci bölümde, metallerin element hale ve altı değerlikli kromun üç değerlikli krom halinde indirgenmeleri için geliştirilen elektrokimyasal ve kimyasal indirgeme yöntemleri hakkında yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir. Kimyasal indirgeyici olarak sodyum borhidrür kullanımıyla serbest veya kompleks bağlı metali indirgenmesi konusunda yapılmış olan çalışmaların değerlendirilmesi yapılmıştır.

Altıncı bölümde, daha önce yapılmış olan çalışmaların sentezinden yola çıkılarak; serbest veya kompleks halde bağlı nikelin borhidrür ile indirgenmesinin araştırılacağı deneysel çalışma için sistem koşulları tayin edilerek teorik çözümler yapılmıştır.

Yedinci bölümde hem teorik çözümler çerçevesinde incelenen faktörler dikkate alınarak hem de daha önce yapılmış olan bir çalışmanın tekrarıyla ilgili gerçekleştirilen deneyler ve sonuçlar verilmiştir.

Sekizinci bölümde, deney sonuçları ile elde edilen teorik çözümlerin değerlendirilmesi yapılmıştır. Yapılan bu değerlendirme sonucunda kompleks metal halinde literatürde yer alan deney sonuçlarının aksine kuvvetli kompleks yapıcıların bulunduğu koşullarda sodyum borhidrür ile indirgemenin etkili olmadığı görülmüştür. Sonuç olarak borhidrür ile indirgemenin serbest metali geri kazanılması düşünüldüğünde, ortamda bulunan oksidan türlerin (çözünmüş oksijen gibi) giderilmesi sağlandıktan sonra uygulanması gerektiği belirlenmiştir.

SUMMARY

HEAVY METAL TREATMENT BY CHEMICAL REDUCTION

Heavy metal ions are pollutant parameters having significant harmful effects such as toxicity and accumulation in the environment. Major heavy metal ions carrying importance from viewpoint of pollution are cadmium, copper lead, tin and mercury. Besides these ions, sometimes arsenic, cobalt and antimon can gain importance. In addition, precious metals such as gold, silver, palladium, platinum, iridium are pollutant parameters requiring treatment.

Major source of heavy metals are industrial wastewaters. Treatment of such waste water is a subject-matter required to be assessed very carefully both for reasons of many varieties of industrial sources and importance carried on pollution.

Hydroxide precipitation and sulphur precipitation are major methods applied as chemical precipitation which are widely used treatment method of heavy metals. Nevertheless, it is impossible to remove metals bound by strong complexing agents by application of hydroxide precipitation around pH 9-10. However complexing agents cannot be destructed at this pH, and will retain the metal in the solution. For this reason, wastewater containing complexed metal, are being treated through various pre-treatment methods or through hydroxide precipitation at high pH as a conventional method.

Hydroxide precipitation has a more wide spread application from viewpoints of operation facility and being economical. However, disadvantages such as formation of high sludge volume and different optimum precipitation pH for each metal will constitute problems in the operation.

Another significant aspect from viewpoint of treatment method is that chemical precipitation cannot make recovery of heavy metal possible. Instead of disposal of metals existent in precipitated sludge in the form of mud, recovery of metals in wastewater by conversion into elemental form is very important especially for recovery of precious metals.

For above-explained reasons, assessment of existing and newly developed treatment techniques which are used for recovery and removal of complexed metals gains importance.

The purpose of this study is to investigate new methods which are applied to limited extent or which are at the research and development stage and to research the effects of sodium borohydride reduction on removal of free and complexed metals by using and benefiting from a theoretical assessment by an experimental study.

For this purpose following investigation and evaluation of literature about the subject of treatment by newly developed methods of wastewater containing metals and reduction method with sodium borohydride in removal of metal as free and

bound in the complexed form have been examined.

In the first chapter, purpose and scope of the study carried out has been explained by emphasizing its significance.

In the second chapter, wastewater sources and properties have been specified in accordance with subcategories of metal finishing industry and consequently methods, being applied in treatment of such wastewater and newly developed, have been indicated. We can point out in sequence methods developed for the purpose of metal removal or recovery from wastewater as follows:

1- In reduction of Cr^{6+} ions to Cr^{3+} ions;

- Reduction with ferrous sulfate
- Reduction by sulfex process,
- Cementation,
- Electrochemical reduction

2- In metal treatment by precipitation;

- Tiocarbamate precipitation,
- Sulfex process (for complexed metals),
- Oxalate precipitation (for complexed metals).

3- For the purpose of recovery;

- Reduction to elemental form by cementation,
- Reduction to elemental form by electrolysis,
- Reduction to elemental form by using sodium borohydride as a chemical reducing agent.

These methods are generally at research and development stages and it appears that precipitation by sulfex process, cementation and chemical reduction processes will be more potential method.

In the third chapter, cementation which is a process directed to metal recovery and factors effecting the efficiency of the process has been examined as based on literature research. In conclusion of conducted studies advantages of metal recovery by cementation process can be summarized as follows;

- No chemical addition is required for wastewaters with a pH in the range of 7 to 9
- No sludge is generated, eliminating the costs associated with sludge handling
- Spent iron fillings can be reprocessed or can be sold to steel foundries.
- Operator attention is minimal
- Energy requirements are moderate.

When advantages are taken into consideration, it can be said that cementation

process which is applied in limited extent only in copper treatment is an effective method for the removal of free and complexed metals and assures recovery of metal. For these reasons, it will be a very good alternative method.

In the fourth chapter, advantages and disadvantages of hydroxide and sulfide precipitations which are conventional methods in chemical precipitation have been evaluated. Then, sulfex process, carbamate precipitation and oxalate precipitation which have been developed to achieve elimination of disadvantages and higher efficiency have been examined and studied as based on literature research. In conclusion of this research, the following assessments have been made respectively about newly developed methods as follows.

- Basic compound of sulfex process is FeS. Ferrous sulfide is a salt not having high solubility. For this reason, odor problem caused by releasing of H_2S can not be seen.

Sulfex process is not confined and limited only to precipitate metal sulfides, but also achieves emergence as Cr(III) hydroxides form at pH 8-9 without any need for reduction of Cr^{6+} ions. When chelates causing complexes with metal are in wastewater, sulfex process gives much better results than hydroxide precipitation at high pH.

- In spite of the fact that metal carbonate precipitation is not used widely, it is more attractive method in comparison with hydroxide precipitation. Some of the reasons suggested for using carbonate precipitation are:

- Precipitation occurs at a lower pH than hydroxide precipitation.
- Metal carbonate precipitate is more dense than hydroxide precipitate which results in better settleability. And carbonate sludges have better dewatering characteristics than hydroxide sludges.

- Oxalate precipitation is a fairly new method for the removal of metals in wastewater containing complexed metal at higher concentrations. If necessary, oxidation of organic matter is made in the system prior to precipitation. In metal oxalate precipitate, metals such as copper, cobalt, nickel in higher purity can be reused as by product.

In the fifth chapter, studies made about electrochemical and chemical reduction methods developed for both reduction of hexavalent chromium to trivalent chromium and reduction of metal ions to elemental form have been examined.

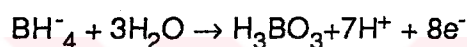
In conversion of metal ions into elemental form by reduction method, reduction is realized by electron exchange. So reactions of oxidation-reduction are taken place together. Reduction of metal ions is realized by electrochemical and chemical methods.

In electrochemical reduction based on electrical potential application method, metal

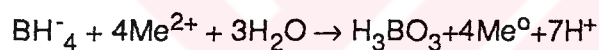
ion is reduced by oxidation of another metal being more active in the activity sequence. Cementation process is also an electrochemical reduction method and reduction occurs by itself.

In chemical reduction method, metal ions are reduced by chemical reducing agents such as sodium bisulphite, sodium metabisulphite, hydrazine, sodium borohydride, iron salts. Among these, chemical reducing agents especially the application of sodium borohydride subject to a wide research.

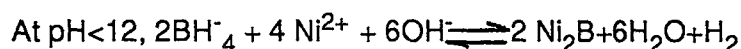
Sodium borohydride shows properties that make it fairly interesting as a chemical reductant. One of the most important property is that although it has a standard redox potential of -1.23 V. capable of reacting with water at any pH value with H_2 release, it can remain dissolved without reaction for large periods of time in strongly caustic solutions. It has a very low equivalent weight since eight electrons may be released.



The general equation for the reduction of divalent cations to the metallic state can be expressed by



However, when relevant literature are studied, it is defended by some reserachers that divalent nickel gives the following reactions with borohydride depending on pH.



The removal weight ratios theoretically achievable for different metals are given below.

Table 1. Theoretical Weight Ratios of Reduced Metal Obtainable from Ionic Species With Sodium Borohydride

Oxidation state	Weight ratio*
Cd^{2+}	12
Co^{2+}	6
Cu^{2+}	7
Ag^+	23
Pb^{2+}	22
Hg^{2+}	21
Hg^+	42
Ni^{2+}	6

* Weight ratio = maximum grams of metal reduced/gram of $NaBH_4$

The other studies which had been carried out by some researchers on the subject of reduction of complexed metals or free metals by using sodium borohydride as chemical reductant are evaluated.

In accordance with this evaluation, it can be seen that treatment by addition of chemical reductants achieves recovery of metal and less sludge is formed in comparison with conventional precipitation methods. Removal of water from the sludge is easier. And depending on these, costs of sludge handling and disposal are lowered. It is possible to summarize attained results as follows:

- Under optimum operation conditions, reduction of copper can be completed within 20-30 minutes and decreases under 1 mg/l.
- In studies related to copper and cobalt optimum pH for reduction is found to be 8.5
- For nickel removal, the adjustment of pH to 7.6 or 9.2 before NaBH_4 addition is reduced stoichiometric borohydride requirement.
- In case of complexed metals, adequate studies have not been made how the system is operated. In one of the studies made for nickel, it can be seen that reduction by borohydride provides high efficiency in case of metal bound to weak complexing agents.
- Due to dissolved oxygen and other oxidants in wastewater, borohydride consumption increases above the stoichiometric NaBH_4 dosage. Thus, it is observed that NaHSO_3 is being used for removal of dissolved oxygen.

In the sixth chapter, in order to start to sodium borohydride reduction experiments, various binding ratios for EDTA, NTA, acetic acid with nickel have been calculated theoretically by using stability constants of complexing agents and hydroxocomplexes obtained from the literature as a single ligand with nickel system.

In the seventh chapter, experimental studies have been carried out for the system for of which theoretical examinations and studies had been made. In preparation of experimental study program two approaches are taken into consideration. First approach is the execution of experiments in which reduction function is researched. For this purpose, execution of the following studies has been planned.

- Comparison of the results obtained in previous studies in the literature by repeating experiments for the same conditions.
- In case of absence of complexing agent in the medium, investigation of reducing effect of borohydride.
- In case of presence of complexing agent in the medium, investigation of reducing effect of borohydride in detail under different conditions (different pH

values, different precipitation times etc.).

The second approach is the execution of control experiments. For this purpose following studies have been planned:

- When acetic acid is used as weak complexing agent, execution of acetic acid measurement to control whether acetic acid is destructed or not.
- Execution of COD measurements in order to investigate effects of borohydride upon destruction of complexing agents.
- Execution of solid phase analyses in order to determine structure of precipitate formed as a result of reduction.

In direction of above-explained approaches, experimental studies were carried out.

In the eight chapter, results of experiments which were carried out have been evaluated and recommendations have been presented. At the conclusion of evaluations, it has been indicated that complexing agent cannot be destructed in acidic and alkaline medium. In opposition and contrary to results contained in the literature, reduction with borohydride under conditions where strong complexing agents exists, has not been effective.

Although complexing agents used in the experiments had not been destructed, observation of reduction to metallic form was explained by ionization as dictated by equilibrium reactions and reaction stability constants. As Ni^{2+} ions passed into free form by ionization of complexed nickel, these ions were reduced to metallic form by borohydride until the ionization reaction of complex reached to equilibrium. However, since dissolved oxygen, had not been removed from medium before reduction process, nickel which had been reduced into metallic form precipitated as $\text{Ni}(\text{OH})_2$ form by sustaining oxidation during the precipitation time.

In conclusion, it is advised that the reduction with borohydride should be applied by taking necessary measures (removal of dissolved oxygen or other oxidants in the medium) and when recovery of free metal ions is taken into consideration.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Ağır metal iyonları çevrede zehirlilik, birikim gibi önemli, zararlı etkileri olan kirlетici parametrelerdir. Kirlenme açısından önem taşıyan başlıca ağır metal iyonları; kadmiyum, bakır, kurşun, kalay ve cıvadır. Bunların yanında arsenik, kobalt ve antimon da zaman zaman önem kazanabilir. Ayrıca altın, gümüş, palladyum, platin, iridyum gibi değerli metaller de arıtılması gereken kirlетici parametrelerdir.

Ağır metallerin başlıca kaynağı endüstriyel atıksular olup, bu atıksuların arıtılması hem endüstriyel kaynakların çok çeşitli olması hem de kirlenmede taşıdığı önem nedeniyle dikkatle değerlendirilmesi gereken bir konudur.

Ağır metallerin yaygın bir arıtma yöntemi olan kimyasal çöktürme ile arıtılmasında hidroksit çöktürmesi ve sülfür çöktürmesi uygulanmaktadır. Ancak kuvvetli komplekslerle bağlı metallerin pH 9-10 civarında uygulanan hidroksit çöktürmesi ile giderilmeleri mümkün değildir. Çünkü bu pH'da kompleksler bozulmaz ve metali çözeltide tutarlar. Bu nedenle kompleks metal içeren atıksular çeşitli ön arıtma işlemleri veya konvansiyonel bir yöntem olan yüksek pH'da hidroksit çöktürmesi yöntemiyle arıtılmaktadır. Hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı, ekonomik olması açısından daha yaygın bir uygulamaya sahiptir. Ancak büyük hacimde çamur oluşması, ortamda birden fazla metal bulunduğunda, her metalin farklı optimum çökme pH'larına sahip olması gibi dezavantajları işletmede problem oluşturmaktadır.

Arıtma yöntemi açısından önemli diğer bir konu da kimyasal çöktürmenin ağır metalin geri kazanılmasına imkan vermemesidir. Çöktürülen çamurda bulunan metalin, çamur halinde uzaklaştırılması yerine, yeni yöntemlerle atıksudaki metalin elemental hale dönüştürölüp tekrar üretimde kullanılması, özellikle değerli metallerin geri kazanılması açısından önemlidir.

Yukarıda açıklanan nedenlerden dolayı gerek geri kazanmaya, gerekse kompleks metal giderimine yönelik mevcut ve yeni geliştirilen arıtma tekniklerinin incelenerek değerlendirilmesi gittikçe önem kazanmaktadır.

1.2. Çalışmanın Amaç ve Kapsamı

Çalışmanın amacı, metal arıtımında kısıtlı olarak uygulanmakta olan veya henüz araştırma ve geliştirme aşamasında olan yeni yöntemlerin araştırılarak konvansiyonel arıtma yöntemleriyle karşılaştırılmasını takiben; henüz araştırma aşamasında olan sodyum borhidrür ile kimyasal indirgeme yönteminin kompleks metal giderimi üzerindeki etkilerinin teorik değerlendirmelerden de yararlanılarak bir deneysel çalışma ile araştırılmasıdır.

Bu amaç çerçevesinde aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır:

- 1- Bir literatür araştırması yapılarak önce, metal endüstrisi altkatgorileri bazında uygulanan arıtma teknolojileri genel olarak belirtilmiş, daha sonra metal endüstrisi atıksularından metal giderilmesi veya geri kazanılması amacıyla geliştirilen yeni yöntemler ayrıntılı olarak incelenmiş ve uygulanan konvansiyonel yöntemlerle karşılaştırılmıştır. Bu aşamada;
 - Metal geri kazanmaya yönelik bir proses olan sementasyon ve uygulanmasında verimine etki eden faktörler literatür araştırmasına dayanılarak incelenmiştir.
 - Kimyasal çöktürmede konvansiyonel yöntemler olan hidroksit ve sülfür çöktürmesinin avantaj ve dezavantajları değerlendirilerek, özellikle dezavantajların giderilmesi ve daha yüksek verim sağlanması için geliştirilen sülfeks prosesi, karbamat çöktürmesi ve oksalat çöktürmesi yöntemleri literatür araştırmasına dayanılarak incelenmiştir.
 - Metallerin element hale ve altı değerlikli kromun üç değerlikli krom halinde indirgenmeleri için geliştirilen elektrokimyasal ve kimyasal indirgeme yöntemleri hakkında yapılmış olan çalışmalar incelenmiştir. Kimyasal indirgeyici olarak sodyum borhidrür ile serbest veya kompleks bağlı metal indirgenmesi konusunda yapılmış olan çalışmaların değerlendirmesi yapılmıştır.
- 2- Daha önce yapılmış olan çalışmaların sentezinden yola çıkılarak, serbest ve kompleks halde bağlı nikelin borhidrür ile indirgenmesinin araştırılacağı deneysel çalışma için sistem koşulları tayin edilerek teorik çözümler yapıldıktan sonra deneysel çalışmada;
 - Literatürde yer alan deneylerin tekrarı yapılarak, elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.
 - Ortamda kompleks bulunmaması durumunda, borhidrürün indirgeme etkisi araştırılmıştır.

- Ortamda zayıf ve kuvvetli kompleks yapıcı bulunması durumunda borhidrürün indirgenme etkisi çeşitli koşullarda ayrıntılı olarak araştırılmıştır.
 - Borhidrürün, kompleks maddelerin parçalanması üzerindeki etkileri araştırılmıştır.
 - İndirgeme sonucu oluşan çökeleğin yapısının belirlenmesi için katı faz analizleri yapılmıştır.
- 3- Yapılan deneylerin sonuçlarının değerlendirilmesiyle varılan sonuçlar ve öneriler sunulmuştur.



BÖLÜM 2. METAL ARITIMINDA UYGULANAN VE YENİ GELİŞTİRİLEN YÖNTEMLER

2.1. Metal Son İşlemleri Endüstrisi Altkategorileri, Atıksu Kaynak ve Karakterleri

Metal son işlemleri endüstrisinde çok değişik ve çok sayıda hammadde kullanılmakta olup; metal olarak bakır, demir, nikel gibi yaygın metaller yanında özel alaşımlar ve altın, platin gibi değerli metaller de kullanılmaktadır. İşlemlerde kullanılan banyolar çeşitli asitler, bazlar, kompleks yapıcılar, siyanür bileşikler, organik katkı maddeleri, yağlar ve yüzey aktif maddeler içerebilir. Metal son işlemleri endüstrisinde uygulanan temel işlemlerden kaynaklanan atıksular, karakterleri bakımından yedi grupta toplanabilir. Bu yedi atıksu grubu da metal son işlemleri kategorisinin alt kategorilerini oluşturmaktadır. Bu altkategoriler:

- 1- Siyanür içeren atıksular,
- 2- Altı değerlikli krom içeren atıksular,
- 3- Yağlı atıksular,
- 4- Çözücüler,
- 5- Kompleks metal içeren atıksular,
- 6- Değerli metaller içeren atıksular,
- 7- Adî metaller içeren atıksular,

dır. Metal son işlemleri endüstrisinin alt kategorizasyonuna baz oluşturan atıksu gruplarının, bu endüstrilerde uygulanan temel işlemlere göre dağılımı Tablo 2.1.'de verilmiştir.

Metal son işlemleri altkategorilerine göre metal konsantrasyonları Tablo 2.2.'de verilmiştir.

Tablo 2-1. Metal Son İşlemleri Endüstrisinde Uygulanan İşlemlere Göre Altkategorieler[1]

İşlemler	Atık Karakteristiği						
	İnorganik				Organik		
	Adi Metaller	Değerli Metaller	Kompleks Metaller	Krom (6 değerli)	Siyanür	Yağlar	Çözücüler
1 elektrokaplama	X	X		X	X		
2 Elektriksiz kaplama	X	X	X		X		
3 Eloksalleme	X			X			
4 Kimyasal dönüştürme kapl.	X	X		X	X		
5 Aşındırma ve kimyasal işl.	X	X	X	X			
6 Temizleme	X	X	X	X	X	X	X
7 Talaş kaldırma işlemleri	X					X	
8 Taşlama	X					X	
9 Parlatma	X	X				X	
10 Makine ile parlatma	X			X	X	X	
11 Perdahlama	X	X			X	X	
12 Darbe ile şekillendirme	X					X	
13 Basınçla şekillendirme	X					X	
14 Kesme	X					X	
15 Isıl işlem	X				X	X	X
16 Isıl kesme	X						
17 Kaynaklama	X						
18 Sarı kaynak	X						
19 Lehimleme	X						
20 Alevle kaplama	X						
21 Kumlama	X						
22 Püskürtme ile kesme	X					X	
23 Elektrik desarji ile kesme	X					X	
24 Elektrokimyasal işleme	X				X	X	X
25 Elektron ışını ile işleme	X						
26 Laser ile işleme	X						
27 Plazma ark ile işleme	X						
28 Ultrasonik işleme	X						
29 Sinterleme	X						
30 Lamineleme	X						
31 Daldırma ile kaplama	X						
32 Saçma	X						
33 Buhar kaplaması	X						
34 Isı ile kaplama	X						
35 Tuz banyosunda tuzal giderme	X					X	
36 Çözücülerle yağ giderme	X					X	X
37 Boya sıyırma	X					X	X
38 Boyama	X					X	X
39 Elektrostatik boyama	X			X		X	X
40 Elektrobayama	X						X
41 Vakumlu metal boyama	X						
42 Montaj	X					X	X
43 Kalibrasyon	X					X	
44 Kontrol	X					X	
45 Mekanik kaplama	X			X			

Tablo 2-2. Metal Son İşlemleri Alt Kategorileri Atıksularında Metal Konsantrasyonları(mg/l) [1]

	Adi Metaller				Değerli Metaller				Kompleks Metaller				Yağlı Atıksular			
	Min.	Maks.	Ort.	Med.	Min.	Maks.	Ort.	Med.	Min.	Maks.	Ort.	Med.	Min.	Maks.	Ort.	Med.
Antimon	0.0	0.43	0.007	0.0									0.001	0.603	0.175	0.016
Arsenik	0.0	0.064	0.005	0.0									0.002	0.115	0.022	0.010
Berilyum	0.0	0.044	0.008	0.005									0.0005	0.110	0.012	0.002
Kadmiyum	0.0	21.5	0.613	0.001					0.0	3.65	0.247	0.0	0.001	1.70	0.104	0.012
Krom	0.0	35.4	2.10	0.105					0.0	62.6	10.0	5.9	0.005	15.0	1.190	0.133
Bakır	0.0	500.0	14.2	0.175					0.0	3.61	0.372	0.0	0.00	21.0	1.790	0.271
Kurşun	0.0	42.3	1.25	0.053					0.0				0.008	390.0	12.0	0.130
Çiğer	0.0	0.4	0.005	0.0									0.000	0.025	0.003	0.001
Nikel	0.0	415.0	19.4	0.078					0.0	294.0	22.5	0.55	0.001	5.70	0.628	0.105
Selenyum	0.0	0.06	0.007	0.005									0.001	0.050	0.009	0.005
Gümüş	0.0	0.08	0.006	0.0	0.0	600.0	69.0	0.243					0.001	22.1	0.851	0.02
Talyum	0.0	0.062	0.008	0.003					0.02	17.6	3.05	0.21	0.001	0.50	0.113	0.025
Çinko	0.0	16500.0	312.0	0.393									0.004	80.0	8.32	1.20
Baryum	0.0	0.017	0.032	0.029												
Bor	1.67	4.0	3.14	3.76												
Kobalt	0.0	0.023	0.007	0.0												
Altın					0.0	42.7	9.27	0.56								
İridyum																
Molibden	0.0	0.300	0.102	0.018												
Osmiyum					0.0	0.120	0.023	0.00								
Palladyum																
Platin					0.0	0.22	0.018	0.00								
Radyum																
Rutenyum																
Kalay	0.0	14.7	1.04	0.0					0.0	6.60	0.5	0.0				
Titanyum	0.0	4.30	0.493	0.006												
Vanadyum	0.0	0.216	0.066	0.023												
İtiryum	0.0	0.02	0.01	0.01												

	Siyanür İçeren Atıksular			
	Min.	Maks.	Ort.	Med.
Toplam Siyanür	0.045	1680	298	77.4

Altı Değerlikli Krom				
	Min.	Maks.	Ort.	Med.
Krom	0.005	12900	377	16.4

2.2. Alt Kategoriler Bazında Uygulanan Ağır Metal Arıtma Yöntemleri

Bu kısımda metal son işlemleri atıksularına arıtma veya geri kazanma amacıyla uygulanmakta bulunan arıtma seçenekleri belirtilecektir. Atıksuların temel karakteri ve her birimine uygulanan arıtmanın esas fonksiyonu Tablo 2-3.'de verilmiştir.

Tablo 2-3. Atıksuların Temel Karakteri ve Uygulanan Arıtmanın Esas Fonksiyonu [1]

Atıksu	Temel Atık Türü	İlk Arıtma	Son Arıtma
Adi metaller Değerli metaller	İnorganik İnorganik	- Değerli metal geri kazanma	Metal giderme* (*)
Kompleks metaller	İnorganik	-	Kompleks metal giderme
Altı değerlikli krom	İnorganik	Krom indirgeme	Metal giderme
Siyanür	İnorganik	Siyanür oksitleme	Metal giderme
Yağlar	Organik	Yağ giderme	Metal giderme
Çözücü	Organik	-	Geri kazanma veya ayrı uzaklaştırma

* Atıksulardaki değerli metal dışındaki kirleticilere bağlı olarak saptanan.

Tablo 2-4. Metal son işlemleri atıksularına uygulanan arıtma teknolojilerini, bunların uygulama yerlerini göstermektedir. Tablo 2-5.'de ise teknolojilerin atıksu tipine göre uygulanabilirlikleri gösterilmiştir.

Tablo 2-4. Arıtma Teknolojilerinin Uygulamaları [1]

Teknoloji	Metal Son İşlemlere Uygulanması
Aerobik Ayrışma	Yağların parçalanması ve organik maddelerin giderilmesi
Karbon Adsorpsiyonu	Organik maddelerin ve eser metallerin giderilmesi
Santrifüj	Çamur suyunu almak ve yağ giderme
Kimyasal Redüksiyon	Kromat ve kromik asit arıtımı
Kimyasal Redüksiyon- Çöktürme/Çökeltme	Kompleks metallerin giderilmesi
Birleştirme	Yağ giderme
Diatome toprağı ile Filtrasyon	Askıda katı madde ve metal hidroksitlerin giderilmesi
Elektrokimyasal Oksidasyon	Serbest siyanür ve siyanatların bozulması
Elektrokimyasal Redüksiyon	Metal son işlemleri ve soğutma kuleleri blöflerinde kromun indirgenmesi
Elektrokimyasal Rejenerasyon	3 değerlikli kromun 6 değerlikli hale dönüşmesi
Elektrodiyaliz	Proses banyolarının geri kazanılması
Elektrolitik geri kazanma	Değerli ve adî metallerin geri kazanılması
Emülsiyon kırma	Emülsiyon halindeki yağ karışımlarının bozulması
Buharlaştırma	Proses kimyasal maddelerin konsantre hale getirilmesi ve geri kazanılması
Demir Sülfatla Çöktürme/ Çökeltme	Siyanür ve kompleks metallerin giderilmesi
Flotasyon	Askıda katı madde ve yağ giderilmesi
Granüler yatak filtrasyonu	Çökeltme tankı çıkış suyunda katıların giderilmesi
Gravitasyonla çamur yoğunlaştırma	Çökeltim tankı çamurunun suyunu almak
Yüksek pH	Kompleks metallerin giderilmesi
Çöktürme/Çökeltme	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Hidroksit çöktürmesi	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Çözünmeyen Nişasta ksantatları	Boya ve emülsiyon halindeki yağların giderilmesi
Entegre adsorpsiyon	Çözünmüş metallerin giderilmesi ve geri kazanılması
İyon değiştirme	Askıda madde ve çözünmüş metallerin giderilmesi
Membran filtre	Siyanür ve siyanatların bozulması
Klorla oksidasyon	Siyanür bozulması ve metal giderilmesi
Hidrojen peroksitle oksidasyon	Siyanür ve siyanatların bozulması
UV radyasyonu ve ozonla oksidasyon	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Turba adsorpsiyonu	Çamur suyuna alma veya askıda madde giderme
Basınç filtrasyonu	Organik madde giderimi
Reçine adsorpsiyonu	Suyun yeniden kullanımı için çözünmüş tuzların giderilmesi
Ters Osmoz	Askıda madde ve metal giderimi
Çökeltme	Serbest yağ giderilmesi
Sıyırma	Çamur suyunu giderme
Çamur kurutma yatakları	Çözünmüş metallerin giderilmesi
Sülfür Çöktürmesi	Yağ ve askıda madde giderimi ve boya saflaştırma
Ultrafiltrasyon	Çamur suyunu giderme
Vakum filtrasyon	

2.3. Ağır Metal Arıtımında Geliştirilen Yeni Yöntemler

Önceki kısımda Tablo 2-4'de yer alan arıtma yöntemleri uygulama aşamasındadır. Bu kısımda bir literatür araştırması yapılarak metal endüstrisi atıksularından metal giderilmesi veya geri kazanılması amacıyla geliştirilen yeni yöntemler belirtilmiştir. Bunlar:

- 1- Cr^{6+} iyonlarının Cr^{3+} iyonlarına indirgenmesinde,
 - a. FeSO_4 ile indirgeme,
 - b. Sülfeks prosesi (FeS) ile indirgeme
 - c. Sementasyon,
 - d. Elektrokimyasal indirgeme,
- 2- Çöktürme ile metal arıtımında;
 - a. Tiyokarbamat çöktürmesi,
 - b. Sülfeks prosesi (kompleks bağlı metaller için),
 - c. Oksalat çöktürmesi (kompleks bağlı metaller için),
- 3- Geri kazanma amacı ile metallerin indirgenmesinde;
 - a. Sementasyonla elementel metale indirgeme,
 - b. Elektrolizle elementel metale indirgeme.
- 4- Sodyum Borhidrür ile kimyasal indirgeme uygulanması şeklinde gruplandırılabilir. Bu yöntemler araştırma ve geliştirme safhasında olup sementasyon, sülfeks prosesi ile çöktürme, indirgeme daha potansiyel yöntemler olarak görüldüğünden ilerideki bölümlerde detaylı olarak incelenmiştir.

BÖLÜM 3. SEMENTASYON PROSESİ İLE METAL ARITIMI

3.1. Temel Kavramlar ve Prosesin Tanımı

3.1.1. Teori

Redoks reaksiyonlarında bir yarı reaksiyonun referans elektroda (hidrojen elektrodu) göre belirlenmiş elektrot potansiyeline standart elektrot potansiyeli adı verilir. Standart elektrot potansiyellerinin belirlenmesinde reaksiyonun yönü önem taşır. Bir yarı reaksiyonun indirgenme yönündeki potansiyeli standart elektrot potansiyeli kabul edilir. Standart şartlar 1 atm. basınçta ve 25°C'de reaksiyona giren bütün bileşenlerin aktivitelerinin (çözelti seyreltik ise molar konsantrasyonlarının) birim (bire eşit) olduğu şartlara verilen addır.

Elektrot potansiyellerinin değerleri (E) yarı reaksiyonların birbirine göre durumlarını ortaya koyar. İki yarı reaksiyonun birlikte gerçekleşmeleri ancak bu reaksiyonların sonucunda oluşan E değerlerinin pozitif olmasıyla mümkündür. Bunu sağlamak üzere yarı reaksiyonlar yönlerini tayin ederler. İki yarı reaksiyon bir pil reaksiyonu oluşturduğunda E değeri büyük olan indirgenir, küçük olan yükseltgenir. Bu nedenle E değeri büyük olan madde E değeri küçük olan maddeye göre daha güçlü oksitleyicidir.

Maddelerin kimyasal tepkimelere girme yatkınlıklarına aktiflik denir. Metaller elektron kaybederek bileşik oluşturduklarına göre kolaylıkla elektron kaybeden metallerin aktiflikleri yüksektir. Tablo 3-1.'de metallerin aktiflik sırası verilmiştir.

Tablo 3-1. Metallerin Aktiflik Sırası

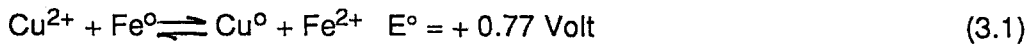
Yarı Reaksiyon	E°=Volt (Standart Elektrot Potansiyeli)
$\text{Li}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
$\text{K}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
$\text{Ca}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.866
$\text{Na}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.363
$\text{Al}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
$\text{Mn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628
$\text{Cr}^{3+} + 3\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.744
$\text{Fe}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.4402
$\text{Cd}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.4029
$\text{Co}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.25
$\text{Sn}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000
$\text{Cu}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.337
$\text{Ag}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.7991
$\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.854

Elektronegatif metaller

Elektropozitif metaller

3.1.2. Sementasyon

Sementasyon prosesi çözültideki bir metal iyonunun elektrokimyasal redüksiyonla metalik hale indirgenmesidir. İndirgenmenin meydana gelebilmesi için ortamda oksidasyona uğrayacak bir metal bulunur. Bu amaçla genellikle demir talaşı kullanılır. Element demir kullanılarak Cu^{2+} iyonunun indirgenmesi reaksiyonunda,



aktiflik sıralamasında daha aktif olan demir elektron kaybederek yükseltgenirken daha az aktif olan bakır elektron alarak metal hale indirgenir. Bu redoks reaksiyonunun E değeri gözönüne alındığında (pozitif değerli) sementasyon prosesinin gerçekleşmesi için dışarıdan elektrik akımı verilmesi gerekmez.

Sementasyon prosesi galvanik korozyon esasına göre çalışır. Demir anot görevi görerek harcanır ve çözeltiye iyon halinde geçerken Cu^{2+} katot görevi görür. Bakır, anot üzerinde toplanır. Toplanan bakır bir karıştırıcı vasıtasıyla demir yüzeyinden alınır. Elde edilen çamur yüksek saflıkta elementel bakır içerir [2].

3.2. Sementasyon Uygulamaları

Sementasyon prosesinin optimum çalışma koşullarını belirlemek ve kompleks metal giderimindeki etkisini araştırmak amacıyla çeşitli araştırmacılar tarafından çalışmalar yapılmıştır. Bunlar arasından konumuzu yakından ilgilendiren bakır, krom, nikel ile ilgili çalışmalar aşağıda incelenmiştir.

3.2.1. Sementasyon ile Bakır Giderimi

Bakır metal endüstrisinin yaygın olarak kullandığı bir metaldir. Birçok endüstrinin atıksularında yüksek konsantrasyonlarda bulunur. Bu yüzden geri kazanma amacıyla yönelik arıtma metotları kullanılır. Endüstriyel atıksularda bulunan bakır konsantrasyonları Tablo 3-2.'de uygulanmakta olan arıtma yöntemleri Tablo 3-3.'de gösterilmiştir.

Tablo 3-2. Endüstriyel Atıksu Kaynakları ve Bakır Seviyeleri [2]

Endüstriyel Kaynak	Konsantrasyon Aralığı (mg/l)
Kaplama (Genel)	2-120
Kaplama (Gümüş)	3-900
Kaplama (Çelik)	4-44
Çelik haddehaneleri	4-888
Bakır haddehaneleri	19-800
Asit maden drenajı	0.1-128
Bakır sülfat imalatı	433

Tablo 3-3. Bakır Arıtımında Uygulanan Konvansiyonel Arıtma Prosesleri [2]

Amaç	Proses
Geri Kazanma	Evaporasyon İyon Değişimi Elektrolitik geri kazanma
Son Arıtma	Çöktürme

Tablo 3-3.'de özetlenen çeşitli geri kazanma proseslerinin yüksek enerji ve kimyasal madde tüketimi, geri kazanılan bakırın saflaştırılması ve kompleks üniteler gerektirmesi gibi dezavantajları vardır. Geri kazanma amaçlanmadığında yaygın olarak uygulanan alkali çöktürme metodunda da büyük hacimde uzaklaştırılması gereken çamur oluşmaktadır. Çökelme yüksek pH'da gerçekleştiğinden (pH 10 civarı), düşük pH'lı atıksuların pH'larının ayarlanması, deşarj için gerekli olan pH 6-9 aralığına getirilmesi için arıtmadan sonra tekrar pH ayarı gerekmektedir.

Günümüzde sementasyonla arıtma endüstri tarafından sınırlı olarak uygulanmaktadır. Proses bakırın oldukça saf metalik formda geri kazanılarak giderilmesine olanak vermektedir. Kontrol ihtiyacı ve enerji kullanımı da oldukça azdır [2].

Bakır arıtımında granül demir kullanılarak, kesikli ve sürekli sistemlerde sementasyonun verimine etki eden faktörlerin saptanması amacıyla çalışmalar yapılmıştır [2]. Bu çalışmalarda kullanılan granül demirin karakteristiği Tablo 3-4.'de görülmektedir.

Tablo 3-4. Granül Demirin Karakteristiği [2]

Ortalama çap (mm)	Standart sapma (mm)
4.00	0.021
2.97	0.020
2.03	0.018
0.46	-

Kimyasal Analiz	
Madde	%
Fe	95.4
C	2.9
Cu	0.2
Si	1.1
İz metaller	0.4

Termodinamik sınırlamaların ve proses optimizasyonunun çıkış suyunda bakırın düşük konsantrasyona inmesini önlediği anlaşılmıştır. Proseste bakırın % 80'inin geri kazanıldığı, bununla birlikte sementasyondan sonra ilave olarak çöktürme yapılması gerektiği saptanmıştır [2].



reaksiyonunda 1 gr Cu^{2+} iyonunu metalik hale indirmek için 0.88 gr Fe° kullanılmalıdır.

Bununla birlikte demirin suda Tablo 3-9'da gösterilen yan reaksiyonları nedeniyle teorik gereksinimden % 28 fazlasının gerektiği yapılan çalışmalarda bulunmuştur. Bu durum çöktürülen çamurda istenmeyen oranda demir bulunmasına neden olmaktadır.

Tablo 3-5. Demirin Sudaki Yan Reaksiyonları [2]

Metalik Demir	E° (Volt)	
$\text{Fe}^{\circ} + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+}$	+1.21	(3.2)
$2\text{Fe}^{\circ} + \text{O}_2 + 4\text{H}^{+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.67	(3.3)
$\text{Fe}^{\circ} + 2\text{H}^{+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$	0.44	(3.4)
$\text{Fe}^{\circ} + \text{Cu}^{\circ} + 2\text{H}^{+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{\circ} + \text{H}_2$		(3.5)
$2\text{Fe}^{\circ} + 6\text{H}^{+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2$	0.04	(3.6)
$4\text{Fe}^{\circ} + 3\text{O}_2 + 12\text{H}^{+} \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$	1.27	(3.7)
Çözünmüş Demir		
$4\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^{+} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.46	(3.8)
$2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^{+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2$	-0.77	(3.9)

Reaksiyon (3.5)'de görüldüğü gibi demirin galvanik korozyona uğraması ve hidrojen iyonunun indirgenmesi nedeniyle daha fazla demir çözünmektedir.

Aynı araştırmacılar bakırın sementasyonunda pH, çözünmüş oksijen kullanılan demirin yüzey alanı, bakır giriş konsantrasyonu ve demir konsantrasyonunun sistemi nasıl etkilediklerini araştırmışlardır [2]. Bulgular şöyle özetlenebilir.

- Bakır sementasyonu pH'dan etkilenmemekte ancak pH 3'ün üzerinde $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çöktürmeleri bakırın sementasyonuna girişim yapmaktadır.
- Oksijenli ve oksijensiz ortamlarda yürütülen deneyler oksijenin bakır giderimine bir etkisi olmadığını yalnız daha fazla demir çözünmesine neden olduğunu göstermiştir. Demir yüzey alanı arttıkça da demirin çözünme hızı artmaktadır. Her iki durum Tablo 3.6 ve 3.7.'de açıkça görülmektedir.
- Bakır giriş konsantrasyonunun, bakırın giderim verimi üzerinde bir etkisi olmamaktadır. Ancak bakır konsantrasyonu arttıkça demirin çözünme hızının arttığı

Tablo 3.7.'de görünmektedir.

- Bakır sementasyonu birinci dereceden bir reaksiyon olup aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C} \quad (3.10)$$

Burada,

C_0 = Giriş bakır konsantrasyonu, (mg/l)

C = t zamanında bakır konsantrasyonu (mg/l)

t = Zaman, (saat)

olarak ifade edilir. Yürütülen, deneylerde bakır için k değerinin 0.245 saat⁻¹ olduğu bulunmuştur [2].

- Bakır sementasyon hızı direkt olarak demir konsantrasyonuna ve yüzey alanına bağlıdır. Demir yüzey alanı ve konsantrasyonu arttıkça bakırın giderim verimi yükselmektedir. Bu etki Tablo 3.8'de görülmektedir.

Tablo 3-6. Oksijenin ve Demir Yüzey Alanının Demirin Çözünme Hızı Üzerinde Etkisi [2]

Demir Yüzey Alanı	K (saat-1)	
cm ² /l	Aerobik	Anaerobik
16.1	1.53.10 ⁻³	2.13.10 ⁻³
80.5	2.39.10 ⁻³	3.36.10 ⁻³

Tablo 3-7. Değişik Giriş Bakır Konsantrasyonlarında Reaksiyon Hız Sabitleri [2]

Reaksiyon	Giriş Bakır Konsantrasyonu (mg/l)	k (saat ⁻¹)
$Cu^{2+} \rightarrow Cu^0$	100	0.256
	50	0.246
	26	0.252
	10	0.204
$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+}$	100	8.39.10 ⁻³
	50	6.59.10 ⁻³
	26	5.85.10 ⁻³
	10	5.11.10 ⁻³

Tablo 3-8. Demir Konsantrasyonu ve Yüzey Alanının Sementasyona Etkisi [2]

Reaksiyon	Demir Konsantrasyonu (mg/l)	Demir Yüzey Alanı (cm ² /l)	k (saat ⁻¹)	k* (cm-saat ⁻¹)
Cu ²⁺ → Cu°	7.25	16.1	0.256	15.38
	13.55	32.3	0.606	15.95
	36.75	80.6	1.380	17.09
	73.20	161.3	2.750	17.02

- Geri kazanılan bakır % 38 nemlilik oranına sahiptir ve kuru ağırlığının % 99.5'i saf elementel bakır içermektedir.
- Bakır geri kazanımında % 99 verim elde edilmektedir [3].

Kompleks Bağlı Bakır Giderimi

Lagvankar ve Mayenkar'ın amonyaklanmış EDTA ile bağlı bakır giderilmesi amacıyla yürüttükleri deneyler Tablo 3-9.'da özetlenmiştir. Bu çalışmada demir talaşı kullanılmıştır. Tablo 3-9.'da görüldüğü gibi demir talaşı ile temas tipinin verim üzerinde bir etkisi görülmemektedir.

Tablo 3-9. Amonyaklanmış EDTA-Cu Kompleks Giderimi [4]

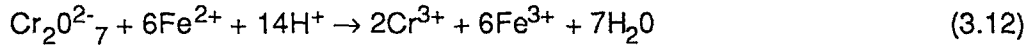
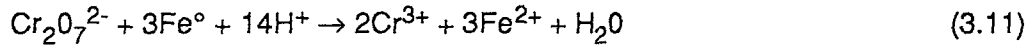
No	Demir Talaşı/Atıksu (gr/ml)	Temas Tipi	Zaman Saat	Çözünmüş Bakır Konsantrasyonu (mg/l)
1	6.0	Hareketsiz temas	0	22.1
			24	« ölçülemiyor
2	6.0	Hareketsiz Temas	0	172
			24	1.0
			168	0.4
3	1.5	Hareketsiz temas Yüzey Alanı 248 cm ²	0	22.1
			124	« ölçülemiyor
4	1.5	Hareketsiz temas Yüzey Alanı 165 cm ²	0	22.1
			124	0.016
5	1.5	Hareketsiz temas Yüzey Alanı 83 cm ²	0	22.1
			124	0.117

Tablo 3-9. Amonyaklanmış EDTA-Cu Kompleks Giderimi [4] (devamı)

No	Demir Talaşı/Atıksu (gr/ml)	Temas Tipi	Zaman Saat	Çözünmüş Bakır Konsantrasyonu
6	3.0	Geri devirli	0	22.1
			72	0.004
7	1.5	Geri devirli	0	22.1
			124	0.012
8	0.4	Geri devirli	0	22.1
			124	0.018
9	0.2	Geri devirli	0	22.1
			124	0.066
10	0.4	Asılı maddeyle temas	0	22.1
			12	0.028
11	0.2	Asılı maddeyle temas	0	22.1
			12	0.014
12	0.03	Asılı maddeyle temas	0	22.1
			12	3.93
			25	0.005

3.2.2. Sementasyonla Cr^{6+} 'nın Cr^{3+} 'e İndirgenmesi

Cr^{6+} iyonu elementel demir ve Fe^{2+} iyonu ile aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü gibi Cr^{3+} iyonuna indirgenir.



Reaksiyon asidik koşullarda gerçekleştiğinden pH'a bağlıdır. 100 mg/lt Cr^{6+} çözeltisinde kromun tamamen indirgenmesinin 8 dakika içinde ve pH 2'de gerçekleştiği saptanmıştır [3]. Joster, T.L. tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 2.5 - 52.0 mg/l aralığında Cr^{6+} konsantrasyonunun sementasyon sonucu 0.01-1.4 mg/l'ye düştüğü görülmüş, ortalama giriş konsantrasyonu 16.3 mg/l iken pH 2.3'de % 99.4'lük bir verimle 0.09 mg/l'ye düşürülmüştür. Burada atıksu, içerisinde asılı halde demir talaşı bulunan bir döner tamburdan geçirilerek Cr^{6+} iyonları ile demirin teması sağlanmıştır [3].

3.2.3. Sementasyon İle Kompleks Nikel Giderilmesi

EDTA ile kompleks halde bağlı nikelin konvansiyonel fiziksel/kimyasal proseslerle istenilen seviyede artırılması mümkün değildir. Ters osmoz gibi membran prosesleri ise pahalıdır. Ashok L.Lagvankar'ın 1983 yılında termik santrallerin temizleme atıksuları üzerinde yaptığı deneysel çalışmalarda % 60 nikel giderimi sağlanmıştır [4]. İlk aşamada nikel gideriminde demir talaşı gibi etkili olan alüminyum, yumuşak çelik, dökme demir kullanılmış sadece demir talaşı istenilen sonucu vermiştir. Giriş nikel konsantrasyonu 95 mg/l olup 1:30 oranında seyreltilmiştir. Bunun nedeni kimyasal temizleme sularının ön ısıtıcı ve yıkama sularıyla karışıp seyrelmiş konsantrasyonda metal içermesidir.

Demir talaşı ile nikel gideriminde atıksuyun sıcaklığı, seyreltilmesi, temas şekli (hareketsiz, devirli ve asılı maddeyle temas), gr. demir talaşı/ml atıksu oranı gibi faktörlerin etkisi incelenmiştir[4]. Bu çalışmalar sonucu nikel sementasyonunun uygulanabilir olduğu proses koşulları şöyle özetlenebilir:

- Nikelin sementasyonunda en uygun pH aralığı 7.5-9.5'dur.
- Temas şeklinin nikel giderimi üzerinde bir etkisi görülmemektedir. Asılı madde ile temasta DT/Asu. oranının düşük tutulması (0.2 gr/ml) daha iyi sonuç vermektedir. Çünkü demir talaşının ağırlığı sebebiyle yüksek oranlarda, atıksu içinde iyi bir dispersiyon sağlanamamaktadır. Hareketsiz temasta ise yüksek oran (1.59/gr/ml) kullanılmalıdır. Çünkü düşük oranda, atıksu hacmine göre çok az kalan talaş hacmi nedeniyle etkili bir temas sağlanamamaktadır.
- Aynı miktarda nikelin giderilmesi için gereken zaman seyrelme ile azalmaktadır.
- Devirli temas halinde yüksek DT/Atıksu oranı sadece daha yüksek reaksiyon hızı sağlamakla kalmamakta ayrıca daha iyi nikel giderimi sağlamaktadır. DT/A.su = 6 gr/ml oranında % 95 verim sağlanmaktadır.
- Giderilen nikelin kullanılan demir talaşına oranı ile kararlı nikel konsantrasyonu arasındaki bağıntı lineer olup Freundlich adsorpsiyon eşitliği ile aynı kabul edilmiştir [4].

$$\frac{X}{m} = 1.245 \cdot (C)^{1/1.905} \quad (3.13). \text{ Burada,}$$

X: Giderilen çözünmüş nikel, mg

m: Kullanılan demir talaşı, mg

C: Çözeltide kalan nikel konsantrasyonu, (mg/l)

Bu bağıntı nikelin adsorpsiyonla giderildiğini göstermektedir.

- Yüksek sıcaklık verim üzerinde etkili değildir.
- Hareketsiz temas halinde belli bir DT/A.su oranında demir yüzey alanının artırılması nikel giderim hızını arttırmaktadır. Çünkü geniş yüzey alanı atıksu ve demir talaşı arasında daha iyi temas sağlamaktadır.
- Ortamda birden fazla kompleks yapıcı bulunması, nikelin giderim hızını düşürmektedir.

3.2.4. Sementasyon Prosesinin Değerlendirilmesi

Sementasyon prosesi ile metal geri kazanımının avantajları şöyle özetlenebilir:

- pH 7-9 civarında olan atıksular için kimyasal madde ilavesi gerekmez.
- Çamur oluşmaz
- Kullanılmış demir talaşı tekrar işleme tabi tutulabilir veya çelik dökümhanelerine satılabilir.
- Operatör ihtiyacı minimumdur.
- Orta derecede enerji gereksinimi vardır.

Avantajları gözönüne alındığında yeni geliştirilmiş ve sadece bakır arıtımında sınırlı olarak uygulama aşamasına geçirilen sementasyon prosesinin serbest ve kompleks metal gideriminde etkili bir yöntem olduğu, metalin geri kazanılmasını sağladığı, bu nedenle de iyi bir arıtma alternatifi olduğu söylenebilir.

BÖLÜM 4. KİMYASAL ÇÖKTÜRME

4.1. Kimyasal Çöktürmenin Tanımı ve Konvansiyonel Sistemlerin Değerlendirilmesi

Kimyasal çöktürme ağır metallerin arıtılmasında kullanılan en yaygın uygulamadır. Bu yöntem birden fazla metalin bir arada bulunmasından dolayı çoğu ağır metalin ortak güç çözünen tuzlarının oluşturulması esasına dayanmaktadır. Hemen hemen bütün ağır metallerin çözünürlüğü az olan tuzları hidroksitler, karbonatlar ve sülfürlerdir. Buna paralel olarak metallerin hidroksit, sülfür ve karbonat çöktürmesiyle arıtılması konvansiyonel yöntemlerdir.

4.1.1. Hidroksit Çöktürmesi

Konvansiyonel çöktürme yöntemleri içerisinde en yaygın kullanımı olan hidroksit çöktürmesinde kostik veya kireç ilavesi ile alkali pH'da çöktürme yapılır. Hidroksit çöktürmesi uygulama kolaylığı ve ekonomik olması açısından daha yaygın bir uygulamaya sahip olmasına rağmen bu sistemin bazı dezavantajları vardır. Bunlar, şöyle özetlenebilir:

- 1- Metal hidroksitlerinin jelatinimsi bir yapıya sahip olması nedeniyle süzülebilmesi zordur. Büyük hacimde çamur oluşmaktadır.
- 2- Çöktürme sonrasında atıksuyun nötralizasyonu için ilave kimyasal madde gereksinimi maliyeti arttırmaktadır [5].
- 3- Kuvvetli komplekslerle bağlı metallerin pH 9-10 civarında uygulanan hidroksit çöktürmesi ile giderilmeleri mümkün değildir. Çünkü bu pH'da kompleksler bozulmamakta ve metali çözeltide tutmaktadır.
- 4- Şekil 4.1'de görülebileceği gibi metal hidroksitler amfoterik bir özelliğe sahiptir. Yani metallerin suda yaptığı hidrosokompleksler göz önüne alındığında, kompleks oluşumu düşük pH'larda önemsizdir. Ancak pH arttıkça konsantrasyonları artar. Diğer taraftan metal iyonunun konsantrasyonuna bağlı olarak suda metal hidroksitin çözünürlük çarpımının sağlanabilmesi için pH'nın artırılması gerekir. Bu artış sırasında hidroksit oluşumu nedeniyle metalin konsantrasyonu azalırken, hidrokso kompleks oluşumu nedeniyle artmaktadır [6]. Ortamda birden fazla metal bulunduğu her metalin optimum çökme pH'sı farklı olduğundan pH büyük önem taşımaktadır.

4.1.2. Karbonat Çöktürmesi

Metal karbonat çöktürmesi yaygın olarak kullanılmamakla birlikte hidroksit çöktürmesine göre daha cazip bir yöntemdir [7].

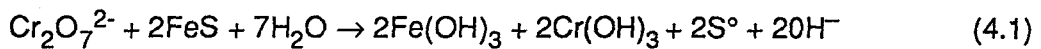
- 1- Çökelme, hidroksit çöktürmesine göre daha düşük pH'da gerçekleşmektedir.
- 2- Metal karbonat çökeleği hidroksitlere göre daha yoğun olmakta ve daha iyi çökelmektedir.
- 3- Karbonat çöktürmesiyle elde edilen çamurun süzülmesi daha kolaydır.

4.1.3. Sülfür Çöktürmesi

Metaller hidrojen sülfür veya çözünebilen bir sülfür tuzu kullanılarak metal sülfürler olarak çöktürülebilir. Metal sülfürlerinin çözünürlükleri artan pH ile azalır ve metal hidroksitlerinin aksine optimum pH oluşumu görülmez. Sülfür çöktürmesine dayanan iki temel proses mevcuttur. Bunlar, çözünmüş sülfürle çöktürme ve çözünürlüğü az sülfür ile çöktürmedir.

Çözülmüş sülfür prosesinde, pH kontrol altında tutularak atıksuya çözünebilen sülfür bileşikleri (Na_2S veya NaHS gibi) ilave edilmektedir. İlave edilen sülfür dozajı özel iyon elektrodlarla veya peroksitle oksidasyon yöntemi ile kontrol altında tutulmakta, böylece reaktörde koku problemi önlenabilmektedir [8]. Seyreltik metal atıklarında Na_2S kullanılarak flokulasyon ve sülfür fazlası aynı anda bir demir tuzu ilavesi ile kontrol edilmektedir. Floklar ve katı faz daha sonra yukarı akışlı bir filtreden geçirilerek sudan ayrılmaktadır.

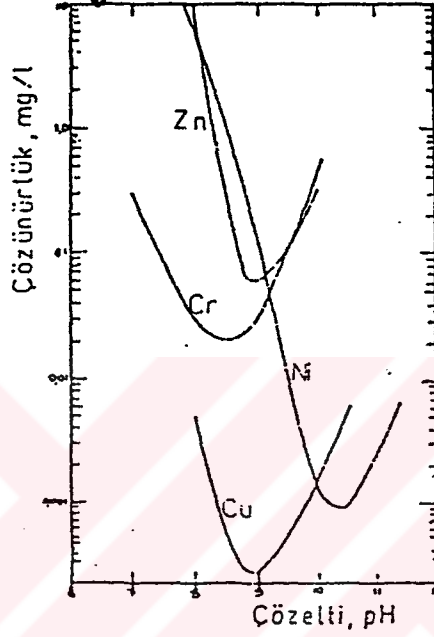
Çözünmemiş sülfür (sülfeks) prosesinde metallerin çöktürülmesinde sülfür kaynağı olarak, taze çökelmiş FeS çamuru kullanılmaktadır. FeS suda yukarıda bahsedihen çözünebilir sülfür bileşiklerinden daha az çözünürlüğe sahiptir. Bu nedenle sülfür dozajı kontrol altında tutulabilmekte ve H_2S oluşumu önlenmektedir. Demir iyonu da ayrıca sülfür çözünürlüğünü kontrol altında tutarak H_2S oluşumunu önlemektedir. FeS kullanılarak Cr^{6+} iyonlarının alkali pH'da Cr^{3+} 'e indirgenmesi iyi netice vermektedir ve Fe^{2+} iyonları indirgemedi katalizör etkisine sahip olmaktadır [8]. Bununla birlikte stokiometrik dozajın üç misli FeS gerektiği de saptanmıştır [8].



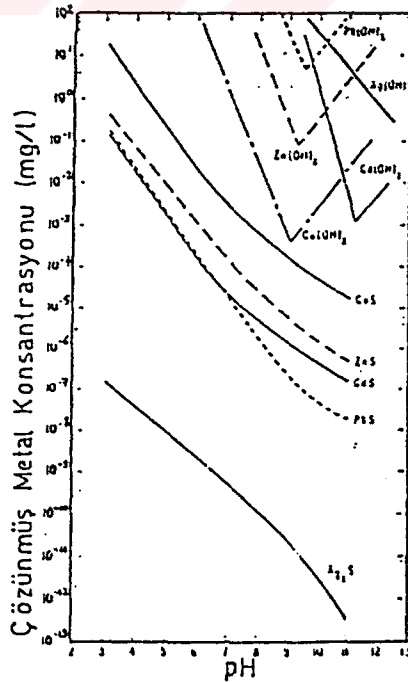
reaksiyonunda da görüldüğü gibi pH 8-9'da, altı değerlikli kromun indirgeme gerekmeden doğrudan hidroksit olarak çöktürülmesi mümkündür. Oluşan çamur demirhidroksit ve kromikhidroksit içermektedir. Reaksiyonda oluşan OH^- iyonları pH ayarlaması gerektirir.

Sülfür çöktürmesi yöntemi, hidroksit çöktürmesiyle karşılaştırıldığında bazı avantajlara sahiptir. Bunlar aşağıdaki gibi özetlenebilir.

- 1- Metal sülfürlerin hidroksitlere göre çözünürlükleri daha az olduğundan sülfürle çöktürme hidroksit çöktürmesine göre daha verimlidir. Metal hidroksit ve sülfürlerinin çözünürlükleri Şekil 4.2'de görülmektedir.
- 2- Sülfür çöktürmesinde hidroksit çöktürmesinin aksine optimum pH oluşumu görülmemektedir.



Şekil 4-1. Metallerin pH'ya bağlı çözünürlükleri [6]



Şekil 4-2. Metal hidroksit ve sülfürlerinin çözünürlükleri [6]

- 3- Sülfürle çöktürme suda kuvvetli kompleks yapıcılar bulunduğunda da uygulanabilmektedir. Sülfür, çoğu kompleksten metal iyonlarını ayırarak çöktürmektedir [3]. Kompleks bağlı metaller halinde Fe^{2+} iyonlarının ortamda bulunması verimi arttırmaktadır. $Fe SO_4$ kullanımı bu esasa dayanmaktadır [1].
- 4- Çöktürücü olarak FeS kullanıldığında Cr^{6+} iyonları indirgemeye gerek kalmadan çöktürülebilir.
- 5- Hidroksit çöktürmesine göre daha az çamur oluşmaktadır.

Yukarıda açıklanan avantajlara rağmen sülfür çöktürmesinin bazı dezavantajları da şöyle özetlenebilir:

- 1- Sülfür çöktürmesinde kullanılan kimyasal madde asidik bir atıksu ile temas ettirildiğinde hidrojen sülfür buharları çıkacağı için pH'nın 8 ilâ 9.5 arasında tutulacak şekilde kontrol edilmesi gerekmektedir.
- 2- Oluşan çamurun uzaklaştırılması bir sorun teşkil etmektedir.
- 3- Gerekinden fazla sülfür ilavesi aşağıdaki reaksiyonlarda görüleceği gibi H_2S oluşumuna neden olmaktadır.
$$Na_2S + H_2O \rightarrow 2Na^+ + S^{2-} + H_2O \quad (4.2)$$
$$2NaS^- + 2H_2O \rightarrow 2OH^- + H_2S + 2Na^+ \quad (4.3)$$
- 4- Sülfür iyon konsantrasyonu kontrol edilmediğinde kalay, cıva ve gümüş ile kompleks oluşturmaktadır. Ayrıca siyanürler Fe^{2+} iyonu ile oldukça kuvvetli ferrosiyanür kompleksleri yaparak krom indirgemedi girişime neden olmaktadır [8]. Bu yüzden siyanür içeren atıksuların ayrılarak arıtılması gerekmektedir.

4.2. Kimyasal Çöktürmede Yeni Geliştirilen Yöntemler

Hidroksit ve sülfür çöktürmesinin dezavantajlarını gidermek ve daha yüksek verim sağlamak amacıyla sülfeks prosesi ile metal giderme, carbamat çöktürmesi ve oksalat çöktürmesi gibi yöntemler geliştirilmiştir.

4.2.1. Sülfeks Prosesinin Geliştirilmesindeki Amaç ve Kompleks Bağlı Metallerin Gideriminde Uygulanması

Sülfür çöktürmesinin dezavantajlarında belirtilen kompleks oluşumu ve koku problemleri, sülfür kaynağı olarak çözünürlüğü çok yüksek bir tuz kullanıldığında meydana gelmektedir. Bu yüzden çözünürlüğü çok yüksek olmayan sülfür tuzlarının kullanılması daha uygundur. Burada dikkat edilecek nokta çöktürme için kullanılacak sülfür tuzu çözünürlüğünün, çöktürülmek istenen metal sülfürden daha yüksek olması gerektiğidir. Tablo 4.1'de görülebileceği gibi FeS bu özelliği sağlamakta ve sülfeks prosesinin temel bileşeni olmaktadır.

Tablo 4-1. Bazı Metal Sülfürlerinin Çözünürlükleri [6]

Metal İyonu	Sülfür İyonu (mol/l)
Mn ²⁺	3.75 - 10 ⁻⁸
Fe ²⁺	6.1 - 10 ⁻¹⁰
Zn ²⁺	3.46 - 10 ⁻¹²
Ni ²⁺	1.18 - 10 ⁻¹²
Sn ²⁺	3.1 - 10 ⁻¹³
Cu ²⁺	1.7 - 10 ⁻¹³
Pb ²⁺	1.8 - 10 ⁻¹⁴
Ca ²⁺	6.0 - 10 ⁻¹⁵
Ag ²⁺	3.4 - 10 ⁻¹⁷
Bi ³⁺	4.8 - 10 ⁻²¹
Cu ²⁺	9.2 - 10 ⁻²³
Hg ²⁺	4.5 - 10 ⁻²⁵

Sülfeks prosesi 1977 yılında Murray C. Scott tarafından geliştirilmiş yeni bir arıtma yöntemidir. Sistem nötralizasyonu takiben demir sülfür ve polimer ilavesi ile çöktürme ve filtrasyon işlemlerinden oluşmaktadır [6].

Çöktürme sonucu elde edilen demir sülfür çamuru 0.02 ppb-mertebeğinde sülfür iyonu içermekte, dolayısıyla H₂S oluşumuna bağlı koku problemi olmamaktadır [6].

Proses sadece metal sülfürleri çöktürmekle kalmayıp Cr⁶⁺ iyonlarının indirgemeye gerek kalmadan Cr(III) hidroksitleri şeklinde pH 8-9'da çökmesini sağlamaktadır.

Sistem hidroksit prosesi ile aynı ekipmana sahip olup sadece demir sülfür dozlama ünitesi gerekmektedir [6].

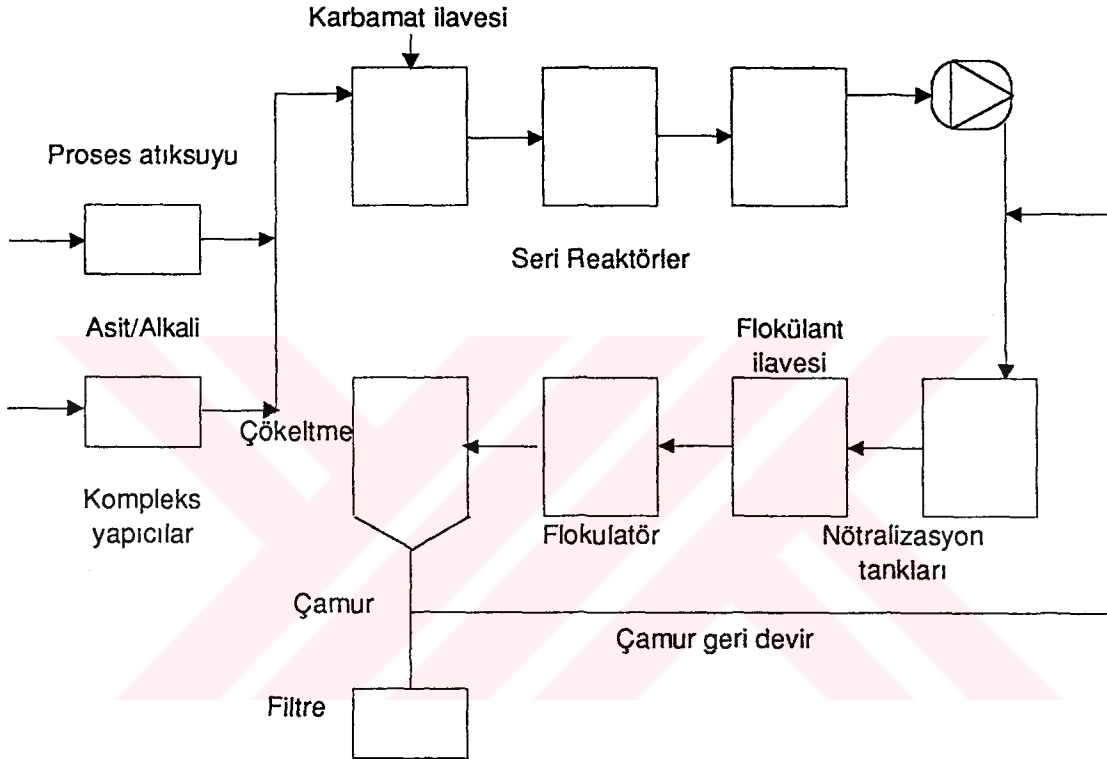
Atıksuda metallerle kompleks yapan şelatlar bulunduğunda sülfeks prosesi, yüksek pH'da hidroksit çöktürmesinden daha iyi sonuç vermektedir. Kompleks olarak EDTA ve Rochelle tuzu kullanılarak yapılmış olan Jar Test deneyi sonuçları Tablo 4-2'de gösterilmektedir.

Tablo 4-2. Rochelle Tuzu ve EDTA ile Kompleks Olarak Bağlı Metallerin Hidroksit Çöktürmesi ve Sülfeks Prosesi ile Arıtım Sonuçları [6]

Kompleks	Cu (mg/l)		Cd (mg/l)		Cr (mg/l)		Ni (mg/l)		Zn (mg/l)		Fe (mg/l)	
	OH	FeS	OH	FeS	OH	FeS	OH	FeS	OH	FeS	OH	FeS
A 127 mg/l Rochelle 45 mg/l EDTA	1.2	0.01	4.4	2.9	0.47	0.40	1.8	0.88	1.5	1.4	-	0.31
B 127 mg/l Rochelle	0.18	<0.01	0.67	<0.01	0.20	0.20	1.2	0.18	0.02	0.02	-	0.20
C 45 mg/l EDTA	1.8	<0.01	4.8	2.9	<0.05	<0.05	1.3	1.4	2.2	1.5	-	0.12
D 22.5 mg/l EDTA 63.5 mg/l Rochelle	0.25	0.01	3.2	2.0	0.12	0.05	1.2	0.49	0.15	0.63	-	0.08
E 11.25 mg/l EDTA 31.75 mg/l Rochelle	0.14	<0.01	24	1.3	<0.05	<0.05	1.1	0.33	0.05	0.27	-	<0.05
F 4.5 mg/l EDTA 12.5 mg/l Rochelle	0.04	<0.01	1.3	0.42	<0.05	<0.05	1.0	0.18	0.02	0.06	-	<0.05

4.2.2. Karbamat Çöktürmesi

Gerek hidroksit gerekse sülfür çöktürmesinde uzaklaştırılması gereken ve inorganik yapıda bulunan çamur problemi ile karşı karşıya kalınmaktadır. Çöktürmede tiyokarbamat kullanımı oldukça yeni bir yöntem olup kompleks halde metal içeren bir endüstriyel atıksuyun arıtılmasında pilot arıtma tesisi olarak uygulanmış ve başarılı olunmuştur [9]. Şekil 4-3'de bu tesisin şeması görülmektedir.



Şekil 4-3. Karbamat çöktürmesi - Pilot tesis akım şeması

Tiyokarbamatlar kuvvetli komplekslerle bağlı metal arıtımında yüksek verim sağlamıştır. Yapılan denemelerde reaksiyon süresinin 20 dakika olduğu gözlenmiştir. Çamurun geri devri reaksiyona girmemiş karbamatın tekrar kullanılmasını sağlamıştır [9].

Tablo 4-3'de metal giderimi için gerekli tiyokarbamat dozajları verilmektedir.

Tablo 4-3. Bazı Metaller İçin Gerekli Tiyokarbamat Dozajları [9]

Metal (1 mg/l)	Tiyokarbamat Dozu (mg/l)
Pb	5
Cd	8
Zn	13
Cu	14
Ni	14
Hg	5
Ag	5
Mn	15
$Cr^{6+} \rightarrow Cr^{3+}$	8

Bu konuda yapılan çalışmalarda, $FeSO_4$ çöktürmesiyle oluşan çamurun % 32'lik katı madde muhtevasına karşılık karbamat çamurunun % 46-51 oranında katı madde içerdiği ve bünyesinde ağırlık bazında % 15 bakır bulunduğu saptanmıştır. Ayrıca bu yöntemde diğer konvansiyonel yöntemlerden daha az çamur oluşmaktadır. Hatta en iyi işletme koşullarında çamur miktarında % 93'lük bir azalma bile sağlanabilmektedir [9]. Ni^{2+} konsantrasyonunun 50 mg/l'ten az olduğu atıksuya uygulanabilmektedir [4]. Karbamat çöktürmesi sisteminin enerji ve ilk yatırım maliyeti fazla yüksek olmayıp, işletme maliyeti yüksektir.

4.2.3. Oksalat Çöktürmesi

Oksalat çöktürmesi yüksek konsantrasyonlarda ve kompleks metal içeren elektriksiz kaplama banyoları atıksularından metal gideriminde % 95-% 99 arasında verim sağlamış, oldukça yeni bir yöntem olup henüz araştırma safhasındadır [10].

Sistemde çöktürmeden önce gerektiğinde atıksu 25°C-75°C'de havalandırılarak organik maddelerin oksidasyonu sağlanmaktadır. Daha sonra atıksuya oksalat ilave edilerek bakır, kobalt, nikel gibi metallerin çözünmeyen oksalatları çöktürülmektedir. Çöktürme işleminden sonra EPA'nın öngördüğü standartlara ulaşmak için sülfür çöktürmesi yapılmaktadır [10].

Metal-oksalat çökeleğinde yüksek saflıkta bulunan bakır, nikel, kobalt gibi metaller geri kazanılıp yan ürün olarak değerlendirilmektedir. Tablo 4-4'de oksalat çöktürmesi ile metal geri kazanımına ait çalışmalar görülmektedir.

Tablo 4.4. Elektriksiz Kaplama Çözeltilerinden Oksalat Çöktürmesi ile Metal Giderilmesi [10]

Sistem	Yöntem	Giriş Konsantrasyonu (mg/l)	Organik Madde (mg/l)	Oksalat Çöktürmesi ile Metal Giderimi (%)	Çıkış Metal Konsantrasyonu (mg/l)
Nikel-Sitrik Asit	Oksalat çöktürmesi	20,000 Ni	60,000	99.0	-
Nikel-Sitrik Asit	Oksidasyon + oksalat çöktürmesi	20,000 Ni	20,000 TOC	99.1	49.8
Kobalt-Sitrik Asit	Oksidasyon + oksalat çöktürmesi	4,282 Co	4,000 TOC	98.0	34.0
Bakır-EDTA	Oksalat çöktürmesi	10,000 Cu	10,000	95.4	-
Bakır-EDTA	Oksidasyon + oksalat çöktürmesi	10,000 Cu	3,600 TOC	90.3	4.9
Elektriksiz Nikel Kaplama Atıksuyu	Oksalat çöktürmesi	2,880 Ni	38,100 TOC	77.1	-
Elektriksiz Nikel Kaplama Atıksuyu	Oksidasyon + oksalat çöktürmesi	2,880 Ni	12,000 TOC	99.7	7.5
Elektriksiz Nikel Kaplama Atıksuyu	Oksidasyon + iyon değişimi	2,880 Ni		92.5	21.7

BÖLÜM 5. İNDİRGEME YÖNTEMİ İLE METALLERİN ARITILMASI

5.1. İndirgemenin Teorisi

İndirgeme yöntemi ile atıksulardaki metal iyonlarının element hale dönüştürülmesinde indirgenme, sistemde elektron alışverişi ile oksidasyon-redüksiyon reaksiyonlarının bir arada oluşması ile gerçekleşmektedir. Metal iyonların indirgenmesi elektrokimyasal ve kimyasal yöntemlerle gerçekleşmektedir.

Elektriksel potansiyel uygulaması yöntemine dayanan elektrokimyasal indirgemedede metal iyonu, aktiflik sıralamasında kendisinden daha aktif olan bir metalin yükseltgenmesi vasıtasıyla indirgenir [11]. Örneğin kadmiyum, nikel, kobalt, bakır, gümüş gibi iyonlardan birini içeren çözeltiye daldırılan demir elektrotlar, bir iletken telle bataryaya bağlanıp elektrotlara akım verildiğinde elektrottan çözeltiye geçen Fe^{2+} iyonları yukarıda sayılan iyonları element halde indirger. İndirgenen metal iyonları element halde demir elektrot üzerinde toplanırlar.

Üçüncü bölümde teorisi ve uygulamaları hakkında detaylı bilgi verilen sementasyon prosesi de bir elektrokimyasal indirgeme yöntemi olup, demir elektrotlardan farklı olarak demir talaşı veya granül demir kullanılır ve dışarıdan elektrik akımı vermek gerekmez. Ayrıca elektrolizle de metal iyonunun indirgenmesi mümkün olup bakırın elektrolizinden bu bölümde bahsedilecektir.

Kimyasal indirgeme yönteminde ise metal iyonları sodyum bisülfid, sodyum metabisülfid, hidrazin, sodyum borhidrür, demir tuzları gibi indirgeyici maddeler vasıtasıyla indirgenirler. Bu kimyasal indirgeyiciler içerisinde sodyum borhidrür kullanımı araştırma ve geliştirme aşamasında olup ayrıca incelenecektir.

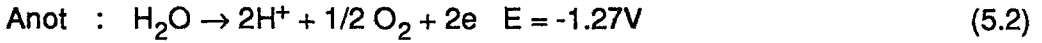
Elementel hale indirgenemeyen tek istisna olan Cr^{6+} iyonları gerek kimyasal gerekse elektrokimyasal yöntemlerle Cr^{3+} e indirgenmektedir. Cr^{6+} iyonunun bu farklı özelliği nedeniyle elektrokimyasal ve kimyasal krom indirgemesinden bu bölümde bahsedilecektir.

5.2. Bakırın Elektrolizle İndirgenmesi

Yapılan araştırmalar sonucu Diamond Shamrock Firması köpük polyesterden korozyona dayanıklı, yüksek yüzey alanına sahip bir katot geliştirmiştir [12]. Ağ şek-

lindeki yapısı nedeniyle bu katotun yüzey alanı kendi geometrik alanının 20 katı kadardır. Ağ şeklinde bir elektrokimyasal hücre yapısında olan bu katota sünger katot adı verilmiştir. İşletme esnasında üzeri metal kaplanan bu katot metal tutma kapasitesi aşıldığında yeni katotlar devreye alınmaktadır.

Yöntemin teorisi oksidasyon-redüksiyon reaksiyonuna dayanmaktadır. Reaksiyonda elektron alışverişi dışarıdan bir elektrik akımı verilmesiyle sağlanmaktadır. Hücrenin içinde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



Elektrolit içerisindeki Cu^{2+} iyonları dışarıdan verilen elektrik akımı ile element hale indirgenerek sünger katot üzerinde toplanmaktadır.

Uygulanan bu yüksek yüzeyli katodik elektroliz teknolojisi ile seyreltik ve şelatlı yıkama atıksularında % 80-85 verimle bakır giderilmektedir. 3 ila 11 arasında değişen giriş pH aralığının kompleks bakır gideriminde çok az etkisi olduğu görülmüştür. Bu nedenle pH kontroluna gerek olmadığı anlaşılmıştır [12].

50 mg/l üzerindeki giriş bakır konsantrasyonunun giderme verimi üzerinde bir etkisi olmadığı ancak bu konsantrasyonun altında verimin önemli derecede düştüğü gözlenmiştir [12].

5.3. Altı Değerlikli Kromun İndirgenmesi

Altı değerlikli kromun toksik etkisi üç değerlikli kromdan daha fazla olup, üç değerlikli kroma göre çözünürlüğü oldukça yüksektir.

Kimyasal krom indirgemede krom asit ortamda bir indirgeyici kullanılarak üç değerlikli kroma indirgenir. pH 5'in üstünde indirgeme yavaş cereyan ettiği için pH 2-3 arasında tutulur. İndirgeyici olarak kükürt dioksit, sodyum bisülfid, sodyum metabisülfid gibi indirgeyiciler kullanılmaktadır.

Kimyasal krom indirgeme tamamen geliştirilmiş, denenmiş ve güvenilir bir teknolojiye sahiptir. Enerji ihtiyacı azdır. %99.7'lik verimle Cr^{6+} konsantrasyonu 0.05 mg/l'ye düşürülebilmektedir. Buna karşın bazı dezavantajları aşağıdaki şekilde özetlenebilir [13].

- Kükürt dioksit, sodyum bisülfid, sodyum metabisülfid gibi sülfür bileşikler birer indirgeyici madde olmalarına karşın, uygulamada teorideki indirgeme

kapasitesine sahip olamamaktadırlar. Çünkü SO_2 suda çözündüğünde H_2SO_3 'e dönüşür. Benzer şekilde sodyum tuzları da suda çözündüğünde hidrolize uğrayarak H_2SO_3 oluşur. Reaksiyon pH 2-3 arasında hızlı cereyan eder. Ancak bu pH aralığında SO_3 'ün açığa çıkması nedeniyle bir koku problemi olmaktadır. pH 4'ün üzerinde ise reaksiyon çok yavaştır.

- Atıksudaki krom konsantrasyonunun yüksek olması halinde kullanılan kimyasal maddenin maliyeti artmaktadır.
- Krom hattı atıksularının nötral pH'da olması nedeniyle krom indirgemede fazla miktarda asit kullanılmaktadır.
- Çözünmüş oksijen konsantrasyonu yüksek olduğunda, sodyum bisüfit tüketimi artmaktadır.

Bu koşulların konvansiyonel indirgeme yöntemleri üzerindeki olumsuz etkileri araştırmacıları alternatif yöntemler geliştirmeye sevk etmiştir. Bu yöntemler FeS , FeSO_4 , demir talaşı ile indirgeme ve elektrokimyasal indirgeme olarak adlandırılmaktadır [14].

5.3.1. Demir Sülfat ile İndirgeme

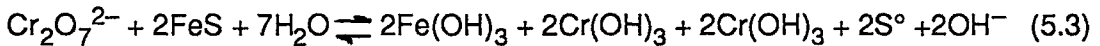
Demir (II) tuzlarının nötral ve alkali pH'larda krom indirgenmesinde önemli bir rolü olduğu literatürde belirtilmiştir [15]. Cr^{6+} iyonları Cr^{3+} iyonlarına indirgenerek $\text{Cr}(\text{OH})_3$ halinde çökmektedir. Fe^{2+} iyonlarının, okside olmasıyla meydana gelen $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleği koagülant yapıda olup diğer metaller $\text{Fe}(\text{OH})_3$ çökeleği üzerinde adsorblanabilmektedirler [15].

Bu avantajının yanısıra çamur oluşum hızının çok yüksek olması gibi bir dezavantajı vardır. Bu yüzden özellikle düşük konsantrasyonlarda krom indirgemede daha iyi bir yaklaşımdır [13].

Bu yöntem siyanür içeren atıksularda uygulanmamalıdır. Çünkü siyanürlerin demirle yaptığı ferrosiyanür kompleksleri oldukça kararlıdır [13].

5.3.2. Demir Sülfür ile İndirgeme

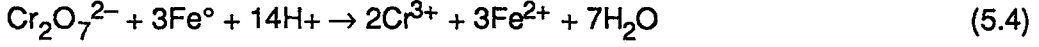
İndirgeyici olarak FeS kullanılması halinde pH 8-9 civarında



reaksiyonu ile Cr^{6+} iyonu indirgemeye gerek kalmadan çöktürülmektedir. Bu halde krom, kromhidroksit olarak çökmektedir.

5.3.3. Elementel Demir (demir talaşı) ile İndirgeme

İndirgeyici olarak demir talaşı kullanıldığında asidik koşullarda (pH 2-3 civarında)



reaksiyonu ile krom indirgenmektedir [3].

5.3.4. Elektrokimyasal İndirgeme

Cr^{6+} konsantrasyonu 25 mg/l'den az olduğunda elektrokimyasal indirgeme ile krom indirgemesi en etkili yöntemdir [13]. Proseste demir elektrodlarından geçirilen elektrik akımı demir elektrodun harcanarak çözeltiye Fe^{2+} halinde geçmesini sağlamaktadır. Fe^{2+} iyonları Cr^{6+} iyonlarıyla reaksiyona girerek Cr^{3+} iyonlarını oluşturmaktadır. pH aralığı 6-9 olup, bu aralıkta $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ve $\text{Cr}(\text{OH})_3$ çökmektedir [13].

Bu prosesin asıl dezavantajı büyük miktarda çamur oluşmasıdır. Bununla birlikte krom konsantrasyonu 20 mg/l'yi aştığında bu yöntemin uygulanması, konvensiyonel sistemlere göre daha az kimyasal madde tükettiği için maliyet açısından daha avantajlıdır. Elektrokimyasal proseslerin kullanılmasıyla Cr^{6+} konsantrasyonunun 0.05 mg/l'den daha düşük konsantrasyona düşürüldüğü görülmüştür. Proseste oluşan metal hidroksitleri jelatinimsi bir yapıda olup birlikte çöktürme için idealdir. Proses pH 6-9 arasında çalıştığı için asit gereksinimi de az olmaktadır [13].

5.4. Sodyum Borhidrür ile İndirgeme

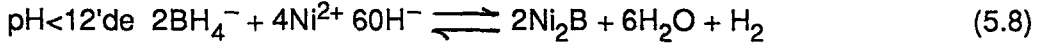
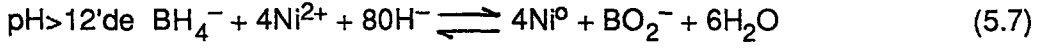
Sodyum borhidrür - 1.23 Volt'luk standart redoks potansiyeli değerine sahip olup, alkali çözeltilerde geniş bir zaman periyodunda çözünmüş halde reaksiyona girmeden kalabilmektedir [16]. Reaksiyon (5.5)'de görüleceği gibi 8 elektron vererek yükseltgenir.



İki değerlikli metal iyonlarının element hale indirgenmesi aşağıdaki reaksiyon ile açıklanabilir.



Ancak konu ile ilgili literatür incelendiğinde iki değerlikli nikelin pH'ya bağlı olarak borhidrürle aşağıdaki reaksiyonları verdiği de bazı araştırmacılar tarafından savunulmaktadır [17].



(5.7) ve (5.8) no.lu reaksiyonlar nikel indirgenmesi kısmında tekrar ele alınacaktır.

Tablo 5-1'de çeşitli metallerin ağırlık bazında sodyum borhidrür ile giderim oranları verilmiştir [16].

Tablo 5-1. Sodyum Borhidrür ile İndirgemedeki Çeşitli Metaller İçin Ağırlık Oranları

Metal İyonu	Ağırlık Oranı (gr. indirgenen metal/gr NaBH ₄)
Cd ²⁺	12
Co ²⁺	6
Cu ²⁺	7
Ag ⁺	23
Pb ²⁺	22
Hg ²⁺	21
Hg ⁺	42
Ni ²⁺	6

İndirgenmek istenen metalin yanısıra ortamda oksidan türler bulunduğu zaman, metal iyonunu indirgemek için gerekli olan borhidrürün bir kısmı bu oksidanların indirgenmesinde harcanacağından daha fazla sodyum borhidrür ihtiyacına neden olmakta, bu da prosesin maliyetini olumsuz yönde etkilemektedir [16]. En yaygın oksidan türlerinden biri de çözünmüş oksijen olup indirgenmiş metaller ve sodyum borhidrürle reaksiyona girer. Ön arıtma ile oksijen giderilebilmesine rağmen sodyum-borhidrür ortamda mevcut olan su ile reaksiyona girerek suyun indirgenmesine ve H₂'nin açığa çıkmasına neden olur [16].

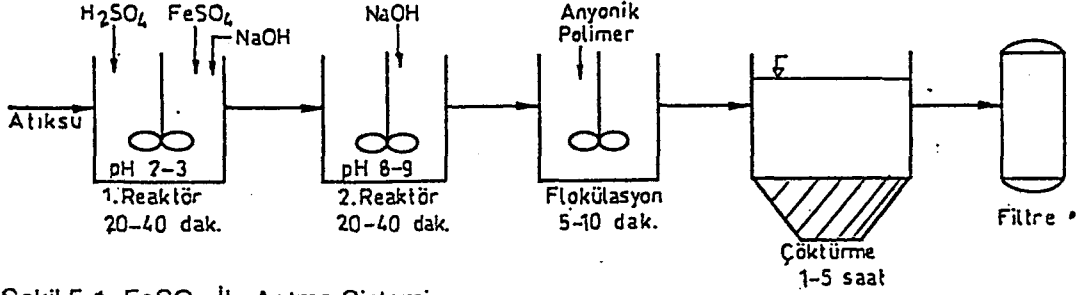


pH'nın 9'dan küçük olduğu değerlerde bu reaksiyonun kinetiğinin aşağıdaki gibi olduğu belirtilmektedir.

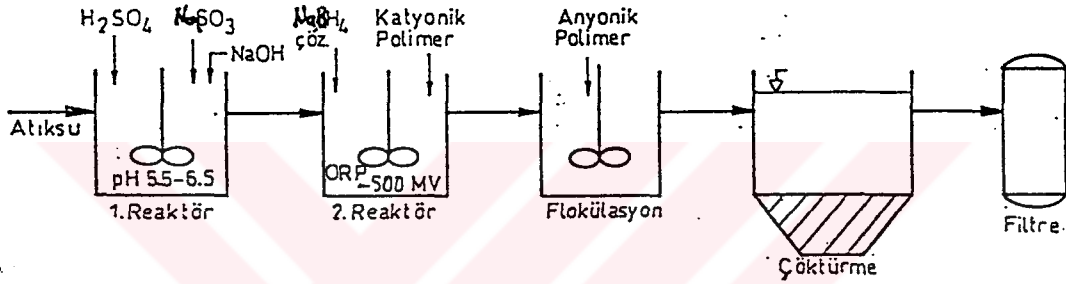
$$-\frac{d[\text{BH}_4^-]}{dt} = 6.62 \times 10^{12} \cdot e^{-4680/T} \cdot [\text{H}^+][\text{BH}_4^-] \quad (5.10)$$

Sodyum borhidrür ile indirgeme, 1984'ün başlarında baskı devre üretimi yapan bir tesisin kompleks bağlı-metal içeren atıksularının arıtımında, laboratuvar koşullarında iyi netice alındıktan sonra, demir sülfat arıtım ekipmanlarında değişiklik

yapılmadan sadece demir sülfat yerine sodyum borhidrür kullanılarak ve oksidasyon-redüksiyon potansiyeli ölçen bir cihaz eklenerek uygulanmıştır [18]. Arıtma düzeni Şekil 5-1 ve 5-2'de görülmektedir.

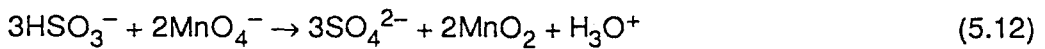
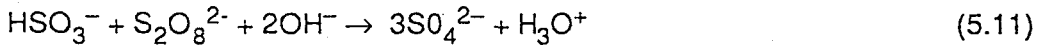


Şekil 5-1. FeSO₄ İle Arıtma Sistemi



Şekil 5-2. NaBH₄ İle Arıtma Sistemi

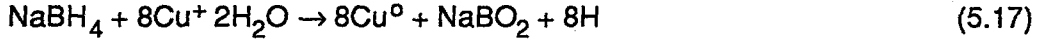
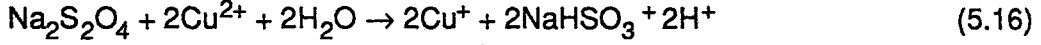
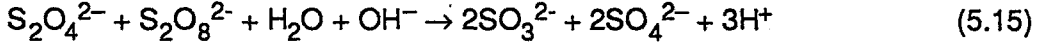
Şekil 5-2'de görülen arıtma düzeneğinde ilk reaktöre seyreltik kireç çözeltilisine sodyum metabisülfite tozu ilave edilerek hazırlanmış % 10'luk sodyum bisülfite beslenmiştir. Kireç ilavesinin amacı SO₂ gaz çıkışının önlenmesidir. Bu çözeltilinin ORP değeri -200 mV olup pH 6-7 civarında atıksuya verilmektedir. Bisülfite atıksudaki persülfite, permanganat, peroksit veya oksijen gibi oksitleyicileri nötrale eder ya da indirger. Ancak metal katyonları indirgemez. Bisülfite reaksiyonları aşağıda görülmektedir.



İkinci reaktörde, flokülasyonu ve çökelmeyi olumsuz etkileyecek H₂ gazının oluşumunu önlemek için 1/10'luk sodyum borhidrür çözeltilisi verilmektedir. Sodyum borhidrür, sodyum bisülfite reaksiyona girerek sodyum ditionit oluşturmaktadır.



oluşan ditionit kalan oksitleyici maddeleri nötrale eder ve metal katyonları indirger.



Baskı devre üretimi tesisinin atıksuyuna uygulanan bu arıtma neticesinde elde edilen sonuçlar şöyle özetlenebilir.

- Optimum işletme koşullarında kimyasal indirgemenin tamamlanması 20-30 dakika sürmektedir.
- Çıkış suyunda 1 mg/l Cu bakır konsantrasyonu elde edilmiştir. Oluşan çamur kuru ağırlık bazında % 80 bakır içermektedir (FeSO_4 sisteminde bu oran % 5'den daha azdır).
- NaBH_4 ile birlikte NaHSO_3 kullanımı maksimum bakır giderimi sağlamak ve çökelmede karşılaşılan çamurun stabilizasyon zorluğunu gidermektedir. Çünkü NaHSO_3 dozajı çok az olduğunda çamurun stabilizasyonu hidrojen gazı kabarcıkları nedeniyle güçleşmekte, dozaj çok fazla olduğunda ise flokların koagülasyonu güçleşmektedir [18].

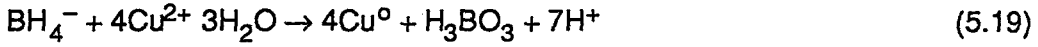
Bu çalışmada sodyum borhidrürün indirgeme mekanizması tam olarak açıklanamamıştır. Sulu çözeltilerde metal ve borhidrür sisteminin kimyası ve kinetiği konusundaki bilgi eksikliği, C.Gomez-Lahoz ve ekibini bir kinetik model geliştirmek amacıyla çalışmalara yöneltmiştir [16].

Bu ekibin bakır ve kobalt indirgemesi üzerine yaptıkları çalışmalar aşağıda açıklanmaktadır. Ayrıca yine bu ekibin kabul ettiği iki değerli metal iyonlarının borhidrürle indirgenme reaksiyonları ve reaksiyon kinetiği (5.5), (5.6), (5.9) ve (5.10) no.lu reaksiyonlar olup bu bölümün başında ifade edilmiştir.

5.4.1. Sodyum Borhidrür ile Bakırın İndirgenmesi

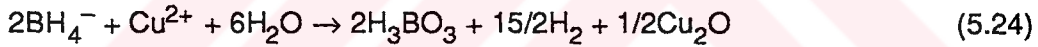
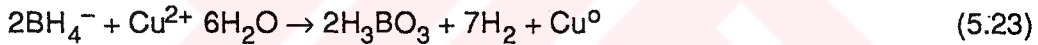
Bu çalışmada 25-43 mg/l arasında Cu^{2+} içeren çözeltiler musluk suyu ile hazırlanmıştır. Sodyum borhidrürün 0.25-0.5 molarlık sulu çözeltisi 0.5 N NaOH ile stabilize hale getirilmiştir. Çözünmüş oksijeni gidermek için gerekli olan sodyum bisülfid, sodyum ditionit ilavesi ile sağlanmıştır ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ suda çözünerek sodyum bisülfid oluşturmaktadır).

Cu^{2+} iyonu içeren çözeltilere NaBH_4 ilave edildiğinde (5.5) no.lu reaksiyona ilave olarak aşağıdaki reaksiyonlar da meydana gelmektedir [19].



(5.20), (5.21) ve (5.22) no.lu reaksiyonlar ortamda çözünmüş oksijen mevcut olduğunda indirgenen bakır türlerinin tekrar oksidasyona uğradığını göstermektedir.

Laboratuvar ölçekli çalışmalar pH 7 civarında bakırın şudan daha hızlı indirgendiğini göstermiştir [19]. Ancak Cu^{2+} iyonlarının indirgenmesi esnasında çözelti pH'sı düşerken suyun indirgenme hızı artmaktadır. Bu durum H^+ iyonu oluşum ve tüketim hızları eşit olana dek sürmektedir [19]. pH kontrol edilmediğinde Cu^{2+} iyonlarının indirgenme stokiometrisi (5.23) ve (5.24) no.lu reaksiyonlarda görüldüğü gibi değişmekte, (5.18) ve (5.19) no.lu reaksiyonlardaki borhidrür tüketiminin 8 veya 16 katı kadar borhidrür kullanılmaktadır.



Tablo 5.2'de değişik işletme koşullarında bakırın gideriminde sağlanan sonuçlar görülmektedir.

Tablo 5.2'de görülebileceği gibi 4 no.lu numunede $[\text{BH}_4^-]/[\text{Cu}^{2+}]$ oranı 2.7 iken 7 no.lu numunede bu oran daha az olmasına rağmen (1.2), 4 no.lu numunede bakırın tamamı Cu^0 olarak indirgenememiştir. Oysa 7 no.lu numunede çözünmüş oksijen giderildiği için daha az NaBH_4 kullanılarak, indirgenen bakırın tamamının metalik formda olması sağlanmıştır.

1 ve 5 no.lu numuneler incelendiğinde daha alkali pH'da daha düşük $\text{BH}_4^-/\text{Cu}^{2+}$ molar oranı ile giderim verimi artmakta ve çamurun kalitesi iyileşmektedir. pH 8.5'un üzerinde önemli bir gelişme görünmemektedir (8 ve 9 no.lu numuneler).

Borhidrürün optimum dozajı aşıldığında H_2 gazı oluşumu çökelmeyi olumsuz etkilemektedir.

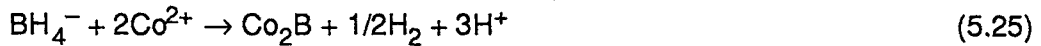
Tablo 5-2. Borhidrürle Bakır İndirgeme Çalışmalarının Sonuçları [19]

Numune No	[Cu ²⁺] ₀ (mg/l)	pH kontrolü	pH çıkış	[BH ₄ ⁻] [Cu ²⁺] ₀	[NaHSO ₃] (μmol/l)	(O ₂) (mg/l)	[Cu ²⁺] çıkış (mg/l)	Çökeleğin yapısı
1	25	6.8-7.2	6.5	1.55	-	9.0	1.50	Cu ₂ O
2	25	6.8-7.2	7.2	4.20	-	9.0	0.03	Cu ⁰ +Cu ₂ O
3	25	8.4-8.6	8.3	4.20	-	9.0	<0.01	Cu ⁰
4	25	8.4-8.6	8.3	2.70	-	9.0	<0.01	Cu ⁰ +Cu ₂ O
5	25	8.4-8.6	8.2	1.30	-	9.0	0.10	Cu ⁰ +Cu ₂ O
6	25	8.4-8.6	8.6	1.40	575	0.3	0.03	Cu ⁰
7	25	8.4-8.6	8.2	1.20	575	0.4	0.06	Cu ⁰
8	25	8.4-8.6	8.6	1.00	575	0.3	0.10	Cu ⁰ +Cu ₂ O
9	25	9.0-9.2	8.8	1.00	575	0.3	0.03	Cu ⁰ +Cu ₂ O
10	37	8.4-8.6	7.0	1.15	575	0.4	0.03	Cu ⁰
11	37	8.4-8.6	8.1	1.00	575	0.4	0.10	Cu ⁰ +Cu ₂ O
12	43	8.4-8.6	8.3	0.80	575	0.3	0.15	Cu ⁰ +Cu ₂ O

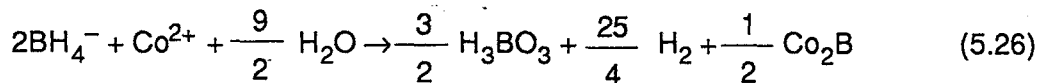
Borhidrürün optimum dozaj gereksinimini mukayese etmek amacıyla distile ve musluk suyu ile hazırlanan kobalt çözeltileri üzerinde yapılan deneylerde musluk suyunda % 30-35 daha fazla borhidrür kullanılmıştır [19]. Araştırmacılar yaptıkları bu deneyler sonucunda musluk suyunda klorlamadan dolayı mevcut olan oksidan türlerin borhidrür tüketimini arttırdığını savunmuşlardır.

5.4.2. Sodyum Borhidrür ile Kobaltın İndirgenmesi

Borürün oluşum stokiometrisinin karmaşıklığı nedeniyle borhidrür ve kobaltın verdiği reaksiyonun, (5.6) no.lu reaksiyonda ifade edilen mekanizmaya uyum sağlamadığı literatürde belirtilmiştir [19]. Bu konuda yapılan çalışmalar sürmekte olup, kobalt için aşağıdaki reaksiyonun gerçekleştiği öne sürülmektedir [19].



Co²⁺'nin Co₂B'ye dönüşümüyle açığa çıkan H⁺ iyonu pH'ın düşmesine neden olmaktadır. pH kontrol edilmediğinde su indirgenmeye uğramaktadır. Bu durumda toplam stokiometri aşağıdaki gibi olmaktadır [19].



Kobalt için yapılan ilk deneylerde ortamdan çözünmüş oksijen giderilmediğinde kobalt hidroksit oluşmuş, (5.25) no.lu reaksiyona bağlı olarak gereken $\text{NaBH}_4/\text{Co}^{2+}$ molar oranından 10 misli daha fazla oranda borhidrür ilavesine rağmen indirgenme sağlanamamıştır [19]. Bu yüzden Tablo 5.3'de sonuçları verilen deneylerde sodyum ditionit kullanılarak çözünmüş oksijen giderilmiştir. 25 ila 40 mg/l arasında kobalt iyonu içeren çözeltiler musluk suyu ile hazırlanmıştır. Bakır deneylerinde olduğu gibi, suda bisüfit tarafından indirgenemeyen türlerin mevcut olduğu distile su ve musluk suyu kullanılarak hazırlanan çözeltilerde borhidrür tüketimi incelenerek ispatlanmıştır. Musluk suyunda borhidrür tüketimi distile sudan % 33 fazla bulunmuştur [19].

Tablo 5-3. Borhidrürle Kobalt İndirgeme Çalışmalarının Sonuçları [19]

Numune No	$[\text{Cu}^{2+}]_0$ (mg/l)	pH kontrolü	pH çıkış	$[\text{BH}_4^-] / [\text{Cu}^{2+}]_0$	$[\text{NaHSO}_3]$ ($\mu\text{mol/l}$)	$[\text{O}_2]$ (mg/l)	$[\text{Cu}^{2+}]$ çıkış (mg/l)
1	25	6.8-7.2	6.8	3.25	575	0.5	2.05
2	25	8.4-8.6	8.6	3.95	575	0.3	<0.10
3	25	8.4-8.6	8.2	2.55	575	0.3	7.05
4	25	8.4-8.6	8.3	3.00	575	0.5	0.10
5	25	9.0-9.2	8.9	2.75	575	0.4	0.35
6	25	8.4-8.6	8.4	2.75	575	0.5	0.40
7	40	8.4-8.6	8.2	2.75	575	0.6	<0.10
8	40	8.4-8.6	8.1	2.05	575	0.6	0.15
9	40	8.4-8.6	8.1	2.20	575	0.5	0.10

Tablo 5.3'de görülebileceği gibi çıkış suyunda düşük Co^{2+} konsantrasyonuna ulaşmak amacıyla bakır için gereken orandan daha fazla borhidrür/metal molar oranı gerekmektedir.

1 ve 4 no.lu deneylere bakıldığında pH'nın 7'den 8.5'a çıkarılması hem daha az borhidrür kullanılmasını hem de daha iyi çıkış konsantrasyonu elde edilmesini sağlamaktadır. 5 ve 6 no.lu deneyler mukayese edildiğinde pH'ın 8.5'dan yukarıda tutulmasının gerek borhidrür miktarı gerekse çıkış konsantrasyonu üzerinde etkisi olmamaktadır. Bu durumda pH 8.5 değerinin kobalt için uygun olduğu sonucuna varılabilir.

5.4.3. Sodyum Borhidrür ile Nikelin İndirgenmesi

Yüksek konsantrasyonlarda, kompleks halde bağlı nikel içeren endüstriyel atıksu kaynaklarından en önemlisi elektriksiz nikel kaplama banyolarıdır. Elektriksiz nikel kaplama banyolarında çeşitli kimyasal maddeler kullanılmaktadır. Bunlar nikel iyonlarının kaynağı olan nikel klorür veya nikel sülfat, serbest nikel iyonlarının

indirgenmesi için elektron sağlayan indirgeyici maddeler, nikel iyonlarını çözeltide tutmaya yarayan kompleks yapıcılar, pH değişimlerini kontrol etmek amacıyla kullanılan tampon maddeler olarak sayılabilir. Tablo 5-4'de hipofosfit indirgeyicili elektriksiz nikel kaplama banyolarının bileşimi görülmektedir.

Tablo 5-4. Sodyum Hipofosfit İndirgeyicili Elektriksiz Nikel Kaplama Banyolarının Bileşimi* [17]

Bileşenler	Bazık Banyolar (pH=8-10)		Asidik Banyolar (pH=4-6)			
	Banyo 1	Banyo 2	Banyo 3	Banyo 4	Banyo 5	Banyo 6
Nikel klorür $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	45	30	30			
Nikel sülfat $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$				21	34	45
Sodyum hipofosfit $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	11	10	10	24	35	10
Amonyum klorür NH_4Cl	50	50				
Sodyum sitrat $\text{Na}_3\text{OOCCH}(\text{CH}_2\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	100					
Amonyum sitrat $\text{HOOCCH}(\text{CH}_2\text{COONH}_4)_2$		65				
Amonyum hidroksit NH_4OH	pH ayarı	pH ayarı				
Laktik asit $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$				28		
Malik asit $\text{HOOCCH}_2\text{CHOHCOOH}$					35	
Aminoasetik asit $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$						40
Sodyum hidroksiasetat $\text{CH}_2\text{OHCOONa}$			10			
Propiyonik asit $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$				2.2		
Asetik asit CH_3COOH						10
Süksinik asit $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$					10	
Kurşun nitrat $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$				0.002		
Tıyoüre NH_2CSNH_2						0.001

* Değerler g/l olarak verilmiştir.

Tabloda yer alan organik asitler kompleks yapıcı veya tamponlayıcı maddeler olarak kullanılmaktadırlar. Süksinik asit indirgemeyi hızlandırıcı, tiyoüre ve kurşun nitrat inhibitör olarak kullanılmaktadır.

Banyo atıksuları dışında, çözücüler ve yıkama-durulama suları da elektriksiz kaplama prosesinin atıksu kaynaklarıdır. Çözücüler asidik yapıda olup serbest nikel iyonları içermektedir. Yıkama-durulama suları seyrelmiş kaplama atıksularıdır.

Kompleks yapıcıların tip ve konsantrasyonlarının, yüksek pH'da çöktürme ve sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemleri kullanılarak, nikel gideriminde nasıl etkili olduklarını araştırmak için yapılan çalışmalara ait bulgular Tablo 5-5.'de ve Tablo 5-6.'da görülmektedir.

Tablo 5-5. Nikel Gideriminde Organik Asitlerin Etkisi [17]
(Molar organik asit/molar toplam nikel = 1)

Numune hacmi: 50 ml

Ni^{2+} konsantrasyonu = 6000 mg/l (0.1 M, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ hazırlanmıştır)

A. 6N-NooH ile pH ayarı

Kompleks Yapıcı	pH = 10.0			pH = 12.0		
	NaoH (ml)	$Ni_{2.5}$ (mg/l)	Ni_{18} (mg/l)	NaoH (ml)	$Ni_{2.5}$ (mg/l)	Ni_{18} (mg/l)
Amonyum sitrat	2.7	5500	5500	3.6	5400	5400
Sodyum hidroksiasetat	1.6	9.4	0.4	1.9	3.9	< 0.2
Laktik asit	1.6	21	78	1.9	0.2	< 0.2
Malik asit	2.8	5400	5400	3.4	5.2	7.2
Aminoasetik asit	1.7	2300	2250	2.2	1600	1400
Propionik asit	2.3	8.1	610	2.5	1.5	< 0.2
Asetik asit	2.5	0.7	74	2.7	< 0.2	54
Süksinik asit	3.1	274	< 0.2	3.3	0.0	1.7

$Ni_{2.5}$ ve Ni_{18} , 2.5 ve 18 saatlik çöktürme süresi sonunda ölçülmüş konsantrasyonlardır.

B. pH 7.6'ya ayarlandıktan sonra 0.5 ml stabilize barhidrür çözeltisi ilavesi (% 12 $NaBH_4$ % 40 NaoH)

Kompleks Yapıcı	NaoH (ml)	sonuç pH 20°C	Ni^{2+} (mg/l)	
			20°C	65°C
Amonyum sitrat	1.2	10.2	2470	1900
Sodyum hidroksiasetat	0.6	10.9	0.2	< 0.2
Laktik asit	1.6	11.7	< 0.2	< 0.2
Malik asit	2.3	12.3	0.5	< 0.2
Aminoasetik asit	0.9	11.9	1690	475
Propionik asit	2.2	12.1	< 0.2	< 0.2
Asetik asit	2.1	12.2	< 0.2	< 0.2
Süksinik asit	3.1	8.8	< 0.2	< 0.2

Tablo 5-5.'de görülebileceği gibi 0.1 M nikel ve eşit molar konsantrasyonda asetik, hidroksiasetik, laktik, propionik ve süksinik asit içeren çözeltilerde NaOH ilavesi ile pH 12'de daha iyi giderim elde edilmiştir. Ancak amonyum sitrat ve aminoasetik asit kuvvetli kompleks yapıcılar olduğundan ve pH 12'de dahi kararlı olduklarından iyi bir giderim sağlanamamıştır. pH 7.6'ya ayarlandıktan sonra sodyumborhidrür ilavesi ile sağlanan verim, aminoasetik asit ve malik asit gözönüne alındığında, daha yüksektir. Ancak yine de kuvvetli kompleks yapıcı olmaları nedeniyle konsantrasyonları merteye olarak diğerlerinden epey yüksektir. Bazı numunelerde hidroksit çöktürmesi süresi uzadığında pH'daki dalgalanmalara bağlı olarak Ni^{2+} konsantrasyonu artmakta veya azalmaktadır. Tablo 5-6. incelendiğinde ve Tablo 5.5. ile mukayese

Tablo 5-6. Nikel Gideriminde Organik Asitlerin etkisi [17]
(Molar organik asit/molar toplam nikel = 3)

Numune hacmi: 50 ml -

Ni^{2+} konsantrasyonu = 6000 mg/l (0.1 M. $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ hazırlanmıştır)

A. 6N-NooH ile pH ayarı

Kompleks Yapıcı	pH = 10.0			pH = 12.0		
	NaOH (ml)	$Ni_{2.5}$ (mg/l)	Ni_{18} (mg/l)	NaOH (ml)	$Ni_{2.5}$ (mg/l)	Ni_{18} (mg/l)
Amonyum sitrat	7.4	5380	4943	9.3	5237	4766
Sodyum hidroksiasetat	1.4	5560	235	1.9	79	24
Laktik asit	2.4	76	106	3.2	1.6	< 0.2
Malik asit	6.2	5119	4943	7.5	1.4	1.7
Aminoasetik asit	2.7	6000	5943	3.4	5760	4236
Propionik asit	4.3	41	50	5.1	12.5	0.3
Asetik asit	4.2	< 0.2	1.9	5.6	0.3	1.2
Süksinik asit	6.9	3	1.7	8.3	< 0.2	1.4

$Ni_{2.5}$ ve Ni_{18} , 2.5 ve 18 saatlik çöktürme süresi sonunda ölçülmüş konsantrasyonlardır.

B. pH 7.6'ya ayarlandıktan sonra 0.5 ml stabilize borhidrür çözeltisi ilavesi (% 12 $NaBH_4$ % 40 NaOH)

Kompleks Yapıcı	NaOH (ml)	sonuç pH 20°C	Ni^{2+} (mg/l)	
			20°C	65°C
Amonyum sitrat	2.8	8.9	3060	2970
Sodyum hidroksiasetat	0.3	11.4	1.4	0.4
Laktik asit	0.8	9.5	0.7	< 0.2
Malik asit	5.5	10.2	4250	0.5
Aminoasetik asit	2.1	12.2	3300	2750
Propionik asit	3	10.3	< 0.2	< 0.2
Asetik asit	3.1	10.4	< 0.2	< 0.2
Süksinik asit	5.5	9.6	1.0	< 0.2

edildiğinde hidroksit çöktürmesi ve sodyum borhidrür ile indirgemedede kompleks yapıcı konsantrasyonu arttığında verimin düştüğü görülmektedir. Yüksek konsantrasyonda aminoasetik asit pH 12 gibi yüksek bir değerde bile nikelin çöktürülmesini önlemektedir.

Karakterizasyonu Tablo 5-4'de verilen banyo atıksuları üzerinde uygulanan hidroksit çöktürmesi ve sodyum borhidrür ile indirgeme sonuçları Tablo 5-7.'de görülmektedir.

Tablo 5-7. Hipofosfit İndirgeyicili Elektriksiz Nikel Kaplama Banyo Atıksularının Arıtımı Sonuçları [17]

Numune hacmi: 50 ml

A. 6N-NooH ile pH ayarı

Banyo No*	pH = 10.0				pH = 12.0		
	Ni ₀ ²⁺ (mg/l)	NaoH (ml)	Ni _{2.5} (mg/l)	Ni ₁₈ (mg/l)	NaoH (ml)	Ni _{2.5} (mg/l)	Ni ₁₈ (mg/l)
1	11160	3.1	10500	10700	8.7	9600	9700
2	7440	6.1	6700	6650	15.8	5700	5700
3	7440	3.2	6	6	3.8	4.9	4.4
4	4700	3.4	2200	2150	4.2	400	650
5	7600	7.0	6850	6850	10.5	0.9	1.7
6	10100	5.8	8950	8850	6.5	8120	8200

* Banyo bileşimleri Tablo 5.4'de verilmiştir.

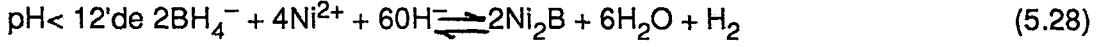
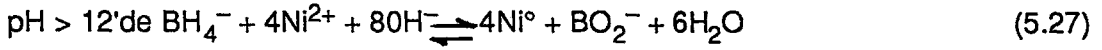
Ni_{2.5} ve Ni₁₈, 2.5 ve 18 saatlik çöktürme süresi sonunda ölçülmüş konsantrasyonlarıdır

B. pH 7.6'ya ayarlandıktan sonra stabilize borhidrür çözeltisi ilavesi (% 12 NaB H₄, % 40 NaoH)

Banyo No.	Ni ₀ ²⁺ (mg/l)	NaoH (ml)	SBÇ (ml)	Sonuç pH	Ni ²⁺ (mg/l)
1	11160	0	4.9 6.4	12.4	7.2 0.6
2	7440	0	10.9 14.3	10.2	2.1 < 0.2
4	4700	0.8	2.0 2.6	12.2	32 29
6	10100	4.8	6.3 8.6	13.4	129 < 0.2

Tablo 5-7.'de görülebileceği gibi yüksek konsantrasyonda amonyum sitrat içeren 1 ve 2 nolu banyo atıksularından (sırasıyla molar sitrat/molar topl. Ni=1.8 ve 2.3) hidroksit çöktürmesiyle nikel giderimi çok güçtür. Sırasıyla aminoasetat/toplam Ni molar oranları 3.9 ve 3.1 olan 4 ve 6 nolu banyo atıksularından hidroksit çöktürmesiyle nikelin yüksek bir verimle giderilmesi mümkün değildir. Aynı atıksulara sodyum borhidrürle yapılan arıtma sonucunda nikel gideriminin yüksek bir verimle sağlandığı görülmektedir.

Organik asitlerle kompleks yapan nikelin indirgenmesinde kullanılan sodyum borhidrürün nikelle verdiği reaksiyonlar pH'ya bağlı olarak şöyle tanımlanmıştır [17].



12'den düşük pH'da Ni_2B 'ye dönüşüm anında gerçekleşmekte, Ni^{2+} 'nin Ni^0 'a indirgenmesi 12'den büyük pH'da gerçekleşmekte ve stokiometrik olarak daha az borhidrür kullanılmaktadır. Gaz çıkışı ve yeşilimsi-siyah renkte çökeleklerin gözlenmesi her iki reaksiyonun gerçekleştiğini gösterir. Ön arıtma amacı ile pH'ın 7.6'ya veya 9.2'ye ayarlanması borhidrür dozajını ve çıkış suyunda Ni^{2+} konsantrasyonunu düşürmüştür [17]. Deneysel veriler sıcaklık artışının nikel giderimini arttırdığını göstermektedir.

5.5. Sodyum Borhidrür ile İndirgeme Yönteminin Değerlendirilmesi

Yapılan literatür araştırması sonucunda, metallerin kimyasal indirgeyici maddeler kullanılarak arıtılmasının metalin geri kazanılmasını sağladığı, konvansiyonel çöktürme yöntemlerine göre daha az çamur oluştuğu, çamur suyunun giderilmesinin daha kolay olduğu, buna bağlı olarak çamurun depolanma ve bertaraf edilme maliyetinin düştüğü görülmektedir.

Sodyum borhidrür ile indirgeme yöntemi henüz araştırma ve geliştirme aşamasında olup, yapılan bir pilot tesis çalışmasında yüksek verim sağlanmıştır [18]. Ancak hâlâ sodyum borhidrürün metallerle verdiği reaksiyonların stokiyometrisi, kinetik sabitleri konusunda yeterli bilgi bulunmamaktadır.

Sodyum borhidrür ile bakır, kobalt ve nikel metallerinin giderilmesi konusunda daha önce yapılmış olan çalışmalar incelendiğinde varılan sonuçları şöyle özetlemek mümkündür.

- Optimum işletme koşullarında, bakırın indirgenmesi 20-30 dakika içinde tamamlanabilmekte ve çıkış suyunda 1 mg/l Cu konsantrasyonuna ulaşılabilir. Başka bir çalışmada bu değerin altına da düşülmüştür.
- Bakır ve kobalt için yapılan çalışmalarda giderim için en uygun pH 8.5 olarak bulunmuştur. Nikel gideriminde pH'ın 7.6 veya 9.2'ye ayarlandıktan sonra NaBH_4 ilavesi stokiyometrik borhidrür ihtiyacını azaltmaktadır.
- Metallerin kuvvetli kompleks yapıcılarla bağlı olması koşulunda sistemin nasıl çalıştığına dair yeterli çalışma yapılmamıştır. Nikel için yapılan bir çalışmada metalin zayıf kompleks yapıcılarla bağlı olması durumunda borhidrür ile indirgemenin yüksek verim sağladığı görülmektedir.
- Atıksuda çözünmüş oksijen ve diğer oksidan türler nedeniyle metalin verdiği yan reaksiyonlar sonucunda indirgenen metalin tekrar oksidasyona uğraması nedeniyle borhidrür sarfiyatı stokiyometrik dozu aşmaktadır. Bu yüzden çözünmüş oksijeni gidermek amacıyla NaHSO_3 kullanıldığı görülmektedir.



BÖLÜM 6. İNDİRGEME ÇALIŞMALARI İÇİN TEORİK İNCELEME

6.1. Sistem Koşulları

Bölüm 5'de de bahsedildiği gibi metal içeren atıksuların arıtılmasında kimyasal indirgeyici madde olarak sodyum borhidrür kullanılması oldukça yeni bir yöntem olup, bu konuda daha önce yapılmış olan çalışmalar, bu yöntemin serbest ve zayıf kompleks yapıcılarla bağlı metal gideriminde yüksek verim sağladığını göstermektedir. Ancak kuvvetli kompleks yapıcılarla ilgili yeterli çalışma yapılmamış olup, daha önce nikel için yapılan bir çalışma incelendiğinde, nikelin kuvvetli kompleks yapıcılarla bağlı olması durumunda sodyum borhidrür ile indirgeme sağlanmış ancak zayıf kompleks yapıcılarla karşılaştırıldığında çıkış nikel konsantrasyonunun merteye olarak yüksek çıktığı görülmüştür.

Sodyum borhidrürle indirgeme yönteminin, konvansiyonel arıtma sistemlerine göre daha az çamur oluşması, metalin element halde geri kazanılması gibi avantajları göz önüne alındığında bu yöntemin ileride daha da geliştirilerek uygulamaya geçirilmesi mümkün olabilir.

Yukarıda verilen hususlar dikkate alınarak kimyasal indirgeme yöntemi ile metal arıtımında teorik incelemeye esas olarak alınan indirgeyici madde sodyum borhidrürdür.

Bu çalışmada, ortamda kompleks yapıcı bulunup bulunmamasının metalin borhidrür ile indirgenmesi üzerindeki etkisini ve çökelme sonucu oluşan çamurun karakterini araştırmak amacıyla bir deneysel çalışma yapılmıştır. Deneysel çalışma için seçilen metal, kompleks yapıcılar ve pH değerleri aşağıda açıklanmaktadır.

6.1.1. Metal Seçimi

Metal endüstrisi atıksularında ve özellikle kompleks metal altkategorisi atıksularında bulunabilen başlıca metal kirleticiler kadmiyum, bakır, kurşun, nikel ve çinkodur. Bölüm 2'de Tablo 2-2 incelendiğinde kompleks metal atıksularında yukarıda sayılan metallerin içinde nikelin en yüksek konsantrasyona sahip olduğu görülmektedir.

İnsanlar için zehirli olmayan nikel su yaşamı için çok zehirli etki yapmaktadır. Suda-ki zehirliliği, pH ve diğer metaller ile organik maddelerin mevcudiyetine bağlı olan nikel uzun sürede suda yaşayan çoğu canlının çoğalmasını etkiler. Akut zehirliliği ise çok düşük konsantrasyonlarda görülmektedir.

Nikel için su yaşamının korunması amacıyla verilen kalite ölçütü 96 saatlık LC_{50} değerinin % 1'idir [1]. Ortamda organik madde veya başka bir metal bulunmasa dahi düşük pH değerlerinde serbest nikel iyonu konsantrasyonunun çok yüksek olduğu, yüksek pH değerlerinde ise hidrosokompleks türlerinin konsantrasyonlarının ihmal edilemeyecek mertebede olduğu bilinmektedir.

Yukarıda verilen bu bilgilerin yanısıra nikelin organik maddelerle kompleks yapma eğiliminin yüksek olması da göz önüne alınmış ve teorik incelemede kullanılmak üzere bu metal seçilmiştir.

Teorik incelemeye esas alınacak nikel konsantrasyonu seçiminde daha önce bu konuda yapılmış bulunan ve Bölüm 5'de açıklanan çalışma yol gösterici olmuştur [17]. Metalin kompleks yapma koşulunu daha iyi incelemek, karşılaşılabilecek ölçüm hatalarını ihmal edilebilecek düzeye indirmek ve katı faz analizleri için yeterli hacimde çamur oluşumu sağlamak amacıyla nikel konsantrasyonu 6000 mg/l seçilmiştir.

6.1.2. pH Seçimi

Teorik çözümlerde kullanılan pH değerlerinin seçiminde nikelin borhidrür ile pH'nın 12'den büyük ve 12'den küçük olması koşullarında gerçekleştirdiği savunulan reaksiyonlar göz önüne alınmıştır. pH'nın 12'den büyük olması koşulu için pH 12.7, pH'nın 12'den küçük olması koşulu için nikelin optimum çökme pH'sı olması bakımından önemli olan pH 10 değerleri seçilmiştir. Optimum çökme pH'sından düşük değer olarak da 9.2 seçilmiştir. pH 9.2 değerinin nikel gideriminde ön arıtma amacıyla kullanıldığında borhidrür sarfiyatını azalttığı belirtilmektedir [17].

Deneyisel çalışmalarda ayrıca yukarıda belirtilen pH değerlerinin dışında bazı pH'larda da çalışılmıştır. Deneyisel çalışma yaklaşımlarında ilgili yerlerde bu husus ayrıca açıklanmıştır.

6.1.3. Sodyum Borhidrür Dozajı Tayini

Sodyum borhidrürün alkali çözeltilerde geniş bir zaman aralığında çözünmüş halde reaksiyona girmeden kalabildiği önceden belirtilmişti. Bu yüzden deneylerde kullanılmak üzere sodyum borhidrürün stabilize sulu çözeltisi (% 12 $NaBH_4$, % 40 NaOH) 10'ar ml'lik şişelerde hazırlanmıştır [16].

Sodyum borhidrürün dozajının hesaplanması için daha önce yapılmış olan çalışmalarda yer alan reaksiyon stokiyometreleri incelenmiştir. Nikel için yapılmış olan bu çalışmada pH'nın 12'den büyük ve küçük olması koşulları için yazılan reaksiyonlarda nikel giderimi için gereken borhidrür dozajları farklı olmaktadır [17]. Bu tezi savunan

araştırmacılar deneysel çalışmalarında ise iki değerlikli metaller için verilen genel denklemden faydalanmışlardır. Bu çalışmada da gerek bir önceki çalışmanın sonuçlarını mukayese etmek, gerekse planlanan diğer deneyler için genel denklem stokiometrisi esas alınmıştır. Dozaj miktarı aşağıdaki gibi yapılmıştır:



Gözönüne alındığında

1 mol BH_4^- , 4 mol Ni^{2+} iyonunu indirgemektedir. Bu durumda

0.0025 mol BH_4^- , 0.1 mol (6000 mg) Ni^{2+} iyonunu indirger.

0.0025 mol BH_4^- = 370.275 mg BH_4^- olup; bu değer 945.275 mg NaBH_4 'e eşdeğerdir.

10 ml'lik stabilize borhidrür çözeltisi (SBÇ) 1200 mg NaBH_4 içermektedir.

Bu durumda 7.8 ml'lik stabilize borhidrür çözeltisi (SBÇ) 945.275 mg NaBH_4 içerir.

Yapılan hesap sonucunda 100 ml 0.1M nikel çözeltisindeki nikel iyonlarını indirmek için 0.8 ml SBÇ ilavesi gerekmektedir. Deneysel çalışmada emniyetli olması açısından 100 ml'lik numunelere 1 ml, 50 ml'lik numunelere 0.5 ml SBÇ ilave edilmiştir.

6.1.4. Kompleks Yapıcı Madde Seçimi

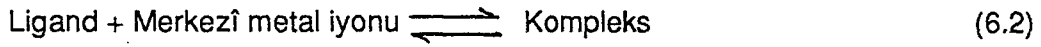
Metal son işlemleri endüstrisinde, kompleks yapıcı maddeler başlıca elektriksiz kaplama, daldırma kaplaması, kimyasal aşındırma ve elektrik devresi basımı üretimlerinde kullanılmaktadır. Üretim esnasında, baz metal çözünerek kompleks metal içeren çözeltiye geçtiğinden bu işlemlerden kaynaklanan atıksular, önemli miktarda kompleks metal içerirler. Kompleks yapıcı maddeler çok çeşitli türler olup; bunlar genellikle organik yapıdaki maddelerdir.

Daha önce yapılan çalışmalarda kuvvetli kompleks yapıcıların borhidrürle indirgeme üzerindeki etkisi yeterince araştırılmadığından bu eksikliğin giderilmesi amacıyla kuvvetli kompleks yapıcı olarak etilendiamintetraasetik asit (EDTA), EDTA'ya göre orta derecede kuvvetli olan nitrilotriasetik asit (NTA) ve zayıf kompleks yapıcı olarak da asetik asit seçilmiştir. Bu kompleks yapıcıların metal son işlemleri endüstrisinde yaygın olarak kullanılması seçimi etkileyen bir faktördür.

6.2. Kompleks Bulunması Halinde Bileşim Hesapları

Kompleks bileşikler bir veya daha fazla merkezî atoma ligand adı verilen iyon veya moleküllerin atomu kuşatarak bağlanması ile oluşurlar. Bu merkezî atomlar çoğunlukla metallerdir. Bir merkezî atomun ligandlarla yapacağı bağ sayısı koordinasyon sayısı olarak tanımlanır. Bağlanma koordinasyon bağı ile oluşur. Koordinasyon bağı bir elektron çifti olup; merkezî atomlar elektron alıcısı, ligandlar elektron vericisi olarak hareket ederler. Buna göre serbest elektron çifti verebilen moleküller ligand olarak kompleks vermeye eğilimlidir. Hemen bütün metallerin de elektron çifti almaya eğilimleri vardır.

Kompleks bileşiklerin denge denklemleri kompleks oluşumu yönünde aşağıdaki gibi yazılır.



Bu kompleksasyon reaksiyonu için denge denklemi

$$\beta = \frac{[\text{Kompleks}]}{[\text{Ligand}] [\text{Merkezî Metal İyonu}]} \quad (6.3)$$

şeklinde yazılır ve denge sabiti de stabilite sabiti adını alır. Stabilite sabiti ne kadar büyükse kompleks o kadar karardır.



şeklinde ifade edilen kompleks oluşum reaksiyonunda M, merkezî metal iyonunu, L ligandı, a ve b sırasıyla kompleks oluşumunda metal ve ligand numaralarını temsil etmektedir. Serbest ve kompleks olarak bağlı metaller sulu çözeltide çözülmüş halde bulunurlar. Sulu çözeltide denge durumunda toplam çözülmüş metal

$$M_{\text{çöz}} = [M] + [M_aL_b] \quad (6.5)$$

şeklinde hesaplanır [20].

Teorik çözümlerde seçilen kompleks yapıcılarının nikelle oluşturduğu kompleksler ve nikelin OH⁻ iyonu ile yaptığı hidroksokompleks türler hesaplanmıştır.

6.2.1. Hidroksokompleks Türler

Hidroksokompleks türler metalin OH⁻ ligandı ile kompleks yapması sonucu oluşurlar. Bu türler monomerik veya polimerik olarak ortamda bulunabilirler. Polimerik türlerin oluşum kinetiği ve stabilite sabitleri ile ilgili yeterli veri bulunmamasından dolayı bunlar teorik değerlendirmelerde çoğunlukla ihmal edilmektedir. Bu çalışmada da

polimerik nikel hidroksokompleksleri ihmal edilmiştir.

Nikelin OH^- ligandı ile yaptığı hidroksokompleks türleri ve seçilen stabilite sabitleri Tablo 6-1'de verilmiştir.

Tablo 6-1. Nikelin Hidroksokompleks Türleri ve Stabilite Sabitleri [21]

Oluşum Reaksiyonu	Hidroksokompleks Tür	Logaritmik Stabilite Sabiti
$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons$	NiOH^+	3.36 (β_{11})
$\text{NiO}_{(k)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$	-7 (KS_2)
$\text{NiO}_{(k)} + \text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons$	$\text{Ni}(\text{OH})_3^-$	-4.22 (KS_3)
$2\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons$	$\text{Ni}_2(\text{OH})^{3+}$	4.4 (β_{12})
$3\text{Ni}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons$	$\text{Ni}_3(\text{OH})_3^{3+}$	20.42 (β_{33})
$4\text{Ni}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons$	$\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$	27.58 (β_{44})

6.2.2. Seçilen Kompleks Yapıcı Maddelerin Stabilite Sabitleri

Nikelin EDTA, NTA ve asetik asit ile oluşturduğu kompleks türleri, kompleksasyon reaksiyonları ve bunların stabilite sabitleri Tablo 6-2'de verilmiştir. EDTA, NTA ve asetik asidin dissosiasyon reaksiyonları ve sabitleri Tablo 6-3'de verilmiştir.

Tablo 6-2. EDTA, NTA ve Asetik Asidin Nikel ile Yaptığı Kompleksler [21]

Kompleks Yapıcı Madde	Kompleks Türü	Kompleksasyon Reaksiyonu	Logaritmik Stabilite Sabiti*
EDTA (H_4L)	NiL^{2-}	$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{4-} \rightleftharpoons \text{NiL}^{2-}$	18.62
	NiHL^-	$\text{Ni}^{2+} + \text{HL}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiHL}^-$	11.56
NTA (H_3L)	NiL^-	$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiL}^-$	11.26
	NiL_2^{4-}	$\text{NiL}^- + \text{L}^{3-} \rightleftharpoons \text{NiL}_2^{4-}$	4.7
	NiLOH^{2-}	$\text{NiL}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NiLOH}^{2-}$	12.0
Asetik asit (HL)	NiL^+	$\text{Ni}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}^+$	0.7
	NiL_2^0	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}_2^0$	1.25

* Sıcaklığın 20°C ve iyonik gücün 0.1 olması halindeki stabilite sabitleri

Tablo 6-3. Kompleks Yapıcı Maddelerin Dissosiasyon Reaksiyonları ve Sabitleri [21]

Kompleks Yapıcı Madde	Dissoiasyon Reaksiyonları	Logaritmik Dissoiasyon Sabitleri
EDTA (H ₄ L)	$H_4L \rightleftharpoons H_3L^- + H^+$	1.99
	$H_3L^- \rightleftharpoons H_2L^{2-} + H^+$	2.67
	$H_2L^{2-} \rightleftharpoons HL^{3-} + H^+$	6.16
	$HL^{3-} \rightleftharpoons L^{4-} + H^+$	10.26
NTA (H ₃ L)	$H_3L \rightleftharpoons H_2L^- + H^+$	1.97
	$H_2L^- \rightleftharpoons HL^{2-} + H^+$	2.57
	$HL^{2-} \rightleftharpoons L^{3-} + H^+$	9.81
Asetik Asit (HL)	$HL \rightleftharpoons H^+ + L^-$	4.65

* Sıcaklığın 20°C ve iyonik gücün 0.1 olması halindeki sabitler

6.2.3. Teorik Çözümler

Ağır metalin sudaki çözünürlüğü ortamdaki kompleks yapıcı madde konsantrasyonuna bağlı olarak farklılıklar göstermektedir. bu çalışmada 0.1 M nikelin EDTA, NTA ve asetik asitten biriyle kompleks yapması durumunda; pH 10 ve 12.7'de, çöktürmeden sonra denge halinde nikel komplekslerinin toplam çözünmüş nikel türlerine oranı 0.85, 0.90, 0.95 ve 0.99 olacak şekilde gereken kompleks yapıcı konsantrasyonu hesaplanmıştır. Bu bağlanma oranlarında asetik asit konsantrasyonları çok yüksek bulunduğundan bağlanma oranları sırayla 0.001, 0.01, 0.05, 0.1 ve 0.25 seçilerek hesap yapılmıştır.

Ayrıca 0.1 M nikel için pH 9.2'de, çökelmeden sonra çözünmüş halde kalan nikelin 0.25'ini bağlayan asetik asit konsantrasyonu için de hesap yapılmıştır.

Kompleks türleri için, literatürde sıcaklık, iyonik güç gibi ortam koşullarına bağlı olarak farklı stabilite değerleri verilmektedir. Tablo 6-1 ve 6-2'de verilen değerlerin seçiminde, farklı stabilite sabitlerinin araştırıldığı bir çalışmadan faydalanılmıştır [21].

Bu çalışmada teorik çözümleri yapılan kompleks konsantrasyonları dışında, 10^{-2.76} M EDTA ve asetik asit konsantrasyonları da deneysel çalışma için seçilmiştir. Bu konsantrasyonun seçiminde; komplekslerin atıksuda bulunma mertebelerinin bir ölçü olarak kullanıldığı, çöktürme üzerindeki etkilerin ekstrem ligand konsantrasyonlarında görüldüğünün belirtildiği ve bu esaslar çerçevesinde 10^{-2.76} M

konsantrasyonun seçildiği bir çalışmadan faydalanılmıştır [21]. Ayrıca kompleks yapıcı/topl. nikel molar oranının 1 ve 3 olması koşullarında daha önceden yapılmış olan bir çalışma değerlendirilmiş ve sonuçları mukayese etmek amacıyla aynı koşullarda çalışılmıştır [17].

Bu çalışmada örnek teşkil etmesi için; nikelin pH 10 ve pH 12.7'de EDTA ile kompleks yapması durumunda; çökelmeden sonra çözünmüş toplam nikel türlerinin 0.95'ini bağlayacak EDTA konsantrasyonunun hesabı aşağıda açıklanmıştır.

Ortamda nikel metali ve EDTA (H_4L) ligandının bulunması durumunda sistemde aşağıda verilen türler mevcuttur.

Serbest ağır metal iyonu: Ni^{2+}

Nikelin hidröksokompleksleri: $NiOH^+$, $Ni(OH)_2^0$, $Ni(OH)_3^-$ (Polimerik türlerin konsantrasyonları ihmal edilecek düzeyde küçük olduğundan tür kapsamına alınmamıştır).

EDTA'nın yaptığı kompleksler: NiL^{2-} ; $NiHL^-$

EDTA'nın iyonlaşması sonucu oluşan türler: H_4L , H_3L^- , H_2L^{2-} , HL^{3-} , L_4^-

Suyun ve pH ayarının ayarlanması için kullanılan NaOH'ın iyonlaşması ile oluşan türler: H^+ , OH^- Na^+

Nikel kaynağı olarak $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ kullanılması sonucu iyonlaşan NO_3^-

Sodyum hidroksitin çözünmesi ile serbest hale geçen Na^+ iyonunun EDTA ligandı ile yaptığı NaL^{2-} ve $NaHL^-$ kompleksleri ihmal edilmiştir. Bu durumda ortamda 15 bilinmeyen tür mevcut olup, teorik çözüm için 15 denklem yazmak gerekmektedir. Bu denklemler aşağıdaki gibi verilebilir.

- Nikel hidroksitin çözünürlük çarpımı

$$[Ni^{2+}] = 10^{10.81} \cdot [H^+]^2 \quad (6.6)$$

- Nikelin hidröksokompleksleri

$$[NiOH^+] = 10^{3.36} \cdot [Ni^{2+}] \cdot [OH^-] \quad (6.7)$$

$$[Ni(OH)_2^0] = 10^{-7} \quad (6.8)$$

$$[Ni(OH)_3^-] = 10^{-4.22} \cdot [OH^-] \quad (6.9)$$

- Nikel-EDTA kompleksleri

$$[\text{NiL}^{2-}] = 10^{18.62} \cdot [\text{Ni}^{2+}] \cdot [\text{L}^{4-}] = 10^{18.62} \cdot 10^{10.81} [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{L}^{4-}] = 10^{29.43} [\text{H}^+]^2 [\text{L}^{4-}] \quad (6.10)$$

$$\begin{aligned} [\text{NiHL}^-] &= 10^{11.56} [\text{Ni}^{2+}] [\text{HL}^{3-}] = 10^{11.56} \cdot 10^{10.81} [\text{H}^+]^2 \cdot 10^{10.26} [\text{H}^+] \cdot [\text{L}^{4-}] \\ &= 10^{32.63} \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{L}^{4-}] \end{aligned} \quad (6.11)$$

- EDTA (H_4L)'nin dissosiasyonu

$$[\text{H}_4\text{L}] = 10^{21.08} \cdot [\text{H}^+]^4 \cdot [\text{L}^{4-}] \quad (6.12)$$

$$[\text{H}_3\text{L}^-] = 10^{19.09} \cdot [\text{H}^+]^3 \cdot [\text{L}^{4-}] \quad (6.13)$$

$$[\text{H}_2\text{L}^{2-}] = 10^{16.42} \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{L}^{4-}] \quad (6.14)$$

$$[\text{HL}^{3-}] = 10^{10.26} \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{L}^{4-}] \quad (6.15)$$

- Suyun iyonlaşması

$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14} \quad (6.16)$$

- $C_T, \text{Na} = [\text{Na}^+]$ (6.17)

- $C_T, \text{NO}_3 = 0.1 \text{ M}$ (6.18)

- Elektronötrallite dengesi

$$\begin{aligned} 2[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiOH}^+] + [\text{H}^+] + [\text{Na}^+] &= [\text{Ni}(\text{OH})_3^-] + 2[\text{NiL}^{2-}] + [\text{NiHL}^-] + \\ &+ [\text{H}_3\text{L}^-] + 2[\text{H}_2\text{L}^{2-}] + 3[\text{HL}^{3-}] + 4[\text{L}^{4-}] + [\text{OH}^-] + [\text{NO}_3^-] \end{aligned} \quad (6.19)$$

- Toplam ligand türleri

$$C_{T, L} = [\text{L}^{4-}] (1 + 10^{29.43} [\text{H}^+]^2 + 10^{32.63} [\text{H}^+]^3 + 10^{21.08} [\text{H}^+]^4) \quad (6.20)$$

$$+ 10^{19.09} [\text{H}^+]^3 + 10^{16.42} [\text{H}^+]^2 + 10^{10.26} [\text{H}^+]) \quad (6.21)$$

- Toplam nikel türleri (Çökelmeden sonra çözünmüş halde kalan)

$$\begin{aligned} C_{T, \text{Ni}} &= [\text{Ni}^{2+}] (1 + 10^{3.36} [\text{OH}^-]) + 10^{-7} + 10^{-4.22} [\text{OH}^-] + [\text{L}^{4-}] \\ &+ (10^{29.43} [\text{H}^+]^2 + 10^{32.63} [\text{H}^+]^3) \end{aligned} \quad (6.22)$$

- pH 10 için çözüm

$[Ni^{2+}] = 10^{10.81} [H^+]^2$ den $[Ni^{2+}] = 10^{10.81} \cdot 10^{-20} = 10^{9.19}$ bulunur.

$$C_{T, Ni} = 10^{-9.19} (1 + 10^{3.36} \cdot 10^{-4}) + 10^{-7} + 10^{-4.22} \cdot 10^{-4} + [L^{4-}]$$
$$(10^{29.43} \cdot 10^{-20} + 10^{32.63} \cdot 10^{-30})$$

$$C_{T, Ni} = 10^{-6.971} + 10^{9.43} [L^{4-}] \quad (6.23)$$

$$C_{T, Ni-L} = [NiL^{2-}] + [NiHL^{-}] = [L^{4-}] (10^{29.43} \cdot 10^{-20} + 10^{32.63} \cdot 10^{-30})$$

$$C_{T, Ni-L} = 10^{9.43} [L^{4-}] \quad (6.24)$$

$$C_{T, L} = [L^{4-}] (10^{29.43} \cdot 10^{-20} + 10^{32.63} \cdot 10^{-30} + 10^{21.08} \cdot 10^{-40} +$$
$$10^{19.09} \cdot 10^{-30} + 10^{16.42} \cdot 10^{-20} + 10^{10.26} \cdot 10^{-10} + 1)$$

$$C_{T, L} = 10^{9.43} [L^{4-}] \quad (6.25)$$

$$\frac{C_{T, Ni-L}}{C_{T, Ni}} = \frac{10^{9.43} [L^{4-}]}{10^{-6.971} + 10^{9.43} [L^{4-}]} = 0.95$$

koşulunun sağlanması için gereken $[L^{4-}]$ konsantrasyonu bu denklemin çözümünden $10^{-15.132}$ M. bulunmuştur. Bu durumda gereken toplam EDTA konsantrasyonu

$$C_{T, L} = 10^{9.43} [L^{4-}] = 10^{9.43} \cdot 10^{-15.132} = 10^{-5.702} \text{ M} = 0.58 \text{ mg/l}$$

olarak bulunmuştur.

Aynı işlemler pH 12.7 için yapıldığında $C_{T, Ni}$, $C_{T, Ni-L}$, $C_{T, L}$ ifadeleri aşağıdaki gibidir:

$$C_{T, Ni} = 10^{-5.506} + 10^{4.03} \cdot [L^{4-}] \quad (6.26)$$

$$C_{T, Ni-L} = [L^{4-}] \cdot 10^{4.03} \quad (6.27)$$

$$C_{T, L} = [L^{4-}] \cdot 10^{4.03} \quad (6.28)$$

Asetik asit $[HL]$ için pH 10 ve pH 12.7'de hesap sonucu genel ifadeler aşağıdaki gibidir.

- pH 10 için;

$$C_{T, Ni} = 10^{-6.971} + 10^{-7.94} \cdot [L^-]^2 + 10^{-8.49} [L^-] \quad (6.29)$$

$$C_{T, Ni-L} = 10^{-7.94} [L^-]^2 + 10^{-8.49} [L^-] \quad (6.30)$$

$$C_{T, L} = 10^{-7.94} \cdot [L^-]^2 + [L^-] \quad (6.31)$$

- pH 12.7 için;

$$C_{T, Ni} = 10^{-5.506} + 10^{-13.34} [L^-]^2 + 10^{-13.89} [L^-] \quad (6.32)$$

$$C_{T, Ni-L} = 10^{-13.34} \cdot [L^-]^2 + 10^{-13.89} \cdot [L^-] \quad (6.33)$$

$$C_{T, L} = 10^{-13.34} [L^-]^2 + [L^-] \quad (6.34)$$

NTA (H_3L) için pH 10 ve pH 12.7'de hesap sonucu genel ifadeler aşağıdaki gibidir.

- pH 10 için;

$$C_{T, Ni} = 10^{-6.971} + 10^{2.074} [L^{3-}] + 10^{6.77} [L^{3-}]^2 \quad (6.35)$$

$$C_{T, Ni-L} = 10^{6.77} [L^{3-}]^2 + 10^{2.074} [L^{3-}] \quad (6.36)$$

$$C_{T, L} = 10^{6.77} [L^{3-}]^2 + 10^{2.08} [L^{3-}] \quad (6.37)$$

- pH 12.7 için;

$$C_{T, Ni} = 10^{-5.506} + 10^{1.37} \cdot [L^{3-}]^2 + 10^{-2.551} [L^{3-}] \quad (6.38)$$

$$C_{T, Ni-L} = 10^{1.37} \cdot [L^{3-}]^2 + 10^{-2.551} [L^{3-}] \quad (6.39)$$

$$C_{T, L} = 10^{1.37} \cdot [L^{3-}]^2 + 1.0041 \cdot [L^{3-}] \quad (6.40)$$

Yapılan teorik çözümlerin sonuçları Tablo 6-3'de verilmiş olup, dikdörtgen içine alınan konsantrasyonlar deneysel çalışma için seçilmiştir.

pH 9.2'de 0.1 M nikelin çökelmeden sonra $C_{T, Ni-L}/C_{T, Ni} = 0.25$ oranını sağlaması için gereken asetik asit konsantrasyonu 0.2 M bulunmuştur. Bu koşullarda ortamda çözünmüş halde bulunan nikel türleri toplamı $C_{T, Ni} = 10^{-6.754}$ M (0.0103 mg/l) olarak hesaplanmıştır.

Tablo 6-4. Nikelin Kompleks Yapıcılarla Değişik Bağlanma Oranlarında, Ortamdaki Türlerin Konsantrasyonları

Kompleks Yapıcı	$[C_{T,Ni-L}] / [C_{T,Ni}]$	pH=10		pH=12.7	
		$C_{T,L}$ mg/l	$C_{T,Ni}$ mg/l	$C_{T,L}$ mg/l	$C_{T,Ni}$ mg/l
EDTA (H_4L)	0.85	0.178	$7.16 \cdot 10^{-7}$	5.2	1.23
	0.90	0.28	$1.062 \cdot 10^{-6}$	8.203	1.83
	0.95	0.58	$2.09 \cdot 10^{-6}$	16.8	3.53
	0.99	3.1	$1.07 \cdot 10^{-5}$	90.24	18.31
	0.99	6.2	$2.132 \cdot 10^{-5}$		
NTA (H_3L)	0.85	0.106	0.038	158	1.22
	0.90	0.16	0.055	203.25	1.83
	0.95	0.52	0.16	300	3.57
	0.99	1.6	0.49	744	18.43
Asetik asit (HL)	0.25	1.63 M	$8.37 \cdot 10^{-3}$	4775 M	0.244
	0.10	0.88 M	$6.96 \cdot 10^{-3}$		
	0.05	0.573 M	$6.61 \cdot 10^{-3}$	1896 M	0.193
	0.01	0.196 M	$6.34 \cdot 10^{-3}$	830 M	0.185
	0.001	0.03 M	$6.28 \cdot 10^{-3}$	261 M	0.183

BÖLÜM 7. DENEYSEL ÇALIŞMA

7.1. Yaklaşım ve Deneysel Çalışma Planı

Deneyler Bölüm 6'da teorik incelemesi yapılan nikel metali ile tek ligand olarak EDTA, NTA ve asetik asit sistemleri için yapılmıştır. Deneysel çalışma programının hazırlanmasında iki yaklaşımdan yola çıkılmıştır. Bunlardan birincisi indirgeme fonksiyonunun araştırıldığı deneylerin yürütülmesidir. Bu amaçla aşağıdaki çalışmaların yapılması planlanmıştır.

- Literatürde yer alan deneylerin tekrarının yapılarak, önceki çalışmalarda elde edilen sonuçların karşılaştırılması
- Ortamda kompleks bulunmaması durumunda, borhidrürün indirgeme etkisinin araştırılması
- Ortamda kompleks bulunması durumunda, borhidrürün indirgeme etkisinin çeşitli koşullarda ayrıntılı olarak araştırılması.

İkinci yaklaşım ise kontrol deneylerinin yürütülmesidir. Bu amaçla;

- Kompleks yapıcı madde olarak asetik asit kullanıldığında, asetik asidin parçalanıp parçalanmadığının kontrolü için asetik asit ölçümü yapılması,
- Borhidrürün, kompleks maddelerin parçalanması üzerindeki etkilerini araştırmak üzere KOI ölçümlerinin yapılması,
- İndirgeme sonucu oluşan çökeleğin yapısının belirlenmesi için katı faz analizlerinin yapılması planlanmıştır.

Yukarıda açıklanan yaklaşımlar doğrultusunda, deneysel çalışma planı aşağıda gruplandırılarak gösterilmiştir.

a) Ortamda kompleks yapıcı bulunmaması halinde;

- SBÇ ilaveli
- SBÇ ilavesiz

koşullarda nikelin giderimi.

b) Kompleks yapıcı/toplam nikel molar oranlarının 1 ve 3 olması koşullarında

- SBÇ ilaveli
- SBÇ ilavesiz

koşullarda nikelin giderilmesi

c) $10^{-2.76}$ M. EDTA veya $10^{-2.76}$ M. asetik asit bulunması halinde

- SBÇ ilaveli
- SBÇ ilavesiz

koşullarda nikelin giderilmesi

d) Çöktürmeden sonra süzöntü suyunda asetik asit tayini

e) Teorik çözümleri yapılan bağlanma oranlarını sağlayan ligand konsantrasyonlarında ortamda metal yokken, SBÇ ilavesi ile KOL'nin değişimi

f) Teorik çözümleri yapılan bağlanma oranlarını sağlayan ligand konsantrasyonlarında, SBÇ ilavesi ile nikel gideriminin teorik sonuçlarla karşılaştırılması

g) Katı faz analizleri ve kütle dengesinin kurulması.

7.2. Deneylerde Kullanılan Materyal ve Metot

Deneyisel çalışma için sentetik numune $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzundan hazırlanmıştır. 50, 100 ve 250 ml'lik hacimlerde çalışılmıştır. Sodyum borhidrür, stabilize sulu çözeltisi (% 12 NaBH_4 , % 40 NaOH) olarak hazırlanmış ve 10 ml'lik siyah şişelerde muhafaza edilmiştir. Bozunma meydana gelip gelmediği bilinmediğinden küçük hacimde hazırlanıp kısa sürede kullanılmasına dikkat edilmiştir.

Deneylerin yapılışı sırasında çözeltide homojenliğin sağlanması için manyetik karıştırıcı kullanılmıştır. pH kontrolü için 0.01 duyarlıklı Metrohm Herisau marka pH metre kullanılmıştır. pH ayarlamaları NaOH ve H_2SO_4 ile yapılmıştır.

Çöktürme işleminden sonra çökeleğin üzerindeki sıvı faz pipetle alınarak Whatman marka GFC filtre kağıdından süzölmüştür. Çökelek distile suyla, birkaç deneyden sonra 1 gr./l'lik Na_2CO_3 ile yıkanıp süzölmüştür. Çökeleğin yıkanması işleminde de Whatman marka GFC filtre kağıdı kullanılmıştır. Filtrasyon işleminden sonra süzöntü ve yıkama suları derişik asitle asitlendirilerek ölçüm yapmak üzere muhafaza edilmiştir.

Suyu süzülen çökelek etüvde kurutulmuş, bazı numunelerde gerçekleştirilen yakma işlemi için kül fırını kullanılmıştır.

Metal ölçümleri için Rank Hilger Atomspek H1550 model atomik adsorbsiyon cihazı kullanılmıştır. Deneyler sırasında yapılan tüm ölçümler Standart Metotlar'a göre yapılmıştır [22].

7.3. Deney Sonuçları

7.3.1. Ortamda Kompleks Yapıcı Bulunmaması Koşulu

2000 mg/l ve 6000 mg/l konsantrasyonlarındaki nikel çözümlerinden nikel giderimi için nikelin optimum çökme pH'sı olan pH 10 ve de bu değerden büyük ve küçük pH değerleri için uygulanan hidroksit çöktürmesi çalışmalarının sonuçları, aynı konsantrasyonlarında, asidik ve alkali pH'larda SBÇ ilavesi yapılan çalışmaların sonuçlarıyla birlikte Tablo 7-1'de verilmiştir.

7.3.2. Kompleks Yapıcı/Toplam Nikel Molar Oranlarının 1 ve 3 Olması Koşulları

Ortamda nikelle kompleks yapıcı olarak EDTA veya Asetik asit bulunduğunda kompleks yapıcı/toplam nikel molar oranlarının 1 ve 3 olması koşullarında uygulanan hidroksit çöktürmesi ve SBÇ ilavesiyle çöktürme deneylerinin sonuçları Tablo 7-2'de verilmiştir.

7.3.3. $10^{-2.76}$ M. EDTA veya $10^{-2.76}$ M. Asetik Asit Bulunması Koşulları

Ortamda nikelle kompleks yapan, $10^{-2.76}$ M. konsantrasyonlarda EDTA veya asetik asit bulunması durumunda SBÇ ilavesiyle ve SBÇ ilave edilmeden gerçekleştirilen deneylerde, SBÇ ilavesinden sonra pH'nın katı Ca(OH) ile ayarlanması sonuçları Tablo 7-3'de verilmiştir. EDTA ve asetik asit için çeşitli bekletme sürelerinde çalışılan deney sonuçları Tablo 7-4'de ve Tablo 7-5'de verilmiştir.

7.3.4. Çöktürmeden Sonra Süzüntü Suyunda Asetik Asit Tayini

0.1 M. nikelin asetik asitle kompleks olarak bağlı olması durumunda SBÇ ilavesi olmadan, pH 9.2'ye ayarlandığında, çökelmeden sonra ortamda çözünmüş olarak kalan nikel-asetik asit komplekslerinin, çözünmüş olarak kalan toplam nikel türlerine oranının ($C_{T,Ni-L}/C_{T,Ni}$) 0.25 olması için gereken asetik asit konsantrasyonu 0.2 M (12000 mg/lt) olarak Bölüm 6'da hesaplanmıştır.

Bu büyüklükteki bir konsantrasyonun uçucu asit tayini yöntemiyle faktör bulunmasında kullanılan 2000 mg/l standart asetik asit konsantrasyonunun çok üzerinde olduğundan, 500 ve 600 mg/l konsantrasyonlarda çalışılmıştır. Faktör tayininde yeterli distilasyon hızı sağlanamadığından ve kaynamanın düzensizliğinden dolayı değişik ısıtıcılarda çalışılıp en yüksek verimin hangi koşullarda sağlanabileceği araştırılmıştır. Bunun için önce Standart Metotlar'da tarif edilen düzene göre distilasyonda ilk 15 ml atılarak çalışılmış ve 150 ml distilat toplanmıştır, verimin düşük olması üzerine ilk 15 ml atılmadan 200 ml, daha sonraki deneylerde 230 ml distilat toplanmıştır. Şahit deneylerde aynı işlemler yapılmış en iyi sonuç TKN setinde yapılan

distilasyon işlemi ile sağlanmıştır.

Faktör tayininde verimi arttırmak için uygulanan metot ve bulunan faktörler Tablo 7-6'da verilmiştir. En yüksek verim TKN setinde 600 mg/l asetik asit ölçümünde sağlanmıştır. Tablo 7-6'nın daha iyi anlaşılması amacıyla aşağıda faktör tayini hesabı gösterilmiştir.

2000 mg/l standart asetik asit çözeltisinin, standart konsantrasyonu 2207.936282 mg/l bulunmuştur. Bu stoktan 68 ml alınıp 230 ml'ye tamamlanmıştır (Konsantrasyon 600.558 mg/l olmuştur). Distilasyon yapılarak ilk 230 ml toplanmıştır. Titrasyonda 23.4, ikinci örnekte 23.5 ml 0.1 N-NaOH sarfedilmiştir. Şahit içinse 0.2 ml 0.1 N NaOH sarfedilmiştir. NaOH'ın standart normalitesi 0.099456589 N bulunmuştur. Bu durumda faktör tayini hesabı aşağıdaki gibidir.

$$0.039456589 \times (23.4 - 0.2) = 68 \cdot N_2 \rightarrow f = \frac{2035.934881 \text{ mg/l}}{2207.936282 \text{ mg/l}} = 0.92$$

Aynı koşullarda çalışılan ikinci örnekte faktör 0.93 bulunmuştur. Hesaplarda $f=0.92$ olarak seçilmiştir. Farklı günlerde çalışıldığından, 0.1 N NaOH ve 2000 mg/l asetik asit stok çözeltilerinin standardizasyonu kontrol edilmiştir.

Faktör tayininden sonra, 12000 mg/l asetik asit çözeltisi hazırlanıp standardizasyonu yapılmış standart konsantrasyon 12352.50835 mg/l bulunmuştur. 100 ml numuneye 1 ml SBÇ ilavesinden sonra gaz çıkışının bitiminde pH 9.2'ye ayarlanmıştır. 1/20 seyrelme yapılarak distilasyon işlemi yapılmıştır. Sonuç olarak asetik asit konsantrasyonu

$$\text{mg/l Asetik asit} = \frac{\text{ml NaOH} \times N_{\text{NaOH}} \times 6000}{\text{ml numune} \times f} \text{ hesabıyla}$$
$$\frac{9.2 \times 0.099456589 \times 6000}{100 \times 0.92} = 596.74 \text{ mg/l bulunmuştur.}$$

Seyrelme oranı 1/20 olduğundan aslında ölçülen değer $596.74 \times 20 = 11934.8 \text{ mg/l} \equiv 11935 \text{ mg/l}$ olup SBÇ ilavesinin asetik asidi parçalamadığı görülmüştür.

26, 27 ve 28 kod no.lu deneylerde 0.1 M nikel ve 0.2M. asetik asit konsantrasyonlarında 26 ve 27 no.lu deneylerde SBÇ ilavesi yapılmış, 28 no.lu deneyde SBÇ ilave edilmemiştir. Bu numunelerde pH 9.2'ye ayarlanıp çökelmeden sonra ölçülen asetik asit konsantrasyonları sırasıyla 10637.5 mg/l, 10378.07 mg/l ve 10248 mg/l bulunup asetik asidin parçalanmadığı görülmüştür. Bu deneylerde süzüntü suyu 1/20 oranında seyreltilip TKN setinde ilk 230 ml toplanarak distilasyon yapılmıştır.

7.3.5. Seçilmiş Ligand Konsantrasyonlarında, Metal Yokken SBÇ İlavesi ile KOI Değişimi

Bölüm 6'da teorik çözümleri yapılan, değişik bağlanma oranlarını sağlayan ligand konsantrasyonlarında hazırlanan organik asit çözeltilerinin KOI'leri ölçülüp, teorik KOI'leri ile kıyaslanmıştır. $C_{T,L}$ konsantrasyonlarında hazırlanan her bir asit çözeltisinin 100 ml'sine 1 ml SBÇ ilave edildikten sonra pH 10 ve 12.7'ye ayarlanarak 2 gün karıştırılmış ve KOI ölçümleri yapılmıştır. Şahit deneylerde 100 ml distile suya 1 ml SBÇ ilave edilmiş ve 2 gün karıştırıldıktan sonra KOI ölçümü yapılmıştır. Deney sonuçları Tablo 7-7'de verilmiştir.

7.3.6. Seçilmiş Ligand Konsantrasyonlarında, Kompleks Olarak Bağlı Nikel'in Giderilmesi

Bölüm 6'da teorik çözümleri yapılan ve nikkelle değişik bağlanma oranlarını sağlayan ligand konsantrasyonlarında ($C_{T,L}$), SBÇ ilavesi yapılmadan pH ayarlamasıyla gerçekleştirilen çöktürme deneylerinin sonuçları Tablo 7-8'de verilmiştir.

7.3.7. Katı Faz Analizleri ve Kütle Dengelerinin Kurulması

Yapılan deneysel çalışmada, tüm çökelek numuneleri yıkanmıştır. İlk deneylerde yıkama işlemi distile suyla yapılmış ve yıkama sularında yapılan nikel ölçümleri sonunda çökelekten nikelin bir kısmının yıkama işlemi ile çözündüğü görülmüştür. Kaçakları önlemek amacıyla yıkama işlemi yüksek pH'da 1 gr/l'lik 500 ml Na_2CO_3 ile yapılmıştır. Her iki durumda da yıkama suları toplanıp ölçüm yapılmak üzere muhafaza edilmiştir.

Yıkama suları ve süzöntü sularının hacimleri ve çözünmüş nikel konsantrasyonları ölçülerek kütle dengesi hesapları yapılmıştır. Çökeleğin muhtevasını tespit etmek için çeşitli sıcaklıklarda kurutma ve yakma işlemleri yapılmıştır. Çökeleklerden biri H_2SO_4 ile asitlendirilerek CO_2 çıkışı olup olmadığı gözlenmiştir. Gözlem sonucunda gaz kabarcıkları görülmemiş ve bu nedenle ortamda nikel-karbonat türlerinin olmadığı kabul edilmiştir. Ayrıca çökelekte kalan nikelin nikel-karbonat türlerine dönüşüm hesabı yapıldığında, sonuçlar tartım sonuçlarına uymamıştır. Bu da yapılan kabulün doğru olduğunu göstermiştir. Tartım sonuçlarının hesaplanan $Ni(OH)_2 \cdot H_2O$ formuna daha yakın ancak fazla çıkması üzerine suyun tamamen uçurulmadığı anlaşılarak kurutma işlemi 24 saat süreyle 180°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir.

Katı faz analizleri ve kütle dengesi hesaplarına bir örnek teşkil etmesi amacıyla aşağıda kod numarası 10 olan numune için yapılan hesaplar açıklanmıştır.

10 kod numaralı numunenin süzöntü suyunda 52.5 mg/l nikel ölçülmüştür. Süzöntü suyu hacmi 42 ml olup, bu durumda süzöntü suyunda

$$\frac{52.5 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 42 \text{ ml} = 2.205 \text{ mg. nikel bulunur.}$$

Yıkama suyunda 0.9 mg/l nikel ölçülmüştür. Yıkama suyu hacmi 531 ml olup, bu durumda yıkama suyunda

$$\frac{0.9 \text{ mg}}{1000 \text{ ml}} \times 531 \text{ ml} = 0.4779 \text{ mg nikel bulunur.}$$

Başlangıçta 50 ml. numunede çalışıldığından 300 mg nikel vardır. Çökelme sonucu çökelek üzerindeki nikel

$$300 - 2.205 - 0.4779 = 297.3171 \text{ mg. olarak bulunur.}$$

Çökeleğin Ni(OH)_2 veya $\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formunda olması ihtimali için teorik olarak Ni(OH)_2 ve $\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

$$\frac{\text{Ni(OH)}_2}{\text{Ni}} = \frac{92.71 \text{ gr/mol}}{58.71 \text{ gr/mol}} = 1.579117697; \frac{\text{Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}}{\text{Ni}} = \frac{110.71 \text{ gr/mol}}{58.71 \text{ gr/mol}} = 1.885709419$$

dönüşüm oranlarından 97.3171 mg nikel için

$$297.3171 \times 1.579117697 = 469.498 \text{ mg Ni(OH)}_2 \text{ ve}$$

$$297.3171 \times 1.885709419 = 560.654 \text{ mg Ni(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \text{ bulunur.}$$

24 saat 180°C'de kurutulan çökeleğin tartımı sonucunda; çökelek 482.63 mg olarak ölçülmüş olup bu değer Ni(OH)_2 'ye daha yakındır. Çökeleğin bu formda olduğu kabul edilerek yapılan geri hesaplarda tartılan çökelekteki nikel miktarı

$$482.632 \text{ mg} \cdot \frac{58.71}{92.71} = 305.633 \text{ mg bulunur.}$$

Toplam nikel miktarları

$305.633 + 2.05 + 0.4779 = 308.16 \text{ mg nikel bulunur. 8 mg'lık fazlalık tartım hata sınırları içinde kabul edilebilir.}$

Katı faz analizleri ve kütle dengesi hesapları Tablo 7-9 - Tablo 7-15'de verilmiştir.

Tablo 7-1. Ortamda Kompleks Yapıcı Bulunmaması Durumu

Deney Kodu	Başl pH	pH ^a	pH ^b	pH ^a	Ni ₁ ²⁺ (mg/l)
A. Ni ²⁺ = 2000 mg/l, V _{num} = 50 ml, SBÇ = 0.5 ml					
I	6.35	12.6	13.0	-	< 0.9
II	7.1	12.4	12.5	-	< 0.5
III	7.6	-	12.5	-	< 0.5
IV	6.4	12.0	12.7	-	< 0.5
V	6.8	10.5	12.6	-	< 0.5
VI	6.2	10.0	12.5	-	< 0.5
B. Ni ²⁺ = 2000 mg/l, V _{num} = 100 ml, SBÇ ilavesi yok					
					Ni _{2.5} (mg/l)
VII	6.2	6.8	-	-	2000
VIII	6.2	10.0	-	-	0.2
IX	6.5	12.5	-	-	0.3
C. Ni ²⁺ = 6000 mg/l, V _{num} = 50 ml, SBÇ = 0.5 ml					
X	-	2	7.5	12.5	0.75
XI	-	2	8.4	10.0	6.2
XII	-	1	6.8	-	370
XIII*	-	1	7.7	3.0	3200
XIV*	-	1	7.7	3.0	2750
D. Ni ²⁺ = 6000 mg/l, V _{num} = 100 ml, SBÇ ilavesi yok					
XV	4.3	6.8	-	-	5300
XVI	4.5	10.0	-	-	0.15
XVII	4.7	12.5	-	-	0.20
XVIII	4.6	12.0	-	-	0.15
XIX	5.8	10.0	-	-	0.6 (96 saat)

* : Çökelme beklemeden süzüldü

• : 0.8 ml SBÇ ilave edildi

pH^a : pH'in ayarlandığını gösterir

pH^b : SBÇ ilavesinden sonra pH değeri

Ni₁ : 1 saat sonra nikel kons.

Tablo 7-2. Kompleks Yapıcı/Topl. Ni = 1 ve 3 Molar Oranlarında Uygulanan Hidroksit Çöktürmesi ve SBÇ İlavesi Sonuçları

Ni ²⁺ = 6000 mg/l		Ni ²⁺ = 6000 mg/l			
A.1. M. Komp. Yapıcı/M. topl Ni = 3		A.2. M. komp. Yapıcı/M. topl. Ni=1			
Kompleks Yapıcı	pH ^a 10	pH ^a 10		pH ^a 12	
ç	Ni _{2,5} (mg/l)	Ni ₁₈ (mg/l)	Ni _{2,5} (mg/l)	Ni ₁₈ (mg/l)	Ni ₁₈ (mg/l)
EDTA	4900	5900	5300	4750	5200
Asetik asit	3.45	27.5	2.75	2.85	45.0
Asetik asit [19]	< 0.2	1.9	0.3	0.7	74.0
B.1. pH 7.6'ya ayarlandıktan sonra 0.5 ml SBÇ ilavesi		B.2. pH 7.6'ya ayarlandıktan sonra 0.5 ml SBÇ ilavesi			
Kompleks Yapıcı	pH ^b	Ni ₂₄ (mg/l)		Ni ₂₄ (mg/l)	
EDTA	9.3	5500		EDTA	12.3
Asetik asit	11.8	12.7		Asetik asit	12.3
Asetik asit [19]	10.4	< 0.2		Asetik asit [19]	12.2

pH^a : pH ayarlaması yapıldığını gösterir

pH^b : SBÇ ilavesinden sonra pH değeri

Ni_{2.5}, Ni₁₈, Ni₂₄ : 2.5, 18 ve 24 sa. sonra Ni²⁺ konsantrasyonu

Tablo 7-3. 0.1 M.Ni, 10^{-2.76} M.EDTA için SBÇ İlavesi Koşullarında pH Ayarlanması Sonuçları

A. NaOH ile pH ayarı yapılması				
	pH ^b	pH ^a 10	pH ^a 12	pH ^a 13
Kompleks Yapıcı		Ni _{2.5} (mg/l)	Ni _{2.5} (mg/l)	Ni _{2.5} (mg/l)
Na-EDTA tuzu	7.9	(A) 410	(B) 81.0	
Saf EDTA (GFC kull)	8.0	26.5	50.5	48.0
Saf EDTA (Siyah bant)	7.8	18.5	45.5	48.5
B. Katı Ca (OH) ₂ ile pH ayarı yapılması				
EDTA	8.4	(D) 26.5	(C) 54.0	

pH^a : pH ayarlaması yapıldığını gösterir.

pH^b : SBÇ ilavesinden sonra pH

Tablo 7-4. 0.1 M.Ni, 10-2.76 M. EDTA için SBÇ İlavesiz ve SBÇ ilaveli Koşullarda, Değişik Bekletme Süreleri Sonuçları

Deney Kodu	Başl pH	pH ^b	pH ^a	Ni*(mg/l)	Ni ₁ (mg/l)	Ni _{2.5} (mg/l)	Ni ₂₄ (mg/l)
1	2.6	9.7	10		33.75		
2	2.8	9.7	10				65.0
3	2.8	9.6	12		70.0		
4	2.7	9.6	12				68.5
8	2.8	9.2	10	55.5			
9	2.8	9.8	12	73.0			
10	2.8	9.7	12.5	52.5			
15A(58)	2.7(2.1)	8.0(9.7)	10			26.5(53.0)	
16A	2.7	8.0	12			50.5	
17A	2.8	8.0	13			48.0	
18A	2.7	7.8	10			18.5	
19A	2.8	8.0	12			45.5	
20A	2.9	8.0	13			48.5	
43	3.0		10			43.0	
44	3.0		12.0			66.0	
45	3.1		12.6			68.0	
57	2.4	9.0	3.0 (1 saat sonra pH 10'a ayarlandı)			90.0	

* : Çökelme beklenmeden süzüldü

18A, 19A ve 20A. siyah bant filtreden süzüldü

pH^a : pH ayarlanmıştır

pH^b : SBÇ ilavesinden sonraki pH değeri

43,44,45. SBÇ ilavesi yok

(58) Aynı koşullarda 15A'nın tekrarı

Tablo 7-5. 0.1 M.Ni, $10^{-2.76}$ M. Asetik Asit veya 0.1 M. Ni, 0.2 M. Asetik Asit için SBÇ ilaveli ve SBÇ ilavesiz Koşullarda Gerçekleştirilen Deney Sonuçları

Deney Kodu	Başl pH	pH ^a	pH ^b	pH ^a	Ni* (mg/)	Ni _{2.5} (mg/l)
13	3.8		8.2	10.0	1.5	
14	3.8		8.3	12.0	0.4	
12	3.8		8.2	12.5	0.6	
21	3.4		7.7	10.0		1.0
22	3.5		7.7	13.0		0.3
24*	2.8	12.8	12.9	9.2		8.5
25*	2.9		5.4	9.2		7.25
26*	2.5	12.8	12.9	9.2		9.35
27*	2.5		4.9	9.2		9.55
28*	2.8	9.2				9.3
46	6.0	10.0				0.45
47	6.1	10.5				0.45

* : Çökelme beklenmeden süzüldü

pH^a : pH ayarlaması yapılmıştır

pH^b : SBÇ ilavesinden sonra pH değeri

• : 0.1 M. Ni, 0.2 M. Asetik asit

Tablo 7-6. Uçucu Asit Yöntemi ile AsetikAsit Tayini

I.	Stok çözeltiden 62.5 ml alınıp distile suyla 250 ml'ye tamamlandı. Distilasyon işleminde ilk 15 ml atılıp 150 ml distilat toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	14.4	1265.45	0.62
	14.3	1256.66	0.62
	11.1	975.45	0.48
II.	Stok çözeltiden 62.5 ml alınıp distile suyla 250 ml'ye tamamlandı. İlk 15 ml atılmadan 200 ml distilat toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	16.3	1432.422	0.70
	17.4	1529.088	0.75
III.	Isıtıcı değiştirilerek II. deneyin tekrarı yapıldı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	15.4	1353.331	0.66
	15.3	1344.543	0.66
	15.5	1362.119	0.67
IV.	Stok çözeltiden 62.5 ml alınıp 250 ml'ye tamamlandı. III. deneyde kullanılan ısıtıcıda çalışıldı. İlk 15 ml atılmadan 230 ml distilat toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	19.0	1669.694	0.82
	18.5	1784.162	0.82
	18.6	1793.806	0.83
V.	TKN setinde çalışıldı. Stok çözeltiden 12.5 ml alınıp 250 ml'ye tamamlandı. İlk 230 ml distilat toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	3.7 - 0.2	1818.665	0.84
	3.4 - 0.2	1662.779	0.77
VI.	TKN setinde çalışıldı. Stok çözeltiden 62.5 ml alınıp 250 ml'ye tamamlandı. İlk 230 ml toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	16.2 - 0.2	1674.326	0.77
	16.6 - 0.2	1716.184	0.79
VII.	TKN setinde çalışıldı. Stok çözeltiden 68 ml alınıp 250 ml'ye tamamlandı. İlk 230 ml toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	f
	23.4 - 0.2	2035.935	0.92
	23.5 - 0.2	2044.710	0.93
ŞAHİT DENEYLERİ			
A.	250 ml distile su kullanıldı. İlk 230 ml toplandı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	
	1.3	28.56	
	2.6	62.68	
	3.8	91.62	
	5.4	130.19	
	10.5	253.158	
B.	A ile aynı koşullarda, ancak TKN setinde çalışıldı.		
	NaOH Sarfiyatı (ml)	Uçucu Asit (mg/l)	
	0.3	7.23	
	0.1	2.41	
	0.2*	4.82	

* V, VI ve VII'de sarfiyatlardan, şahit için ortalama kabul edilen 0.2 ml düşülmüştür.

Tablo 7-7. EDTA, NTA ve Asetik Asit İçin SBÇ İlavesi Halinde KOI Ölçümleri

Kompleks Yapıcı	$C_{T,L}$ (mg/l)	Teorik KOI (mg/l)	Ölçülen KOI (mg/l)	pH ^a 10.0	pH ^a 12.7
				Ölçülen KOI (mg/l)	Ölçülen KOI (mg/l)
EDTA (H ₄ L)	6.2	5.43	5.7	55.56	
			4.8	53.74	
	16.8	14.7	5.58		1011 983.7
NTA (H ₃ L)	158	112.57	81.15		577.45
			72.0		563.8
Asetik asit	52800	56699	48230	32153	
			48700	79000	
* Şahit Deney	-	-	-	25.5	318.78
(100 ml. distile su+1 ml SBÇ)				25.5	300.57

pH^a : pH ayarlanmıştır.

Tablo 7-8. 0.1 M Nikelin Kompleks Olarak Belli Oranlarda Bağlı Olması ve SBÇ İlave Edilmemesi Koşullarında Gerçekleştirilen Deneylerin Sonuçları

Kompleks Yapıcı	Teorik Çözüm			Deney Sonuçları		
				Başl pH	pH ^a 10	pH ^a 12.7
	$C_{T,Ni-L} / C_{T,Ni}$	$C_{T,L}$ (mg/l)	$C_{T,Ni}$ (mg/l)		Ni _{2.5} (mg/l)	Ni _{2.5} (mg/l)
EDTA (H ₄ L)	0.99	6.2	$2.132 \cdot 10^{-5}$	4.4	0.55	
	0.95	16.8	3.53	4.0		1.8
NTA (H ₃ L)	0.85	158	1.22	2.6		0.35
Asetik asit	0.1	52800	$6.96 \cdot 10^{-3}$	6.1	0.35	

pH^a : pH'in ayarlandığını gösterir.

Tablo 7-9. 0.1 M. Ni, $10^{-2.76}$ M EDTA için SBÇ ilave Edilmesi Halinde, pH'nın NaOH ve $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ile Ayarlanması Koşullarında, 2.5 Saatlik Çökeltme Süresi Sonuçları*

Deneysel Kodu	Başlı Ni^{2+} (mg)	Süzüntüde Ni^{2+} (mg)	Çökelekte Ni^{2+} (mg)	NiCO_3 (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg)	NiO (mg)	$\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Ni_2B (mg)	1 sa. 105°C (mg)	+1 sa. 105°C (mg)
A	300	2.05	298	602.5	561.9	653.3	379.2	636.4	325.5	679.3	512.85
B	300	4.05	296	598.5	558.17	648.92	376.6	632.1	323.5	589.3	541.33
C	300	1.325	298.675	603.9	563.21	654.78	380.07	637.8	326.2	567.01	554.36
D	300	2.7	297.3	601.2	560.62	651.77	378.32	634.9	324.7	717.34	662.17

1 sa. 550°C + 1 sa. 750°C + 1 sa. 900°C				Çökeleğin $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ olması kabulü için kontrol:				Çökeleğin NiO olması için kontrol:			
(mg)	(mg)	(mg)	(mg)	Çökelekte Kalan Ni^{2+} (mg)	Tartım Sonucu Ni^{2+} (mg)	Fark (mg)	Çökelekte Kalan Ni^{2+} (mg)	Tartım Sonucu Ni^{2+} (mg)	Fark (mg)	Çökelekte Kalan Ni^{2+} (mg)	Tartım Sonucu Ni^{2+} (mg)
A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B	404.22	399.79	393.85	298	272	- 26	298	309.5	+ 13.5	298	309.5
C	418.76	399.80	391.67	296	287	- 9	296	307.8	+ 9	296	307.8
D	470.3	430.81	423.37	298.675	294	- 5	298.675	233.63	- 64	297.3	233.63

* Yıkama suları toplanmamıştır.

Tablo 7-10. 0.1 M Ni, $10^{-2.76}$ M EDTA için SBÇ ilavesiyle 1 ve 24 Saatlik Çökeltilme Süresi Sonuçları

Deney Kodu	Başl Ni ²⁺ (mg)	Süzüntüde Ni ²⁺ (mg)	Yıkama S. Ni ²⁺ (mg)	Çökelekte Ni ²⁺ (mg)	NiO (mg)	Ni(OH) ₂ (mg)	Ni(OH) ₂ .H ₂ O (mg)	Ni(OH) ₂ .2H ₂ O (mg)	1 sa. 105°C (mg)	+1 sa. 900°C (mg)	1 ssa. 550°C (mg)
1	600	0.43875	4.3452	595.21605	757.428	939.916	1122.404	1304.893	1106.56	804.73	755.91
2	600	1.755	6.336	591.909	753.219	934.694	1116.168	1297.642	1048.5	816.41	796.45
3	600	1.05	6.1004	592.8496	754.416	936.179	1117.942	1299.705	1046.4	-	-
4	600	2.466	5.778	591.756	753.025	934.452	1115.879	1297.307	1001.99	767.32	766.49

Tartım sonucunun Ni(OH) ₂ .H ₂ O olması kabulü ile kontrol					NIO için hesap		
	Çökelekte		1 sa 105°C,		Çökelekte	1 sa 105°C,	
	Kalan Ni ²⁺ (mg)	Ni ²⁺ (mg)	Fark (mg)		Kalan Ni ²⁺ (mg)	Ni ²⁺ (mg)	Fark (mg)
1	595.21605	586.814	- 8.4		595.21605	594.023	- 1.2
2	591.909	556.024	- 36		591.909	-	
3	592.8496	554.910	- 38		592.8496	625.881	+ 33
4	591.756	531.359	- 60		591.756	602.337	+ 10.6

Tablo 7-11. 0.1 M Ni İçin Kompleks Yapıcı ve SBÇ İlavesi Olmaması Koşullarında 2.5 Saatlik ve 4 günlük Çöktürme Süresi Sonuçları

Deney Kodu	Başl Ni^{2+} (mg)	Süzüntüde Ni^{2+} (mg)	Yıkama S. Ni^{2+} (mg)	Çökelekte Ni^{2+} (mg)	NiO (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (mg)	1 sa. 105°C (mg)	+1 sa. 180°C (mg)	24 sa. 180°C (mg)
VIII.	300	9.405.10-3	0.1175	299.873	381.596	473.535	565.473	657.412	506.38	488.62	488.5
IX	300	0.039	0.093	299.868	381.589	473.527	565.464	657.401	502.79	491.99	489.96

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ Kabulü için kontrol

Deney Kodu	Çökelekte Ni^{2+} (mg)	24 sa. 180°C Ni^{2+} (mg)	Fark (mg)
VIII	299.873	309	+ 9
IX	299.868	310	+ 10

Tablo 7-12. 0.1 M Ni, $10^{-2.76}$ M EDTA için, SBÇ ilavesi koşulunda Çökeltme Beklenmeden Süzülen Çalışma Sonuçları

Deney Kodu	Başl Ni^{2+} (mg)	Süzüntüde Ni^{2+} (mg)	Yıkama Suyu Ni^{2+} (mg)	Çökelekte kalan Ni^{2+} (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ (mg)	$\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (mg)	24 sa. 180°C (mg)
8	300	1.971	1.4625	296.5665	468.313	559.238	480.97
9	300	1.998	1.93125	297.07075	467.530	558.303	519.49
10	300	2.205	0.4779	297.3171	469.498	560.654	482.63

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ için kontrol

Deney Kodu	Çökelekte Ni^{2+} (mg)	24 sa. 180°C Tartım, Ni^{2+} (mg)	Fark (mg)
8	296.5665	304.581	+ 8.01
9	297.0707	328.975	+ 32.0
10	297.3171	305.633	+ 8.3

Tablo 7-13. 0.1 M Ni, 10^{-2.76} M Asetik Asit İçin SBÇ İlavesi Koşulunda, Çökelme Beklenmeden Süzülen Çalışma Sonuçları

Deney Kodu	Başl Ni ²⁺ (mg)	Süzüntüde Ni ²⁺ (mg)	Yıkama Suyu Ni ²⁺ (mg)	Çökelekte kalan Ni ²⁺ (mg)	Ni(OH) ₂ (mg)	Ni(OH) ₂ .H ₂ O (mg)	24 sa. 180°C (mg)
13	300	0.0555	0.025	299.9195	473.608	565.561	528.11
14	300	0.0152	0.064	299.9208	473.610	565.563	501.34
12	300	0.0234	0.0255	299.9513	473.658	565.621	518.40
Ni(OH) ₂ için kontrol							
Deney Kodu	Çökelekte Ni ²⁺ (mg)			24 sa. 180°C Tartım, Ni ²⁺ (mg)			Fark (mg)
13	299.9195			334.43			+ 34.5
14	299.9208			317.48			+ 17.5
12	299.9513			328.28			+ 28.3

Tablo 7-14. 0.1MNI, 10^{-2.76}M EDTA için SBÇ ilavesi Koşulunda 2.5 saat Sonra Sıvı Fazın Süzülmesi, 24 saat Sonra Çökeleğin Yıkınması Sonuçları

Deney Kodu	Başl Ni ²⁺ (mg)	Süzüntüde Ni ²⁺ (mg)	Yıkama Suyu Ni ²⁺ (mg)	Çökelekte Ni ²⁺ (mg)	Ni(OH) ₂ (mg)	Ni(OH) ₂ .H ₂ O (mg)	24 sa. 180°C (mg)
15	300	0.371	4.16175	295.467	466.577	557.165	502.23
16	300	0.7575	21.525	277.717	438.548	523.694	450.54
17	300	1.104	3.042	295.854	467.188	557.895	490.15
18	300	0.37	5.4237	294.206	464.586	554.787	447.39
19	300	0.728	10.413	288.859	456.142	544.704	425.28
20	300	1.3095	9.864	288.826	456.09	544.642	420.31
Ni(OH) ₂ için kontrol							
Deney Kodu	Çökelekte Ni ²⁺ (mg)			24 sa. 180°C Tartım, Ni ²⁺ (mg)		Fark (mg)	
15	295.467			318.044		+ 22.6	
16	277.717			285.311		+ 7.6	
17	295.854			310.395		+ 14.5	
18	294.206			283.316		- 10.89	
19	289.859			269.315		- 19.5	
20	288.826			266.167		- 22.6	

Tablo 7-15. 0.1M.Ni, 10^{-2.76} M. Asetik Asit İçin SBÇ İlavesi Koşulunda 2.5 sa. Sonra Üst Fazın Süzülmesi, 24 sa. Sonra Çökeleğin Yıkınması

Deney Kodu	Başl Ni ²⁺ (mg)	Süzüntüde Ni ²⁺ (mg)	Yıkama Suyu Ni ²⁺ (mg)	Çökelekte Ni ²⁺ (mg)	Ni(OH) ₂ (mg)	Ni(OH) ₂ .H ₂ O (mg)	24 sa. 180°C (mg)
21	1500	0.082	6.1	1493.818	2358.914	2816.906	2460.75
22	1500	0.03	0.32	1499.65	2368.124	2827.904	2347.27
Ni(OH) ₂ için kontrol							
				Çökelekte Ni ²⁺ (mg)	24 sa. 180°C Tartım, Ni ²⁺ (mg)	Fark (mg)	
Deney Kodu				1493.818	1558.307	+64.5	
21				1499.65	1486.444	-13.2	
22							

Tablo 7-16. 0.1M. Ni, 0.2 M. Asetik Asit İçin SBÇ İlavesi Koşulunda 2.5 sa. Sonra Sıvı Fazın Süzülmesi, 24 sa. Sonra Çökeleğin Yıkınması Sonuçları

Deney Kodu	Başl Ni^{2+} (mg)	Süzüntüde Ni^{2+} (mg)	Yıkama Suyu Ni^{2+} (mg)	Çökelekte Ni^{2+} (mg)	$Ni(OH)_2$ (mg)	$Ni(OH)_2 \cdot H_2O$ (mg)	24 sa. 180°C (mg)
24	1200	0.625	6.489	1192.891	1883.715	2249.445	1992.8
25	300	0.03625	4.368	295.596	466.781	557.408	497.88
26	600	0.431	4.788	594.782	939.231	1121.586	1008.56
27	600	0.16235	10.887	588.951	930.023	1110.59	920.74
28*	600	0.3069	26.95	572.743	904.428	1080.027	900.26
Ni(OH)₂ için kontrol							
Deney Kodu	Çökelekte Ni^{2+} (mg)	24 sa. 180°C Tartım, Ni^{2+} (mg)	Fark (mg)				
24	1192.891	1261.971	+ 69.1				
25	295.596	315.289	+ 19.7				
26	594.782	638.686	+ 44				
27	588.951	583.072	- 5.8				
28*	572.743	570.103	- 2.6				

* 28 Nolu deneyde SBÇ ilavesi yapılmamıştır.

BÖLÜM 8. SONUÇLAR VE DEĞERLENDİRİLMESİ

Bu çalışmada, metal arıtımında kısıtlı olarak uygulanmakta olan veya henüz araştırma ve geliştirme aşamasında olan yeni yöntemler araştırılarak konvansiyel arıtma yöntemleriyle karşılaştırılmış ve henüz araştırma aşamasında olan sodyum borhidrür ile kimyasal indirgeme yönteminin kompleks metal giderimi üzerindeki etkileri, teorik olarak ve yapılan bir deneysel çalışma ile araştırılmıştır.

Bu çerçevede önce yeni geliştirilen yöntemlerin genel bir değerlendirilmesi yapılmış ve bunlar arasında çalışma konusu ile yakından ilgili ve en yaygın uygulamalardan biri olan kimyasal çöktürme ve sementasyon prosesi ayrıntılı olarak açıklanmıştır. Daha sonra deneysel çalışmanın yürütüldüğü indirgeme işleminin temel prensipleri ve uygulama esasları açıklanmış, özellikle kompleks metallerle ilgili değerlendirmeler yapılmıştır. Bu çerçevede belirlenen başlıca hususlar aşağıda belirtilmiştir.

Borhidrürle serbest metal iyonlarının indirgenmesi konusunda daha önce yapılmış olan çalışmalarda, borhidrürün bakır ve kobalt metallerinin indirgenmesi incelenmiştir. Bu iki metal için ayrı olarak yapılan çalışmalarda ortamda çözünmüş oksijen bulunmasının kısıtlayıcı bir faktör olduğu ve kabul edilen iki değerlikli metal-borhidrür genel reaksiyon stokiyometrisine göre daha fazla borhidrür tüketimine neden olduğu görülmüştür. Bu durum ortamda çözünmüş oksijen veya diğer oksidan türler nedeniyle indirgenen bakırın tekrar oksidasyona uğramasıyla açıklanmıştır. Çözünmüş oksijenin giderildiği çalışmalarda bu iki metalin de element halde geri kazanılması mümkün olmuştur. Her iki metal için en iyi giderimin pH 8.5'da gerçekleştiği saptanmış ve optimum işletme koşulları sağlandığında çıkış suyunda 1 mg/l konsantrasyonun altına düşülmüştür.

Metallerin kuvvetli kompleks yapıcılarla bağlı olması koşulunda sistemin nasıl çalıştığına dair pek az çalışma yapılmıştır. Daha önce yapılan bir çalışmada nikelin zayıf kompleks yapıcılarla bağlı olması durumunda borhidrürün yüksek bir indirgeme verimi sağladığı görülmüştür.

Bu çalışmada yapılan bir teorik model çerçevesinde ortamda kompleks yapıcı bulunup bulunmamasının, özellikle kuvvetli kompleks yapıcı mevcut olduğunda, nikelin borhidrür ile indirgenmesi üzerindeki etkisini ve çökelme sonucu oluşan çamurun

karakterini araştırmak amacıyla yürütülen deneysel çalışma sonuçlarının değerlendirilmesi aşağıda yapılmıştır.

- 1- Literatürde yer alan, kompleks yapıcı/toplam nikel molar oranlarının 1 ve 3 olması koşulları için yapılmış olan deneylerin tekrarı için; aynı oranlarda asetik asitle yapılan deney sonuçları literatürde yer alan asetik asit deneyleriyle karşılaştırıldığında sonuçların uyum sağladığı grlmştır. Kuvvetli kompleks yapıcı olarak literatürdeki çalışmada kullanılmayan EDTA ile yapılan deneylerde borhidrür ile indirgenme sağlanamamıştır.
- 2- pH 10 ve 12.7'de EDTA için 0.99 ve 0.95, NTA için 0.85 ve asetik asit için 0.10 bağlanma oranlarını sağlayan ligand konsantrasyonlarında hazırlanan zltile- rin KOI'leri teorik KOI'lerine yakın bulunmuştur. Ancak yukarıda belirtilen esasa göre hazırlanan zltilere SB ilave edilip pH 10 ve 12.7'ye ayarlandığında, 2 günlük karıştırma işleminden sonra llen KOI değerleri daha yüksek çıkmıştır. SB ilaveli koşullarda llen KOI değerlerinin SB ilavesiz koşullardan küçük çıkmaması kompleks yapıcıların parçalanmadığını, SB ilavesiz KOI ölçümlerinden yüksek çıkmaması borhidrürün girişime neden olabileceğini göstermiştir.

Distile su ile SB için yapılan şahit deney sonucunda borhidrürün tam olarak reaksiyona girip ortamdan uzaklaştırılarak giderilmesinin mümkün olmadığı anlaşılarak, KOI parametresi kullanılarak kompleksin parçalanması ile ilgili değerlendirme yapılamamıştır.

Yukarıda belirtilen ve nikelde değişik bağlanma oranlarını sağlayan ligand konsantrasyonlarında, SB ilavesi yapılmadan pH ayarlamasıyla (pH 10 ve 12.7) gerçekleştirilen deneylerde çıkış nikel konsantrasyonları EDTA ve NTA için teorik olarak hesaplanan nikel konsantrasyonlarıyla uyum sağlamaktadır. Ancak 0.10 bağlanma oranı sağlayan asetik asit ve 0.95 bağlanma oranı sağlayan EDTA için teorik olarak hesaplanan nikel konsantrasyonunun laboratuvar koşullarında ölçülemeyecek derecede düşük olması göz önüne alındığında ölçüm sonuçlarının teorik sonuçlara uyduğu kabulü yapılmıştır.

- 3- Ortamda kompleks yapıcı madde bulunmaması durumunda; borhidrürün etkisini görmek amacıyla önce referans olarak SB ilavesi yapılmadan gerçekleştirilen deneylerde en yüksek verim pH 10'da 0.15-0.20 mg/l'lik çıkış konsantrasyonlarında sağlanmıştır. Bu değer literatürle de uyum sağlamaktadır.

Aynı koşullarda, anak SB ilavesiyle gerçekleştirilen deneylerde asidik koşullarda (pH 3) borhidrürün yaklaşık % 50 verimle metal giderimi sağladığı

görülmüştür. Verimin düşük çıkması asit ortamda nikel çözünürlüğünün yüksek olmasına ve indirgenmenin asidik koşullarda sağlanamamasına bağlanmıştır. Nötr ortamda (pH 6.8) verim artmış, % 99'luk verim pH 12.5 ve üzerinde sağlanmıştır. Bunun açıklaması yapılamamıştır.

- 4- Ortamda kuvvetli kompleks yapıcı olarak $10^{-2.76}$ M. EDTA bulunduğunda; asidik ortamda SBÇ ilavesinden sonra pH'nın 10, 12 ve 13'e ayarlanmasıyla 2.5 saatlik çökelme sonucunda en iyi verim pH 10'da sağlanan 26.5 mg/l çıkış konsantrasyonu ile sağlanmıştır. pH ayarlamasının sodyum hidroksit veya kalsiyum hidroksit ile yapılmasının sistem üzerinde bir etkisi görülmemiştir. Değişik bekletme sürelerinin değerlendirilmesiyle çökelme için en uygun bekleme süresinin 2.5 saat olduğu görülmüştür.

İndirgenmenin asit ortamlarda gerçekleşip gerçekleşmediğini kontrol etmek amacıyla SBÇ ilavesinden sonra pH 3'e düşürülüp 1 saat sonra çöktürme için pH 10'a yükseltildiğinde çıkış konsantrasyonu 90 mg/l ölçülmüştür. Bu durum indirgenmenin asidik koşullarda tam olarak gerçekleşmediğini göstermiştir.

SBÇ ilavesi yapılmadan sadece pH'nın 10.0, 12.0 ve 12.6'ya yükseltilmesi ile uygulanan çöktürme sonuçları, SBÇ ilavesiyle karşılaştırıldığında mertebe olarak fazla bir fark olmadığı, en yüksek verimin 43.0 mg/l çıkış konsantrasyonu ile pH 10'da sağlandığı görülmüştür (Literatürde bu değer 97.3 mg/l)'dir.

- 5- Ortamda zayıf kompleks yapıcı olarak 0.2 M. asetik asit bulunduğunda asidik pH'da (2.5-2.9) ya da yüksek pH'da (12.8) SBÇ ilavesinden sonra pH'nın 9.2'ye düşürülmesi çıkış konsantrasyonlarını mertebe olarak fazla değiştirmemiştir.

Ortamda $10^{-2.76}$ M. asetik asit bulunduğunda asidik pH'da (3.8) SBÇ ilavesinden sonra pH'nın 10, 12 ve 12.5'a yükseltildiği çalışmalarda % 100'e yakın verim pH 12'de gerçekleşmiştir.

- 6- Kompleks yapıcı olarak 0.2 M, asetik asit kullanılması koşulunda SBÇ ilavesiyle asidik asidin parçalanıp parçalanmadığının araştırılması sonucu 10000 mg/l'nin üzerinde asetik asit ölçülmesi parçalanmanın meydana gelmediğini göstermiştir.
- 7- Metalik halde indirgenmenin meydana gelip gelmediğini tespit etmek için çökeleğin muhtevasının araştırıldığı deneylerde 1 saat 105°C'de gerçekleştirilen yakma işleminden sonra çökeleğin $\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ formuna uygun çıkması üzerine suyun tamamen uçurulamadığı anlaşılmıştır. Bunun üzerine daha sonraki numunelere uygulanan 24 saatlik 180°C yakma işlemi sonuçları değerlendiril-

diğinde; pozitif farkların tartım hataları veya bu işlemle de suyun tamamen uçurulamamasından, negatif hataların nikelin ölçüm hatalarından kaynaklanabileceği kabul edilerek çökeleğin $\text{Ni}(\text{OH})_2$ yapısında olduğu sonucuna varılmıştır.

Deneylerde renk değişimi gözlemlendiğinde; $10^{-2.76}\text{M}$. EDTA bulunduğunda SBÇ ilavesinden sonra pH sırasıyla 10, 12, 13'e ayarlanıp çökelek 24 saat bekletildiğinde renk değişimi sırayla açık yeşil, yeşilimsi-siyah ve daha koyu yeşilimsi-siyah gözlenmiş, $10^{-2.76}\text{M}$ asetik asit bulunduğunda SBÇ ilavesinden sonra pH'nın 9.2'ye ayarlanmasıyla oluşan koyu yeşilimsi-siyah renk gittikçe açılarak 24 saat içinde açık yeşile dönmüştür. Böylece nikel iyonlarının renk değişimi ile metalik hale indirgendiği ve indirgenmenin yüksek pH'da (12-13 arası) daha iyi olduğu anlaşılmıştır. Deneylerde kullanılan kompleks yapıcıların parçalanmasına rağmen, başlangıçta metalik hale indirgenmenin gözlenmesi kompleks oluşumu denge reaksiyonları ile açıklanmıştır. Kompleksin iyonlaşması ile serbest hale geçen Ni^{2+} iyonları dengeye ulaşıldığında borhidrür tarafından elementel nikel indirgenmiştir. Ancak bekletme süresi boyunca indirgenen nikel tekrar oksidasyona uğrayarak metalin element halde geri kazanılması mümkün olamamıştır. Bu durumun deneylere başlamadan önce ortamdaki çözünmüş oksijenin giderilmemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

Yapılan bu değerlendirmelerin sonucunda kompleks yapıcının asit ve alkali ortamda indirgenemediği, literatürde yeralan sonuçların aksine kuvvetli kompleks yapıcıların bulunduğu koşullarda borhidrür ile indirgemenin etkili olmadığı görülmektedir. Sonuç olarak borhidrür ile indirgemenin serbest metal iyonlarının geri kazanılması düşünüldüğünde; gerekli önlemler alınarak (ortamda çözünmüş oksijen veya diğer oksidanların giderilmesi) uygulanması gerektiği savunulmuştur.

KAYNAKLAR

- [1] TÜNAY, O., "Endüstriyel Atıksuların Kontrol ve Kısıtlama Esasları Projesi", İ.T.Ü. Çevre ve Şehircilik Uygulama Araştırma Merkezi, (1984).
- [2] PATTERSON, J.W., Jancuk, WA., "Cementation Treatment of Copper in Wastewater", Proc. of the 32nd. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.853-865, (1977).
- [3] PATTERSON, J.W., "Wastewater Treatment Technology", Ann Arbor Science Publishers, In., (1975).
- [4] MAYENKAR, K.W.; LAGVANKAR, A.L., "Removal of Chelated Nickel from Wastewaters", Proc. of the 38th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.457-471, (1983).
- [5] ANALLY, S.; BENEFIELD, L.; REED, R.B., "Nickel Removal from a Synthetic and Actual Nickel Plating Wastewater Using Sulfide and Carbonate for Precipitation and Coprecipitation", Proc. of the 39th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.81-98, (1984).
- [6] MORRAY, C.S., "SulfexTM- A New Process Technology for Removal of Heavy Metals from Waste Streams", Proc. of the 32nd. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.622-630, (1977).
- [7] MC.FADDEN, F.; BENEFIELD, L.; REED, R.B., "Nickel Removal from Nickel Plating Wastewater, Using Iron, Carbonate and Polymers for Precipitation and Coprecipitation", Proc. of the 40th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.417-429, (1985).
- [8] HIGGINS, T.E.; TERMAATH, S.G., "Treatment of Plating Wastewaters by Ferrous Reduction, Sulfide Precipitation, Coagulation and Upflow Filtration", Proc. of the 36th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.462-471, (1981).
- [9] FICKER, C.; CARTER, W.S.; MARTIN, J., "Non-Conventional Metal Precipitation at Printed Circuit Board Manufactuer- A Case Study", Proc. of the 45th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.783-789, (1990).
- [10] BROOKS, C.S., "Treatment and Metal Recovery for Electroless nickel Plating Wastes", Proc. of the 43th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.721-726, (1988).
- [11] KHUDENKO, B.M., "Feasibility Evaluation of a Novel Method for Destruction of Organics", Wat. Sci. Tech., Vol.23, Kyoto, pp.1873-1881, (1991).

- [12] BISHOP, P.L.; BRETON, R.A., "Treatment of Electroless Copper Plating Wastes", Proc. of the 38th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.473-480, (1983).
- [13] JOHANNES, R.D.; HUMPAL, G.J.; SCHMID, W.V.; HOFFLAND, R.O., "Elektroplating/Metal Finishing Wastewater Treatment: Practical Design Guidelines", Proc. of the 43th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.727-737. (1988).
- [14] BOWERS, A.R.; ORTIZ, C.A.; CARDOZO, R.J., "Iron Process for Treatment of Cr (VI) Wastewaters", Proc. of the 41th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.465-473, (1986).
- [15] ZOTTER, K.; LICSKO, I., "Removal of Chromium (VI) and Other Haavy Metals From Groundwaters in Neutral and Alkaline Media", Wat. Sci., Tech., Vol.26, No.1-2, pp.207-216, (1992).
- [16] LAHOZ, C.G.; HERRUZO, F.G.; MAROTO, J.M.R.; RODRIGUEZ, J.J., "Copper Removal from Water by Chemical Reduction with Sodium Borohydride", Separation Science and Technology, 27(11), pp.1449-1468 (1992).
- [17] YING, W.C.; BONK, R.R.; TUCKER, M.E., "Precipitation Treatment of Spent Elektroless Nickel Plating Baths", Proc. of the 42nd. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.831-846, (1987).
- [18] LINDSAY, M.J.; HACKMAN, M.E.; TREMBLAY, R.J., "Sodium Borohydride Reduces Hazardous Waste", Proc. of the 40th. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.447-482, (1985).
- [19] LAHOZ, C.G.; HERRUZO, F.G.; MAROTO, J.M.R., RODRIGUEZ, J.J., "Heavy Metal Removal by Chemical Reduction with Sodium Borohydride. A Pilot-Plant Study", Separation Science and Technology, 27(12), pp.1569-1582, (1992).
- [20] CROSSER, M.L.; ALLEN, H.E., "Complexation of Heavy Metals by Ligands in Industrial Wastewater-Measurement and Effect on Metals Removal", Proc. of the 32nd. Ind. Waste Conf., Purdue Univ., pp.345-358, (1977).
- [21] KAPDAŞLI, I., "Kompleks Olarak Bağlı Metallerin Hidroksit Çöktürmesi Yöntemi ile Arıtımı - Yüksek Lisans Tezi", İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, (1990).
- [22] "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", (16th. Ed.) American Public Health Assn. Washington, D.C., (1971).

ÖZGEÇMİŞ

23 Mart 1968'de İstanbul'da doğdu. İstanbul Erenköy Kız Lisesi'nden mezun oldu. Yüksek öğrenimine 1985 yılında İ.T.Ü. İnşaat Fakültesi, Çevre Mühendisliği Bölümü'nde başladı. 1990 yılında mezun oldu. Aynı yıl Çevre Mühendisliği Bölümü'nde Yüksek Lisans'a başladı. Halen herhangi bir kuruluştaki çalışmamaktadır.

