

66001

T.C.
GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ
MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL SON İŞLEM ENDÜSTRİSİ
ATIKLARINDAN DEMİR ARITIMI VE GERİ
KAZANIMI

Sönmez DAĞLI
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU

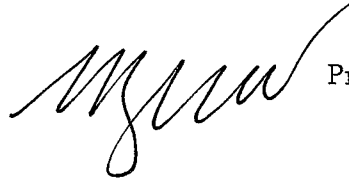
GEBZE
1997

Bu tez çalışması, G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09.08.1997 tarih ve 97/17 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından *Çevre... Mühendisliği* Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS Tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(Tez Danışmanı)

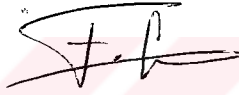
:



Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU

ÜYE

:



Prof. Dr. Ferruh ERTÜRK

ÜYE

:



Doç. Dr. Cumali KINACI

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 09/09/1997 tarih ve 97/21 sayılı kararı.

İmza / Mühür



ÖZET

Kimya ve metal kaplama endüstrilerinden kaynaklanan atık sularda bulunan ağır metaller,verildikleri alıcı ortamlarda başta su canlılarına olmak üzere bir çok çevresel problemlere yol açmaktadırlar. Endüstriyel Atıksu Arıtma tesislerinde çoğu zaman yüksek verimde arıtilamayan bu tip atıksular, alıcı ortamların faydalı kullanımına da zarar vermektedir. Canlı organizmaların çoğunun yapısında bulunan metallerin belirli bir limit değerdan sonraki konsantrasyonları canlı organizmalar için toksik etki gösterir, bu sebeple özellikle bakır, nikel, krom, kadmiyum, kurşun, cıva, çinko, gümüş vb... gibi yüksek metal konsantrasyonları ihtiva eden endüstriyel atıksuların arıtılması gerekmektedir.

Sıkılaştıran standartlar sebebi ile bazı endüstriler yerinde arıtma yaptığı halde limitleri sağlayamamakta ve cezai müeyyidelere maruz kalmaktadırlar. Bu çalışmada Metal Kaplama (Galvanizleme) konusunda çalışan bir tesiste, ortaya çıkan kirlenme sonucu kullanılamaz hale gelen fluks banyosunda demir geri kazanımı üzerinde çalışılmış, demir geri kazanılan sistem atıksu olarak atılmadan yeniden kullanıma uygun hale getirilmiştir. Fluks havuzunda aynı anda çinko ve demir gibi iki kirletici ağır metal olduğu için bunların aynı anda arıtılması mümkün olamamaktadır. Bu sebeple çalışmada kirlenmeye sebep olan demir için arıtma alternatifleri incelenmiş ve arıtma demir için yapılmıştır.Hidrojen Peroksit ile yapılan oksitleme sonucu 1900 mg/lit demir ihtiva eden atıksu, 0.1 mg/lit demir içeren atıksu haline getirilmiştir. Arıtma ile ilgili olarak yapılan optimizasyon deneyleri Standart Methods for Water and Wastewater Examination'da verilen prosedüre uygun olarak yapılmıştır.

SUMMARY

Heavy metals resulting from chemical and galvanizing industries cause important environmental problems especially on aquatic organisms when discharged receiving bodies. These wastewaters which is untreated high efficiency in industrial treatment systems effect the harmful use of receiving bodies. The heavy metals that already exist in a limited amount and necessary for living organisms, cause a toxic effect after a threshold value. Thus, it is necessary to treat the concentration of the heavy metals for example copper, nickel, crom, cadmium, lead, mercury, zinc and silver to a certain value.

Although the firms treated the wastewaters in site, they are punished because of the standarts that become difficult to obey. In this thesis, in a factory working on galvanizing, the focus of study is iron recovery from flux bath that became unused because of iron pollution and as a result iron recovered system provided the reuse of the fluc bath without producing wastewater. Flux bath contains iron and zinc together so that treating of the wastewater is not possible. Then in this thesis iron removal was examined end treated. As a result of the oxidation with hydrogen peroxide, the concentration of the iron within the wastewater decreased from 1900 mg/l_t to an amount of 0.1 mg/l_t. All the experiments during optimization tests were done according to the Standart Methods for Water and Wastewater Examination.

TEŞEKKÜR

Çalışmam boyunca beni teşvik eden ve yardımını esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Mehmet KARPUZCU'ya, çalışmam sırasındaki değerli katkılarından dolayı sayın hocam Prof. Dr. Olcay TÜNAY'a, sayın Y. Doç. Dr. Mehmet KOBYA'ya, sınıf arkadaşım Türk Henkel Kimya Sanayii A.Ş.'den Tülay KOCA'ya, çalışma arkadaşım Zakir TAŞ'a, grafiklerdeki yardımlarından dolayı Bigi İşlem Merkezi'nden Serhat ERAT'a, Çevre Laboratuvar Sorumlusu Dr. Cengiz YATMAZ'a, oda arkadaşlarım Coşkun, Halil, Sencer, Senem ve Ufuk'a, İşletme Bölümünden Lutfihak ALPKAN'a, aziz dostum Mustafa ASLAN'a ve ALKA A.Ş.'den Kadir YETER Bey'e şükranlarımı arz ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	IV
SUMMARY	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
1.GİRİŞ	1
1.1.Amaç ve Kapsam	1
2.ENDÜSTRİYEL PROSESİN TANIMI	4
2.1.İnceleme Konusu	4
2.2.İşletmeden Kaynaklanan Atıklar	4
2.2.1.Katı Atıklar	4
2.2.2.Gaz Atıklar	6
2.2.3.Sıvı Atıklar	7
2.3.Proses Profili	8



3.METAL KAPLAMA PROSESİ

3.1.Elektrolitik Çinko Kaplama

3.1.1.Elektrolit	14
3.1.2.Akım Yoğunluğu	16
3.1.3.Katot	16
3.1.4.Anot	17
3.1.5.Kaplama Banyosu	17

4.ATIKSU ÖZELLİKLERİ VE ARITMA SİSTEMİ

4.1.Atıksu Özellikleri	20
4.2.Metal Son Atıklarının Hidroksit Çöktürmesi ile Arıtımı	20
4.3.Metal Son Atıklarının Solvent Ekstraksiyon Yöntemi ile Arıtılması	26
4.3.1.Deneysel Prosedür	29
4.4.Metal Son Atıklarının Hidrojen Peroksit Kullanılarak Arıtılması	30
4.5.Arıtma Sistemi	32

5.DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

6.ÖNERİLER

KAYNAKLAR

ÖZGEÇMİŞ

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1.ALKA A.Ş. Gebze Tesisleri Proses Akım Şeması	5
2.2.Seçilen Endüstriye ait Üretim Eğrisi	6
3.1.Elektrolitik Kaplama Banyosu	18
4.1.Hidroksit Çöktürmesine ait Akım Şeması	21
4.2.Fe Metalinin pH-Çözünürlük Diyagramı	24
4.3.Zn Metalinin pH-Çözünürlük Diyagramı	25
4.4.Solventler ile Yapılan Ayırma Verimleri	30
4.5.Hidrojen Peroksit Uygulamaları	31
4.6.Hidrojen Peroksitin Kirleticiler ile Relatif Reaktivitesi	32
4.7.Hidrojen Peroksit Arıtma Sistemi	33

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	Sayfa
1.1.Metal Son ve Elektrokaplama End. Ön Arıtma Standartları	2
1.2.Arıtılmış Katı Atıkta Metal Konsantrasyon Limitleri	2
1.3.SKKY Metal Sanayii Arıtılmış Su Limit Değerleri	3
2.1.Sıvı Atıkların Özellikleri	8
2.2.Tesise ait Proses Profili	9
3.1.Çinko Amonyum Klorür'ün Genel Yapısı	11
3.2.ALKA A.Ş. de Kullanılan Temiz Fluks'un Yapısı	12
3.3.Plastiklerin Kimyasal Direnci	19
4.1.Fluks Banyosu Atıksu Özellikleri	20
4.2.Denklemelerin Hesaplanmasında Kullanılan Sabitler	23
4.3.Solvent Ekstraksiyon Kimyasallarının pH Aralıkları	27
4.4.Solvent Ekstraksiyon Kimyasalları	28
4.5.Birebir Solvent Ekstraksiyon Kimyasalları	28
4.6.Hidrojen Peroksit ile Fe(2+) Giderimi	33
4.7.Hidrojen Peroksit ile Fe(2+) Gideriminde Sıcaklık Optimizasyonu	34
4.8.Hidrojen Peroksit ile Fe(2+) Gideriminde Karıştırma Hızı Optimizasyonu	34
4.9. Hidrojen Peroksit ile Fe(2+) Gideriminde pH Optimizasyonu	34

1.GİRİŞ

1.1.Amaç ve Kapsam

Kimya ve metal kaplama endüstrilerinden kaynaklanan atık sularda bulunan ağır metaller,verildikleri alıcı ortamlarda başta su canlılarına olmak üzere bir çok çevresel problemlere yol açmaktadırlar. Endüstriyel Atıksu Arıtma tesislerinde çoğu zaman yüksek verimde arıtılamayan bu tip atıksular, alıcı ortamların faydalı kullanımına da zarar vermektedir.Bilindiği gibi metallerin çoğunun canlı yapısında bulunması gereklidir ancak belirli bir limit değerden sonraki metal konsantrasyonları canlı organizmalar için toksik etki gösterirler, bu sebeple özellikle yüksek metal konsantrasyonları ihtiva eden endüstriyel atıksuların arıtılması gerekmektedir.

Endüstriyel atık sularda en yaygın olarak belirlenen metaller; bakır, nikel, krom, kadmiyum, kurşun, cıva, çinko, gümüş vb... olarak sıralanabilir. Bu metallerin atık sulardan ayrılması için birçok farklı arıtma prosesi üzerinde çalışılmış ve halen de çalışılmaktadır.

Amerika'da çoğu endüstri, atık sularını belediye arıtma tesislerine vermektedir. Metal ve bileşenleri ortaya çıkan çamurda biriktiği için bu atıkların belediye arıtmasına verilmeden önce ön arıtması gereklidir. EPA'nın (Environmental Protection Agency) Metal Son ve Elektrokaplama endüstrisinde Ağır metaller ve Siyanür için gerek duyduğu Ön Arıtma standartları Çizelge 1.1 ve 1.2'de verilmiştir. Diğer eyaletler ve yerel kuruluşlar daha sıkı standartlara sahiptir ama önemli olan arıtma sisteminden önce ilgili standartları tanımlamaktır. Ülkemizde 04.09.1988 tarih ve 19919 sayılı resmi gazetede yayınlanarak yürürlüğe giren " Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği "nde çizelge 15.7'de öngörülen Metal Sanayii (Sıcak Galvanizleme -Çinko Kaplama-Tesisleri) atıksuları için limitler Çizelge 1.3'te verilmiştir.

Bu Ön Arıtma ihtiyacına ilaveten EPA, Elektrokaplama çamurlarının uzaklaştırılmasını yasaklayıp yeni arıtma standartları geliştirmiştir.

Sıkılaştan atıksu standartları ve çamur uzaklaştırma kistasları birçok metal son işlem ve kaplama şirketinin sıfır deşarj/sıfır arıtma çamuru sistemini geliştirmesine yol açmıştır.

Ayrıca şehir kanalizasyonuna nihai uzaklaştırma için verilen arıtılmamış endüstriyel atık sular, Aktif Çamur, Damlatmalı Filtre, Döner Biyolojik Disk gibi biyolojik prosesleri de inhibe etmektedir; bu yüzden özellikle ABD’de EPA başta olmak üzere diğer düzenleyici kurumlar deşarj limitleri üzerine yeni kısıtlamalar getirmektedirler. Bu durumda endüstriler de deşarj limitlerini sağlayabilmek için atık sularını yerinde arıtmakta ancak, sıkılaştıran limitleri de sağlayamamaktadırlar.

Çizelge 1.1 Metal Son ve Elektrokaplama End. için Ön Arıtma Standartları

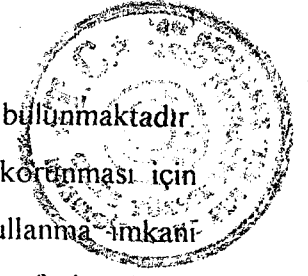
Kirletici	1 Günlük Maksimum	Aylık Ortalama (Aşılamayan)
Kadmiyum	0.69	0.26
Krom	2.77	1.71
Bakır	3.38	2.07
Kurşun	0.69	0.43
Nikel	3.98	2.38
Gümüş	0.43	0.24
Çinko	2.61	1.48
Siyanür (Top)	1.20	0.65
Siyanür (Zararsız)	0.86	0.32

Kaynak: Environmental Protection Agency, USA, 1986.

Çizelge 1.2 Arıtılmış Sularda Katı Atıkta Metal Konsantrasyon Limitleri

Metal Adı	Konsantrasyonu (mg/l)
Kadmiyum	0.066
Krom (Top)	5.2
Kurşun	0.51
Nikel	0.32
Gümüş	0.072

Kaynak: Environmental Protection Agency, USA, 1986.



Bir çok metal kaplama işleminde, atıksuda birden fazla metal bulunmaktadır. Çeşitli atıksularda bulunan metal kirliliğinin giderilmesi alıcı ortam korunması için olduğu kadar elde edilen metallerin saf olması halinde yeniden kullanma imkanı kazanması açısından da önemlidir. Bunun yanında metallerin birden fazla olması durumunda her metal için farklı ortam koşulları gerektiği için (pH değeri, sıcaklık gibi) metallerin ayrılması zordur. Bir atıksuda, aynı anda birden fazla metalin bulunduğu durumlarda atıksuyun başlangıçta bütün metalleri ayrı ayrı içerecek şekilde ayrılamadığı durumlarda metallerin ayrımı oldukça zor ve pahalıdır. Bu çalışmanın amacı, Metal Kaplama alanında faaliyet gösteren Alka Anonim Şirketi'ne ait kaplama tesisinde, fluks havuzunda kaplama sonucu oluşan yüksek konsantrasyondaki Fe ve Zn'nin arıtılarak alıcı ortama verilmesini engellemek ve böylece Su Kalitesinin Korunması Yönetmeliğinde verilen sınır değerleri sağlamaktır. Bu amaçla yapılan literatür çalışmasında, bu iki metalin aynı anda arıtılmasının çok güç olduğu görülmüş ve sadece demir giderimi incelenmiştir.

Çizelge 1.3. SKKY Metal Sanayii Arıtılmış Su Limit Değerleri

Parametre	Birimi	Kompozit Numune 2 Saatlik
Kimyasal Oksijen İhtiyacı	mg/l	200
Askıda Katı Madde	mg/l	125
Yağ-Gres	mg/l	20
Amonyum Azotu	mg/l	400
Kadmiyum	mg/l	0.1
Demir	mg/l	3
Florür	mg/l	50
Çinko	mg/l	5
Balık Biyodeneyi	-	10
pH	-	6-9

2. PROSESİN TANIMI

2.1.İnceleme Konusu

İnceleme konusu endüstri, temin edilen sac hammaddenin üzerine çinko kaplama (Galvanizleme) yapmaktadır. Hammadde olarak alınan profil ve saclara atölye’de ürün cinsine göre kesme, delme, baskı ve mekanik işlemlerle şekil verilmektedir.

Yukarıdaki işlemlerden sonra malzemeler iki adet 15 m³’lük % 20 derişik HCl ihtiva eden asit banyosunda üzerinde bulunan kirlerden temizlenmekte ve iki adet 10 m³’lük su içeren durulama tanklarında durulanmaktadır. Daha sonra % 25 ZnCl₂, % 10 NH₄Cl ve % 65 su’dan oluşan fluks havuzuna alınan malzemenin çinko kaplanmadan önce oksitlenmesi engellenmektedir. Buradan kurutma fırınında kurutularak kaplanmaya tam anlamıyla hazır hale getirilen malzeme, içinde eriyik çinko (yaklaşık 450 °C) bulunan havuzda kaplanmaktadır (Şekil 2.1).Tesis sipariş üzere üretim yaptığından üretim kapasitesi stabil değildir. Bir fikir vermesi açısından 1995 yılı üretimine ait eğri Şekil 2.2’de verilmiştir.

2.2.İşletmeden Kaynaklanan Atıklar

Prosesin değişik kademelerinde sıvı, gaz ve katı atıklar ortaya çıkmaktadır. Bu atıkların kaynakları ayrı ayrı değerlendirilerek aşağıda açıklanmıştır.

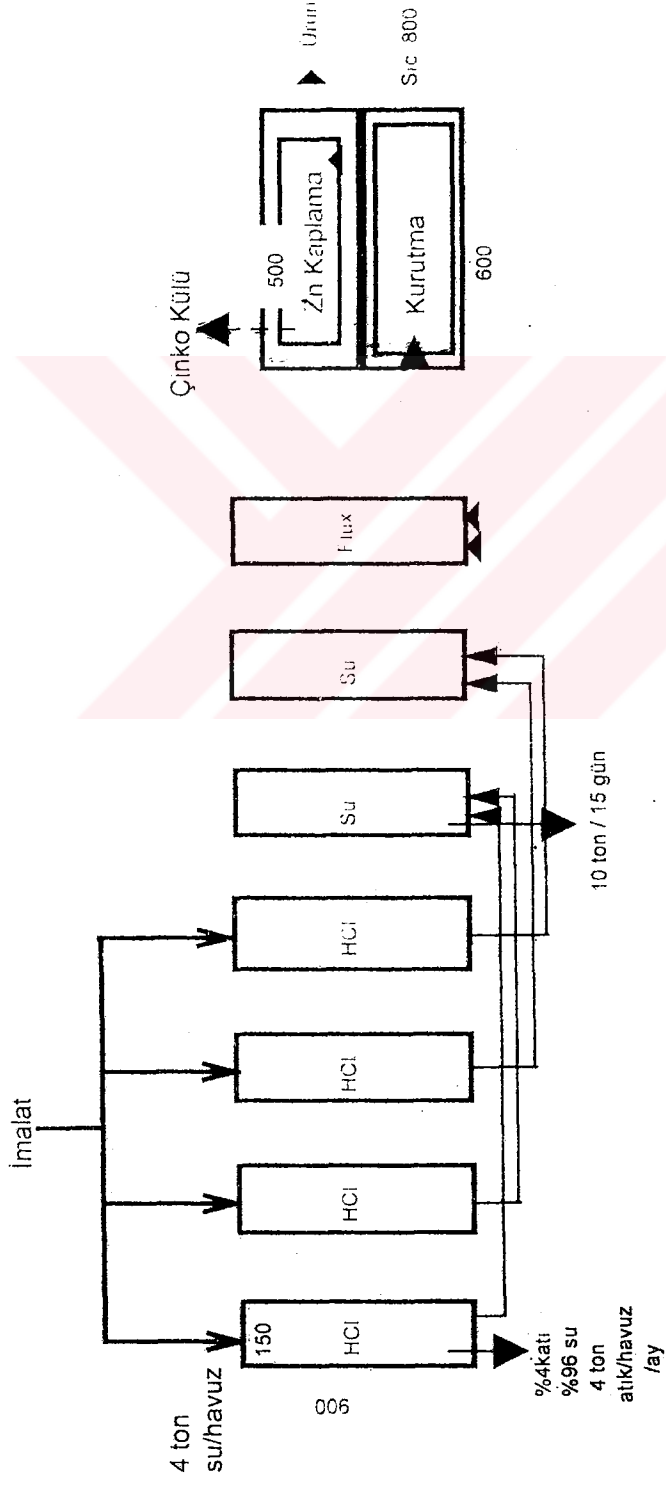
2.2.1 Katı Atıklar

İşletmedeki katı atıklar;

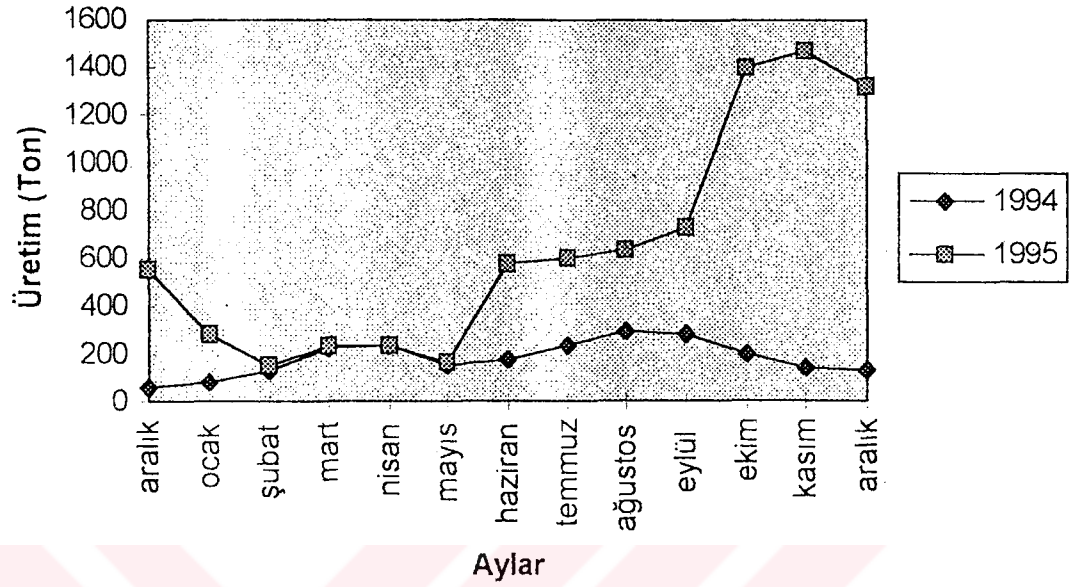
- Şekil verme atölyelerinde ve
- Çinko kazanında ortaya çıkmaktadır.

Şekil verme atölyelerinde oluşan kırpıntı sac parçaları ilgili yan kuruluşlara satılarak değerlendirilmektedir. Bu bakımdan bu kısımda ortaya çıkan demir talaş ve kırpıntıları katı atık olarak değerlendirilmemiştir.

Tesiste oluşan en önemli katı atık ise çinko kazanında oluşmaktadır. Yüksek sıcaklıkta çinko kaplanması sırasında oluşan bu katı atıklara “ Çinko Külü ” denilmektedir. Ayda yaklaşık 8 ton civarında oluşan bu atıklar boya sanayiinde değerlendirilmek üzere satılmaktadır.



Şekil 2.1. ALKA A.Ş. Gebze Tesisleri Proses Akım Şeması



Şekil 2.2 Seçilen Endüstriye ait Üretim Eğrisi

2.2.2. Gaz Atıklar

İşletmede oluşan gaz atıklar iki grupta incelenmiştir;

- Asit banyolarından çıkan HCl (Hidroklorik asit) buharları
- Çinko kaplama fırınında oluşan tozlar

Sistemde bulunan iki adet asit banyosundan çıkan HCl emisyonları mevcut davlumbaz sistemi ile toplanarak atmosfere verilmektedir. Çinko kaplama kazanında oluşan emisyonlar ise amonyak gazı ve toz halindeki çinko oksittir. Bu gazlar çatıda bulunan kolektörler ile toplanarak ayrı bir filtreden geçirildikten sonra atmosfere verilmektedir.

2.2.3.Sıvı Atıklar

Üretim prosesinde kullanılan asit, su ve fluks banyoları doldur-boşalt sisteminde kesikli çalışan sistemlerdir. Bu banyolarda meydana gelen kirlenme neticesinde atıksular oluşmaktadır.

Asit banyolarında asidin tükenmesiyle oluşan atıksular, atıksu kanalına verilmeden değerlendirilmektedir. Bu banyoda oluşan atık suyun bileşimini sac'ın yüzeyinin temizlenmesi sırasında suya karışan demir oluşturmaktadır.

Su banyosu ise asit banyosundan çıkan sac malzemenin temizlenip dinlendirildiği ikinci banyodur. Burada oluşan atıksular demir ihtiva ederler.

Fluks banyosundan kaynaklanan sıvı atıklar ise sac malzemenin burada bekletilmesi sonucunda tankta biriken demirin banyoyu kullanılamaz hale getirmesi sonucu oluşmaktadır.

Tesisten kaynaklanan atıksulardan sadece su banyosunda oluşan sıvı atıklar ve asit banyolarında yere dökülen asitler ile yer yıkama suları arıtma tesisine verilmektedir. Bu atıksuların bileşimi EPA'nın Metal Son İşlemleri Endüstrisi atıksuları için ölçülmesini zorunlu gördüğü (1) KOI, Yağ-Gres, Ağır Metaller, AKM ve Siyanür parametreleri de dikkate alınarak Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Fluks banyosunda oluşan atıksular ise henüz arıtmaya gönderilmemektedir. Fluks banyosuna ait atıksuyun özellikleri ileride verilecektir.

(1) Handbook for Monitoring Industrial Wastewater ,EPA Technology Transfer.pp 4-5,August 1973.

Çizelge 2.1 Sıvı Atıkların Özellikleri

Parametre	Birimi	Konsantrasyon
pH	-	2.5
AKM	mg/l	1150
KOI	mg/l	10.000
Yağ-Gres	mg/l	125
Kadmiyum	mg/l	5.5
Çinko	mg/l	0.1
NH ₄ -N	mg/l	125
Florür	mg/l	0.02
Siyanür	mg/l	0.4
Atık Klor	mg/l	0.6
Demir	mg/l	100.000

2.3.Proses Profili

Tesiste, hammaddenin yüzey temizliğinde kullanılan asit havuzları, kullanılan hammadde miktarına göre kirlenmekte (% 20 lik derişimin % 5 in altına inmesi) ve FeCl₃ üreticisi firmalara satılmaktadır.

Bunun yanında durulama banyoları da zamanla kirlenmekte ve oluşan kirli su asit banyosunda HCl hazırlanması sırasında seyreltme amacı ile kullanılmaktadır.

Fluks banyosunda ise sac malzemenin bekletilmesi sebebi ile zamanla demir ve çinko birikmesi sonucu kirlenme oluşmaktadır.

Tesise ait akım şeması Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Şekil 2.1’de gösterilmeyen su kullanımı ve atıksu oluşumu ile ilgili bilgiler derlenerek Çizelge 2.2’de gösterilen proses profili oluşturulmuştur.

Çizelge 2.2 Tesise ait Proses Profili

Kaynaklar	Su Kullanımı		Atıksu Oluşumu	
	m ³ /ay	m ³ /ton sac	m ³ /gün	m ³ /ton sac
Asit Banyosu	4	0.15	5	0.17
Su Banyosu	2	0.075	2	0.085
Fluks Havuzu	1	0.037	Yok	Yok

3.METAL KAPLAMA PROSESİ

Galvanizleme prosesi; erimiş çinko içine demir malzemelerin daldırılması suretiyle malzeme yüzeyinin kaplanması olarak tariflenebilir. Metal kaplama prosesinde çinko metalinden başka örneğin bakır, nikel, kadmiyum, gümüş, krom, altın gibi metaller ile de kaplama yapılabilmektedir.

Uzun yıllar boyu ve hatta günümüzde çinko kaplamalar, kaplanacak metali erimiş çinko içine daldırılarak yapılmaktadır. Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi birçok metal işleme yönteminde kullanılmaktadır. Bunlardan en yaygın olanı daha sonra açıklanacak olan metallerin yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile kaplanmasıdır.

Erimiş çinko kaplama prosesinde esas birim fluks banyosudur. Fluks banyosu proseste kaplanacak metalin oksitlenmesinin engellenmesi amacı ile kullanılmaktadır. Bu işlem çinko kaplamanın kalitesinin yanı sıra gerekli çinko miktarını da azaltmaktadır. Ayrıca çinko eriyiği kazandaki cüruf miktarını da azaltmaktadır. Fluks banyoları asit ve alkali olmak üzere iki tiptir. Asit banyolarında yüksek kaplama hızı dolayısıyla maliyet daha az olduğu için daha çok kullanılmaktadır. Bu banyolar çinko fluoroborat, perklorat veya sülfamat ve pirofosfat'tan oluşturulabildiği gibi, sülfat banyosu, klorür banyosu veya her ikisinin karışımı da kullanılabilir.

Çinko ve çeliğin reaksiyona girebilmeleri ve bir alaşım tabakası oluşturabilmeleri için flukslamaya ihtiyaç vardır. Fluks, daldırma sırasında çinkonun parça yüzeyinin ıslatılmasını sağlamış olur. Daha önceki kademelerde yağı ve kiri giderilmemiş yerlere çinko kolay yapışmadığı için kaplama kolay soyulur bir hal almaktadır. Flukslamanın en önemli faydası, erimiş çinko havuzuna daldırılmadan önce kurutulan malzemelerde korozif ortam sebebi ile hemen bir oksit filmi oluşturmasıdır. Bu durumda önceki kademelerde uygulanan işlemler boşuna uygulanmış olur. İşte flukslama sayesinde asitle temizlenmiş yüzeyde ince ve koruyucu bir tuz tabakası oluşur. Böylece oksitlenmeye engel olunur. Bazı tesislerde flukslama ayrı bir kademe olarak yer almaz. Bu sayede,

- a) Yaş malzeme daldırıldığında çinko banyosu üzerinde fluks örtüsü oluşacağından sıcak çinko sıçramaları meydana gelmez. Hem iş güvenliği sağlanmış olur, hem de daldırma ve çekme hızı kontrol edilebilir.
- b) Fluks örtüsü çekme esnasında fazla çinkoyu silerek ince kaplama temin eder.
- c) Erimiş haldeki çinko yüzeyinin oksidasyonu önlenir. Bu sayede banyo üzerinde kül teşekkül etmez.
- d) Asitle temizlenmiş malzemenin kurutulması için bir süre bekletilmesine gerek kalmaz. Zaman kaybı ve çinkonun çelik yüzeyine iyi yapışmamasına neden olan oksidasyon önlenir.

Asit banyolarının en geniş uygulaması korkuluk, çelik tel ve halatların kaplanmasıdır. Asit banyosunun avantajı yüksek kaplama hızı ve düşük işletme maliyetidir. Ancak alkali banyolarına göre dağıtma gücü daha zayıftır. Genelde çelik yüzeylerde 0.025 mm ile 0.013 mm arası kaplama korozyon kontrolü için yeterlidir. Eğer bu tip kaplamalar boyanacaksa, daha ince kaplama da yapılabilir.

Proseste kullanılan klorür tipi fluks'un genel yapısı çinko klorür ve amonyum klorürdür. Çinko amonyum klorür iki şekilde elde edilmektedir.

1- İki tuz bileşikli: $ZnCl_2 \cdot 2NH_4Cl$

2- Üç tuz bileşikli: $ZnCl_2 \cdot 3NH_4Cl$

Bu fluks banyolarına ait teknik özellikler ise Çizelge 3.1.'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Çinko Amonyum Klorür'ün Genel Yapısı

Parametre	İki Tuzlu	Üç Tuzlu
Molekül Ağırlığı gr/mol	243.29	296.79
Yoğunluk gr/cm ³	1.2	1.2
pH (20 °C, 500 gr/lit)	3.6	3.8
ZnCl ₂ %	54-56	52-54
NH ₄ Cl %	42-44	52-54
Fe %	max. 0.002	max. 0.002
H ₂ O %	1.5	1.5
Fiziksel Görünüm	Küçük Kristalli	Küçük Kristalli

Bu çalışmanın yapıldığı işletmede kullanılan temiz fluks'un bileşimi ise laboratuvarında analiz edilmiş ve aşağıdaki gibi bulunmuştur. (Çizelge 3.2)

Çizelge 3.2 Alka A.Ş. de Kullanılan Temiz Fluks'un yapısı

Parametre	Birimi	Değeri
pH	-	4.1
Yoğunluk	gr/cm ³	1.51
BOME	Be	49
ZnCl ₂	%	46
NH ₄ Cl	%	6.8
Fe %	%	0
Al %	%	0
Su %	%	48.8

Not. BOME değeri yoğunluğa bağlı olarak hesaplanan bir değer olup formülü $Be = 145 - 145 / \text{Yoğunluk}$ 'tur.

Sıcak çinko kaplamada, yağ-kir giderme, su ile temizleme, flukslama ve kurutma birimlerinden (Yaklaşık 100 °C) alınan parçalar yaklaşık 450 °C sıcaklıkta eritilmiş çinko havuzunun içine atılırlar. Çinkonun demir yüzeyine kaplanmasındaki en önemli olay, çinko ve demir arasındaki değişken difüzyondur (Horstmann, D., 1993). Bu olay sayesinde demir-çinko tabakası oluşabilmektedir.

Çinko havuzunun kimyasal içeriği işletme şartlarına göre oluşturulmaktadır. Esas element olarak çinkonun yanında (DIN 50976'ya göre en az %98.5), % 1.2'ye kadar kurşun (Kurşun curufundan veya doğrudan kurşun alaşımli çinkodan), % 0.2'ye kadar alüminyum, % 0.5'e kadar kalay ile % 0.1'e kadar nikel katılır. Bunun yanında çinko eriyiğinin içinde bakır ve mangan gibi fazlalıklar da varsa bunlar renkli oksitler oluşturarak çinko katmanının renklenmesine sebep olurlar.

Çinko eriyiğinin en önemli kirlilik elementi çinko içinde % 0.015 çözünürlüğe sahip olan demir'dir. Fazlalık demir çinko ile sert kristaller oluşturur ve bu kristallerin yaklaşık % 5.5'i demirdir. Bu sebeple bu küller banyo dibinden zamanla temizlenirler. Ayrıca çinko banyosunda yüzen sert çinko kristalleri belirli şartlarda malzeme

yüzeyine de oturabilirler, bu da yüzeyde sivilce biçiminde oluşumlara yol açabilir. Bu korozyona karşı korunmayı güçleştirmeyen ama belirli durumlarda optik ve fonksiyonel problemlere yol açabilen bir durumdur.

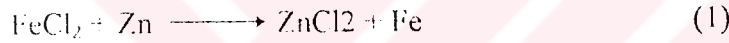
Çinko eriyiğinin demir ile kirlenmesinin sebepleri :

- 1) Kazan duvarının çözünmesi
- 2) Kullanılan çinkonun saf olmayışı
- 3) Çinko eriyiğinin parça ve askı yüzeyi ile reaksiyonu

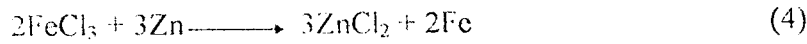
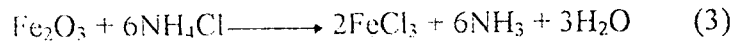
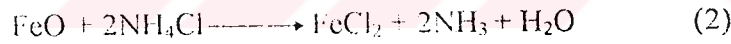
Kazan duvarının çözünmesi askı maddesine benzer reaksiyonun çinko eriyiği ile kazan yüzeyi arasında gerçekleşmesi ile olur ve hem demir çinko içine hem de çinko demir içine difüze olarak demir atomları yavaş yavaş çözünür.

Saf olmayan çinko kullanımı sonucunda da banyoda demir yanında yüzeyde çatlak oluşturan bakır gibi elementler de bulunabilir.

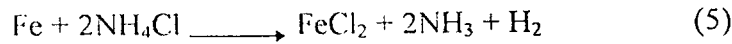
Fluks banyosunda çözünen demir tuzları çinko ile etkileşerek



reaksiyonu ile serbest hale geçerler. Demirin girdiği diğer reaksiyonlar



Ayrıca istenmeyen reaksiyon olan amonyum klorür'ün metalik demir'e etkileşimi de ortaya çıkabilmektedir.



Bu reaksiyon ile oluşan iki değerlikli demir, (1) reaksiyonu ile çözünmüş demir fazına geçmektedir.

Çinko kaplama sırasında kaplama havuzundaki demir konsantrasyonu 10 mg/lt civarlarında değişmektedir. Kaplama havuzunda kullanılan parça yüzeyi ve sıklığına bağlı olarak değişmekle beraber çinko sarfiyatı 752 g/m^2 dir. Fluks havuzunda malzeme kullanımı sonucu ortalama demir kirliliği 2670 mg/lt olarak tespit edilmiş olup, bu değer çalışılan sistemde 1900 mg/lt olarak bulunmuştur. Çinko atığının demir içeriğini anlamak için yapılan bir çok analizden elde edilen ortalama değer % 0.24 tür. Bunun anlamı 100 g/m^2 lik bir çinko külü atığında 240 mg/m^2 demir olacağıdır (Groisbock, F; Enöckl, A, 1993). 450 °C sıcaklıktaki kaplama banyosunda da eriyik içinde demirin % 0.0284 oranında çözündüğü saptanmıştır. Yapılan çalışmalarda, fluks havuzunda demir kirlenmesinin ömüne zamanında geçildiğinde, çinko banyosundaki demir kirlenmesinin % 10 azaltılacağı belirlenmiştir (Groisbock, F; Enöckl, A, 1993).

3.1.Elektrolitik Çinko Kaplama

Metal kaplamanın yaygın olarak kullanılan bir diğer yolu da metallerin yüzeylere elektrolitik birikim yolu ile kaplanmasıdır. Kaplamanın, metalin korunması yada süs amacı ile yapıldığı bu yöntemde iletken bir yüzey tabakasının sağlanması koşuluyla, kaplanan yüzey metal yada metal olmayan bir madde olabilir. Sıcak daldırma ile kaplamada, kaplama kalınlığının her yerde aynı olması çok zordur ama elektrolitik kaplamada bu iş kontrollü olarak yapıldığından daha üniform ve ekonomiktir. Ayrıca sıcak daldırma ile yapılan kaplamada çinkonun curuf olarak kaybı kullanılan çinkonun % 3'ünü bulmaktadır (Saraç, Sezai 1995).

Bu metod ile kaplama, uygun bir kaplama banyosu, elektrolit, katot ve anottan oluşmaktadır. Kaplama sonunda oluşan metal kristal halledir, kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon, süreklilik, görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler.

Kaplamanın kalitesini etkileyen en önemli faktörler, elektrolitin kimyasal bileşimi ve akım yoğunluğudur. Bunun yanında banyonun fiziksel özelliklerinden olan sıcaklık ve karıştırma ile elektrotların büyüklüğü ve birbirine yakınlığı da önemlidir.

3.1.1.Elektrolit

Elektrolit kaplanacak metali iyonik halde içeren sulu çözeltidir. Bazı metaller yüksek değerinde negatif yük bırakma potansiyeline sahip olduklarından sulu çözeltileri

kullanılarak kaplanamazlar, bu tür metallerin sulu çözeltileri kullanılarak yapılan kaplamada katotta hidrojen çıkışı olacaktır (Saraç, Sezai 1995). Örneğin alüminyum bu tür bir metaldir ve kaplanması eritilmiş tuz yada sulu olmayan organik elektrolit kullanılarak gerçekleştirilir.

Bir banyoya gerilim uygulandığında en az negatif değerde yük bırakma potansiyeli için katotta reaksiyon gerçekleşir. Katotta birikim için elektrolitin durumu da önemlidir. Birikim reaksiyonunda iki prosesin yük bırakma potansiyelleri birbirine çok yakın değerde ise, her ikisi birden oluşur. Bu genelde her iki metalin birlikte alaşım olarak kaplanması durumunda uygun bir yoldur. Hidrojenin yük bırakma potansiyeli metalinkine yakınsa kaplama sırasında hidrojen gazı çıkışı olur, bu ise akım veriminin düşmesine neden olur. Bunun yanında hidrojen gazı çıkışı kaplanan metal yüzeyinde delik ve gözeneklerin oluşumuna ve bunun sonucu toz haldeki birikimlerin oluşumuna neden olur. Kaplanan metal tarafından hidrojen absorpsiyonu kırılabilirliğe da neden olabilmektedir.

Elektrolitte metali iyonik halde bulundurmanın en pratik yolu, metalin bir tuz çözeltisini kullanmaktır. Ekonomik bir kaplama için gerekli olan yüksek birikim hızı, yüksek akım yoğunluğu ile sağlanabilir. Seçilecek metal tuzu anyonunun anotta yükünü bırakmaması gerekliliği önemli bir husustur. Nitrat, klorür ve sülfatlar kullanılan anyonlardır ve çoğunlukla bunların tuzları kullanılmaktadır.

Metal tuzunun ve yanında elektrolitin diğer bileşenlerinin bulunduğu kaplama en uygun birikim veren kaplamadır. pH, kaplama banyolarında oldukça önemlidir. Basit metal tuzlarının kullanımı halinde çözelti asidik olmalıdır, aksi halde alkali çözeltide kaplama metali hidroksit halinde çöker.

Sürekli çalışan bir kaplama tesisinde kaplama banyosunda çözünmeyen taneciklerin elektrolitten sürekli olarak ayrılması gereklidir. Bazı durumlarda bu taneciklerin ayrılması yanında elektrolitin hazırlanması sırasında saflığın sağlanması yeterli, fakat bazen elektrolitin sürekli karıştırılması ve saflaştırılması gereklidir.

Kaplama banyosundaki sıcaklığın yükseltilmesi genellikle metal tuzunun çözünürlüğünü ve çözeltinin iletkenliğini artırır, bu da yüksek akım yoğunluğunda bir kaplamanın yapılabileceğinin göstergesidir. Ancak sıcaklıktaki artış, kaplama kalitesinin bozulmasına, yüksek sıcaklıkta suyun buharlaşması sonucu duman

oluşumuna yol açar. Bu yüzden verimli bir kaplama sıcaklık ile kaplama kalitesi arasında optimum nokta gözlenerek bulunmalıdır.

3.1.2.Akım Yoğunluğu

Anot reaksiyonu en küçük pozitif potansiyele sahip tepkimedir. Katot reaksiyonu ise en küçük negatif potansiyele sahip tepkimedir. Herhangi bir reaksiyonun gerçekleşebilmesi için uygulanan gerilimin bu iki değerin farkından büyük olması gereklidir. Uygulanan gerilim arttıkça akımda da bir artış söz konusudur. Katottaki akım yoğunluğunda olacak artış, biriken metal miktarındaki artışa neden olur yada belirli kalınlıktaki birikim için daha hızlı kaplama olmasını sağlar. Kaplama sırasında katot bölgesine metal iyonlarının difüzyonunun birikim ile baş başa gitmediği bir noktaya ulaşılır ve bu noktada teorik bir akım yoğunluğu vardır. Kaplama sırasında bu akım yoğunluğuna ulaşılmadan önce birikim yeterli ve kaliteli değildir.

Kaplama kalınlığının yüzeyin her yerinde aynı olması için akım yoğunluğunun katodun bütün noktalarında aynı olması gerekir, bu ise ancak anodun en yakın noktası ile katodun her noktası arasındaki uzaklığın aynı olması ile mümkündür. Ancak uygulamadaki durum farklıdır, anot ve katodun değişik noktaları arasındaki akımla ilgili direnç farklı olduğundan, bu noktalardaki akım yoğunluğu da farklıdır.

3.1.3.Katot

Kaplama banyosunda kaplanacak metal katot olarak bağlanır. Kaplama işleminde kaplanacak metalin yüzeyindeki yağ ve kir tabakaları organik çözücüler kullanılarak giderilir. Bu amaçla genelde trikloretilen kullanılır. Bu işlemten sonra metal su ile yıkanır ve temizlemenin tamamlanması için sodyum hidroksit, sodyum karbonat, sodyum fosfat gibi alkali bir çözelti ile temas ettirilir.

Asit içerisine daldırma alkali ile yıkama sırasında oluşan herhangi bir oksit tabakasının giderilmesini ve kaplama için daha uygun bir yüzey sağlar. Ancak yağsız sac denilen sac türünde yağ olmadığı için alkali ile temizlemeye ihtiyaç yoktur. Kaplamadan önce uygulanacak bu işlemlerin sayısı ve içeriği kaplanacak metalin cinsine göre değişir.

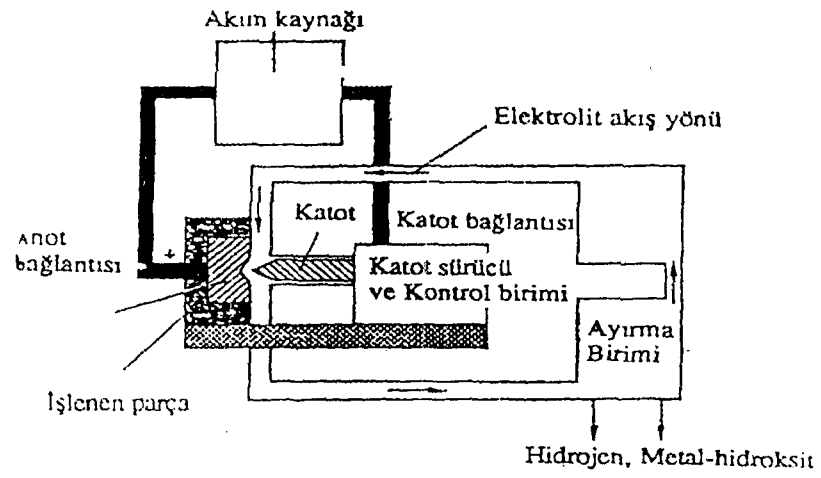
3.1.4.Anot

Pratikte kaplanacak metalin çözünebilir bir anodu kullanılarak metal iyonu derişimi sabit tutulur. Elektrolitte sabit bir metal iyonu konsantrasyonu sağlanması anottaki akım verimliliğinin katottaki ile aynı olmasına bağlıdır. Ters bir durumda konsantrasyonda düzeltme yapılmalıdır. Yine anodun pasifleşmesi denilen durum ortaya çıkarsa, anodik tepkime sonucu, metal üzerinde çözünmeyen ince bir tabaka oluşabilir.

Anodun çözünmesi düzensiz ise anot yüzeyinde kırılmalara ve metal taneciklerinin ayrılmasına sebep olabilir. Bu tanecikler anodun çözünmesi sırasında serbest hale geçen diğer çözünmeyen maddelerle beraber daha sonra banyodan alınırlar.

3.1.5.Kaplama Banyosu

Kaplama banyosu, içine konulacak elektrolit tarafından etkilenmeyen bir maddeden yapılmalıdır. Genelde alkali elektrolitler için çelik tanklar; asit elektrolitler için ise plastik (yada polyester) kaplanmış çelik tanklar kullanılmaktadır. Bunun yanında kaplama sıcaklığı ve tank ısıtmasının şekli de tankın yapılacağı maddenin seçiminde önemli etkenlerdir (Çizelge 3.3). Kaplama banyosu genelde buhar ceketli, buharlı helezon borular ile yada doğrudan bir brülör sistemi ile yapılabilmektedir. Elektrolitik kaplama banyosunun şematik görünüşü Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1 Elektrolitik Kaplama Banyosu

Çizelge 3.3 Plastiklerin Kimyasal Direnci

Parametre	Teflon	Metil Metakrilat	Polyamid	Polistren	Polipropilen	Poliethilen
Anorganik Asitler	4	2	2	1	4	4
Organik Asitler	4	2	2	3	4	4
Alkoller	4	-	-	3	4	4
Aldehitler	4	-	-	1	3	3
Aminler	4	-	-	3	3	3
Bazlar	4	-	-	4	4	4
Esterler	4	1	-	1	4	4
Eterler	4	-	-	2	3	3
Glikoller	4	-	-	3	4	4
Alifatik	4	-	4	1	3	3
Hidrokarbonlar						
Aromatik	4	1	-	1	3	3
Hidrokarbonlar						
Ketonlar	4	1	-	1	3	3

4-Çok İyi-İyi etkilенmez

3-İyi-24 saat etkilенmez

2-Orta-Oda sıcaklığında kısa süreli temaslаr bazı etkiler yaratır

1-Kötü-Temas halinde tahribat olur

4.ATIKSU ÖZELLİKLERİ VE ARITMA SİSTEMİ

4.1.Atıksu Özellikleri

Deneyler için seçilen tesise ait genel özellikler Bölüm 2’de açıklanmıştır. Tesiste sac malzemenin sıcak çinko banyosunda kaplanmasından önce girdiği fluks banyosunda sac yüzeyindeki demirin çözünerek çözeltiye geçmesi sebebi ile kirlenen banyoda kirlenme sonucu oluşan çözeltinin yeni özellikleri GYTE Çevre Mühendisliği Laboratuvarında analiz edilerek Çizelge 4.1’deki gibi bulunmuştur.

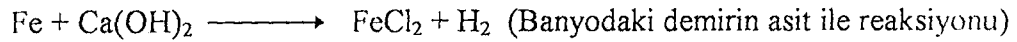
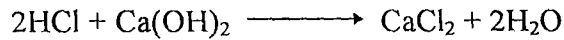
Çizelge 4.1 Fluks Banyosu Atıksu Özellikleri

Parametre	Birimi	Konsantrasyon
pH	-	4.5
AKM	mg/l	3550
Çinko	mg/l	217.500
Demir	mg/l	1900
NH ₄ -N	mg/l	5600
Florür	mg/l	0.02
Yağ-Gres	mg/l	2550
KOI	mg/l	21.600

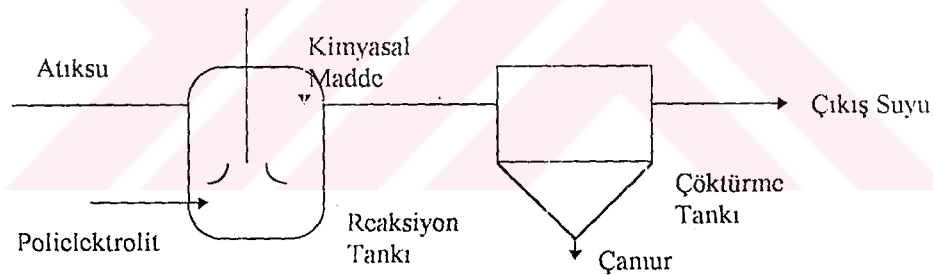
4.2.Metal Son İşlem Endüstrisi Atıklarının Hidroksit Çöktürmesi ile Arıtılması

Sularda çözünmüş olarak bulunan ağır metal iyonları genelde hidroksit, karbonat ya da sülfat ile yaptıkları çözünmeyen bileşiklerin çöktürülmesi ve çökelen çamurun da filtre edilmesi sonucu sudan ayrılmış olur. Hidroksit çöktürmesinde pH’ ı yükseltmek için kireç ve sodyum hidroksit kullanılmaktadır. Yüksek pH’ ta metallerin çözünmeyen tuzları genelde çok küçük kristaller oluşturdukları için çökeltmenin verimi polielektrolit yada demir III klorür, demir II sülfat gibi inorganik pıhtılaştırıcılar kullanılarak arttırılır. Yüksek verimde bir çökeltme yapılmış olsa dahi suda kolloidal olarak dağılmış katı faz olabileceğinden, çökeltme sonrasında filtrasyon uygulanmalıdır.

Bölüm 2.1.3'te açıklandığı gibi çelik hammaddenin yüzey temizliğinde kullanılan asit banyoları başlangıçta % 20 HCl, % 80 su ihtiva etmektedir. Temizlenen malzemenin miktarına göre kirlenen banyoda demir miktarı 130 g/l ye yükselmektedir. Banyonun kirlenmesi asit konsantrasyonunun % 3-4 'e düşmesi ile anlaşılmaktadır. İncelenen tesislerde asit banyolarında ortaya çıkan bu demirli seyreltik atıksuların arıtılması hidroksit çöktürmesi ile yapılmaktadır. Hidroksit çöktürmesi kabaca aşağıdaki şema ile gösterilebilir (Şekil 4.2.1.). Bunun için Ca(OH)_2 (Sulandırılmış sıvı kireç) kullanılmakta olup, reaksiyonlar aşağıda verilmiştir;



$\text{FeCl}_2 + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Fe(OH)}_2$ olmaktadır. Oluşan demir hidroksit (Fe(OH)_2) pelte halinde ve taşınması çok zor olduğundan havanın oksijeniyle reaksiyona sokularak,



Şekil 4.1 Hidroksit Çöktürmesine Ait Akım Şeması

Ancak fluks banyosunda ortaya çıkan yaklaşık 3000 mg/l Fe içeren atıksular, aynı zamanda çinko ihtiva etmektedir. Banyodaki çinko çok konsantre olduğundan ancak yaklaşık olarak tayin edilmiş ve 200.000 mg/l'ten fazla olduğu bulunmuştur. Çinkonun 100 mg/l konsantrasyonundan sonra çöktürülmesi teorik olarak mümkün olmasa da demir ile beraber yapılacak bir hidroksit çöktürmesinde yaklaşık aynı pH'ta çökelmektedir. Demirin hidroksit çöktürmesi için pH-Çözünürlük diyagramı çözülmek istenirse, sistemde oluşacak türler Fe^{2+} , Fe(OH)^+ , Fe(OH)_2 , H^+ ve OH^-

olarak kabul edilirse, ilgili denklemler

$$[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{ç}} \quad (4.1)$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})^+]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]} = K_{s1} \quad (4.2)$$

$$\frac{[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]}{[\text{Fe}^{2+}] [\text{OH}^-]^3} = K_{s3} \quad (4.3)$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_{su} \quad (4.4)$$

$$[\text{H}^+] + [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] \quad (4.5)$$

Sistemin çözümü için (4.1)denkleminde

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{K_{\text{ç}}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{K_{\text{ç}}}{K_{su}^2} [\text{H}^+]^2$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = 10^{13.5} [\text{H}^+]^2$$

$$\text{Log}[\text{Fe}^{2+}] = 13.5 + 2 \text{Log}[\text{H}^+]$$

$$-\text{Log}[\text{Fe}^{2+}] = -13.5 + 2\text{pH}$$

$$\text{p}[\text{Fe}^{2+}] = -13.5 + 2\text{pH}$$

elde edilir. Bu sisteme ait grafik, Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çinko metalinin hidroksit çöktürmesine ait pH - Çözünürlük dyagramının çiziminde oluşacak türler Zn^{2+} , $\text{Zn}(\text{OH})^+$, ZnOH^0 , $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, H^+ , ve OH^- tir.

$$[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2 = K_{\text{ç}} \quad (4.6)$$

$$\frac{[\text{ZnOH}^+]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]} = K_{s1} \quad (4.7)$$

$$\frac{[\text{ZnOH}^0]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^2} = K_{s2} \quad (4.8)$$

$$\frac{[\text{Zn(OH)}_3^-]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^3} = K_{s3} \quad (4.9)$$

$$\frac{[\text{Zn(OH)}_4^{2-}]}{[\text{Zn}^{2+}] [\text{OH}^-]^4} = K_{s4} \quad (4.10)$$

$$[\text{H}^+] [\text{OH}^-] = K_{su} \quad (4.11)$$

$$[\text{ZnOH}^+] + 2 [\text{Zn}^{2+}] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Zn(OH)}_3^-] + 2 [\text{Zn(OH)}_4^{2-}] \quad (4.12)$$

$$[\text{Zn}^{2+}] = \frac{10^{-16.7}}{[\text{OH}^-]^2} = 10^{11.3} [\text{H}^+]^2$$

$$-\text{Log}[\text{Zn}^{2+}] = -11.3 - 2\text{Log}[\text{H}^+]$$

$$\text{p}[\text{Zn}^{2+}] = -11.3 + 2\text{pH}$$

denklemini elde edilir. Bu denkleme ait grafik Şekil 4.3'te verilmiştir. Denklemlerde kullanılan sabitler çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2 Denklemlerin Hesaplanmasında kullanılan sabitler

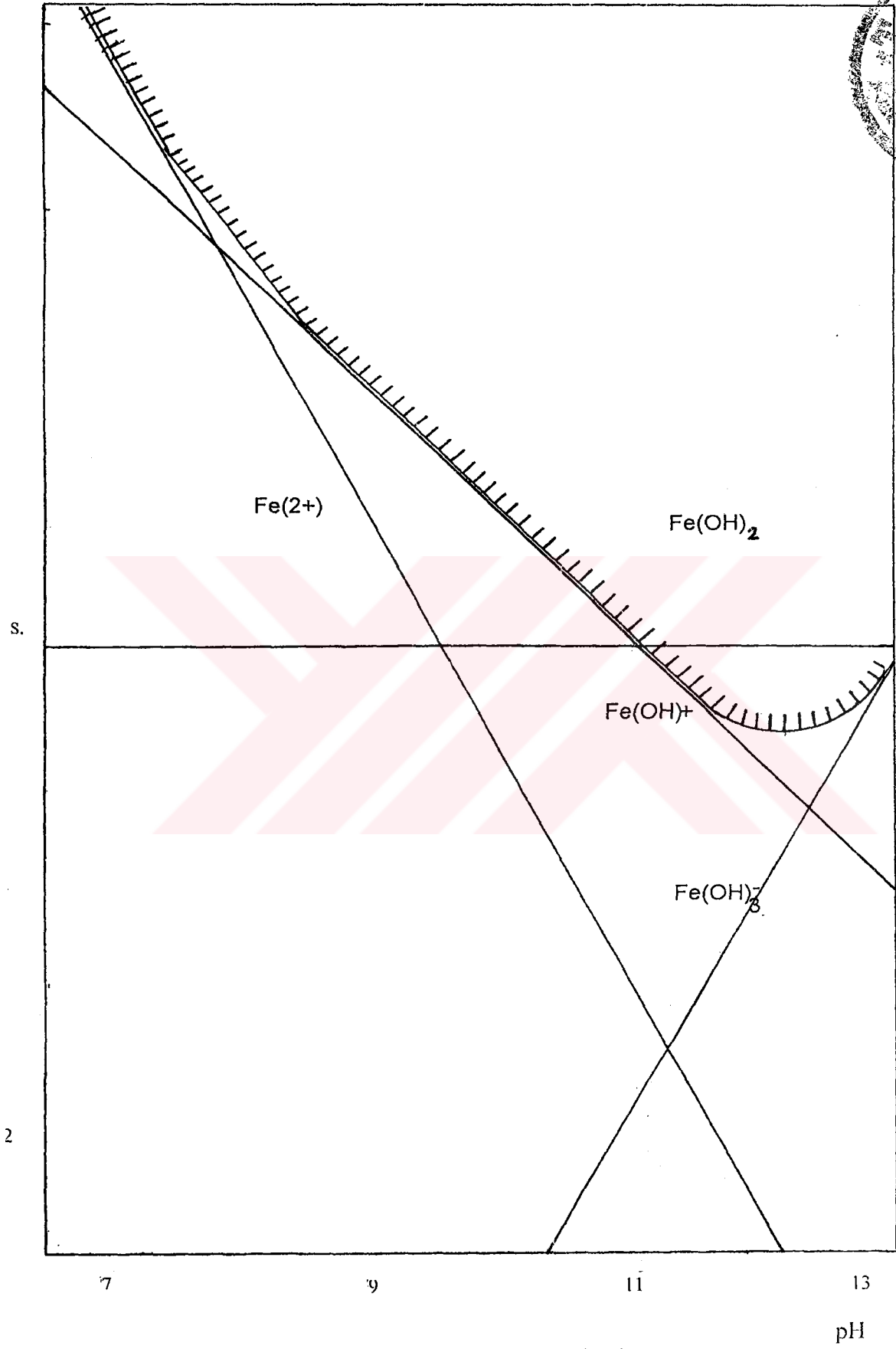
Metal	Log β_1	Log β_2	Log β_3	Log β_4	Log Kso
Fe (2)	5.7	9.1*	10	9.6	-14.5
Zn	4.15	10.2	14.2	15.5	-17.2

Kaynak: Water Chemistry, Snoeyink and Jenkins,

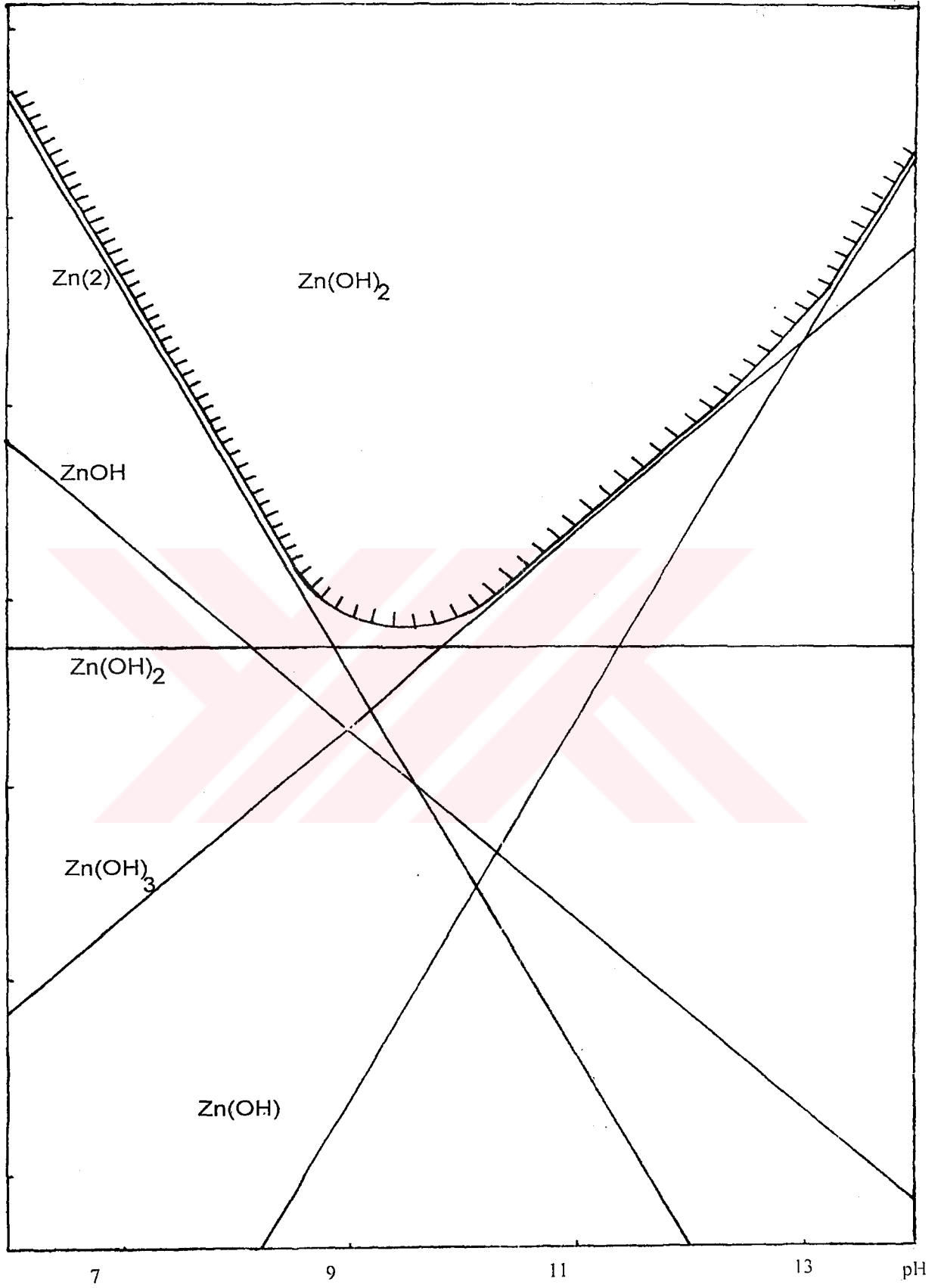
* Tahmini değer ifade etmektedir

Şekil 4.2 ve 4.3'ün incelenmesinden demir ile çinkonun optimum pH'larının farklı olduğu, yapılacak bir çöktürme sisteminde sadece birinin çöktürülmesinin mümkün olmadığı görülmektedir. Bu yüzden hidroksit çöktürmesi ile banyo atıksuyundan metal geri kazanımı teknik olarak mümkün olmamaktadır.

Bunun haricinde hidroksit çöktürmesinde bazı problemler bulunmaktadır. Bu problemlerin bazıları aşağıdaki gibi özetlenebilir;



Şekil 4.2. Fe(OH)_2 nin pH-Çözünürlük Diyagramı



Şekil 4.3. Zn(OH)_2 nin pH-Çözünürlük Diyagramı

- Olayda ilk etkili faktör çözünürlüktür. Bu konu ile ilgili ilk problem ortaya çıkan katı fazın hangi tür olduğunun belirlenmesidir.
- Literatürde her metal ile ilgili farklı çözünürlük çarpımı bulunması
- Çöktürülecek metal ile organik ve inorganik kompleks yapıcı maddelerin olması,
- Ortamda kompleks yapıcı madde olmaması durumunda bile metal hidrosokomplekslerin oluşması ve hangi şartlarda bulunduklarının tespitinin zor olması,
- Bütün komplekslerin stabilite sabitleri ve hangi şartlarda bu değerlerden hangisinin alınması gerektiğinin belirlenmesi,
- Ortamın iyonik gücünün olaya etkisi, kompleks türlerin stabilite sabitlerinde ve çözünürlük çarpımındaki rolü

4.3.Metal Son İşlem Endüstrisi Atıklarının Solvent Ekstraksiyonu İle Arıtılması

Solvent ekstraksiyonu metallerin geri kazanılması ve analizinde oldukça ileri bir seviyeye ulaşmıştır. Metal analizlerine uygulama ve ekstraktif metalurji uzun yıllardır dikkat edilen bir teknolojidir. Bu teknolojilerden en az bir tanesi önemli uygulama alanlarına sahip olup, diğerleri henüz araştırma safhasındadır. Bu uygulama özellikle metal son işlem ve elektronik endüstrisi atıksularının arıtılmasında kullanılmaktadır. Düşük işletim maliyeti ve verimli metal arıtımı sayesinde metal atıklarından geri kazanma proseslerinde en ekonomik ayırma prosesi olma yolunda solvent ekstraksiyonu hızla gelişmektedir.

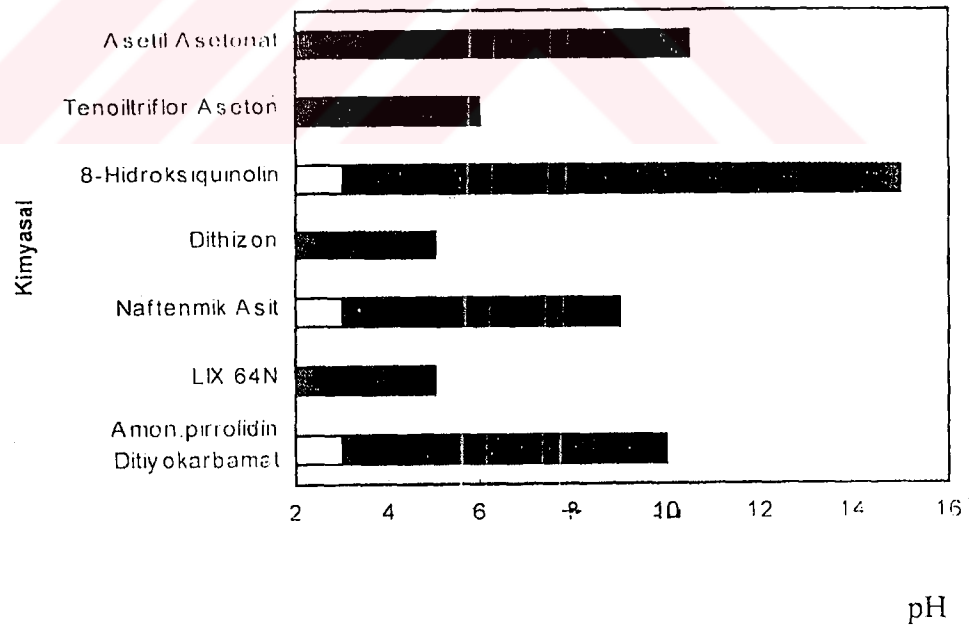
Solvent ekstraksiyonunun halen devam eden çalışmaları bazı metal son endüstrilerinden kaynaklanan çoklu metal karışımlarının ayrılmasına yöneliktir (Clyde S. Brooks, Recycle Metals , Glastonbury, CT,1994.). Bu metal karışımlarında bulunabilecek önemli konsantrasyonlardaki kobalt, krom, bakır, nikel ve çinko ile daha az ekonomik değeri olan ve demir gibi diğer metallerle çeşitli kombinasyonlar halinde bulunan metallerin arıtımı üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Ümit vadeden ekstraksiyon kimyasalları seçilerek, suni atık karışımları suni atıklara uygulanarak seçimli ayırma yapılmaktadır.

Solvent ekstraksiyonu ile yapılan metal ayırımı, (çok geniş kimyasal bileşiklere uygulanan) baskın sulu ortamdan baskın organik faza geçiş için şelatların ve organometalik bileşiklerin oluşturulmasına dayanmaktadır.

Bu tür bileşikler aminler, karboksilik asitler , alkil sülfürik asit türevleri, çeşitli oksimler (oximes), nitroso-naphthols, B-diketonlar, pirrolidine dithiocarbamate ve hidroxyquinolines gibi maddeleri içerirler.

Bu kimyasallar Cd, Co, Cr(3), Cu, Fe, Ni ve Zn gibi metaller ile ortam (prevailing) pH'ına bağlı olarak reaktif haldedirler. Ayırma verimindeki selektivite, genelde iyi bir pH kontrolü sağlanarak yapılabilir, genelde aynı pH'ta kullanılabilme özellikleri de çoğunlukla mümkün değildir (Çizelge 4.3). Buna bir örnek olarak nikel ve palladium'un dimetilglyoxime ile reaksiyonu verilebilir. Ekstraksiyon kimyasallarının birebir karışımları, selektiviteyi arttıramıyorsa bile transfer veriminde artışa sebep olurlar (Çizelge 4.4 ve 4.5).

Çizelge 4.3 Solvent Ekstraksiyon Kimyasallarının pH Aralıkları



Çizelge 4.4 Solvent Ekstraksiyon Kimyasalları (Clyde S. Brooks, Recycle Metals, Glastonbury, CT, 1994)

Ekstraksiyon Kimyasalı	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	Zn
Alkil Fosfatlar			x		x	x	
Alamine 336	x	x					x
Aminler: Primene JMT, triizo oktilamin	x	x	x				x
Karboksilik asitler: Versatik 10, glikolik asit, oksalik asit	x	x	x	x	x	x	x
Dinonil naftalin sülfonik asit			x		x	x	x
Dietilhekzilfosforik asit		x	x	x	x	x	x
Monodesilfosforik asit					x		
Tribütil fosfat	x	x	x	x	x		x
B-nitroso-alfanaftanol Alfa-nitroso-Bnaftanol			x			x	
B-diketonlar: tenoiltrifloraseton	x	x		x		x	x
Oksimler: LIX63, LIX64N, LIX622, 1,2Cyclohexanedione dioksim, di-pyrlodyl ketone oksim			x	x	x	x	x
Pyrrolidinedithiocarbamate	x		x	x		x	x
8-Hydroxyquinoline (Kelex 100)	x	x		x		x	x

Çizelge 4.5 Birebir Solvent Ekstraksiyon Kimyasalları (Clyde S. Brooks, Recycle Metals, Glastonbury, CT, 1994)

Ekstraksiyon Kimyasalları	Kimyasal Tipleri	Metaller
Dietilhekzil fosforik asit + dibütilfosfat	Alkil Fosfatlar	Co, Cu, Cd, Zn
Keleks 100 + Versatic 911	Hidroksiquote + Karboksilik Asit	Co
Dietilhekzil fosforik asit + LIX 63	Alkil Fosfat + Oksim	Co, Cu, Ni
Laurik Asit + LIX 63	Karboksilik Asit + Oksim	Ni, Co
Dinonil naftalin sülfonik asit + Dietilhekzil fosforik asit	Alkil Fosforik asit + Alkil sülfonik asit	Cr3
Dietilhekzil fosforik asit + CYANEX 272	Alkil Fosforik asit + Alkil fosfinik asit	Co
Dinonil naftalin sülf. asit + LIX 63	Alkil sülfonik asit + oksim	Ni

4.3.1.Deneysel Çalışmalar

Yapılan çalışmalarda Çizelge 4.4'den de görüldüğü gibi en umut vadeden ekstraksiyon kimyasalı olan etilhekzil fosforik asit ile düşük pH'tan başlayarak artan pH ile demir giderimi yapılmıştır. Demir metali ile bu ekstraksiyon kimyasalının oldukça etkili bir biçimde reaksiyona girdiği gözlenmiş; multimetal çözeltileri ve asit atıkları, asitle çözündürülmüş metal hidroksit çamurları ve elektroliz metal çözeltilerinde seçici ayırma durumları incelenmiştir.

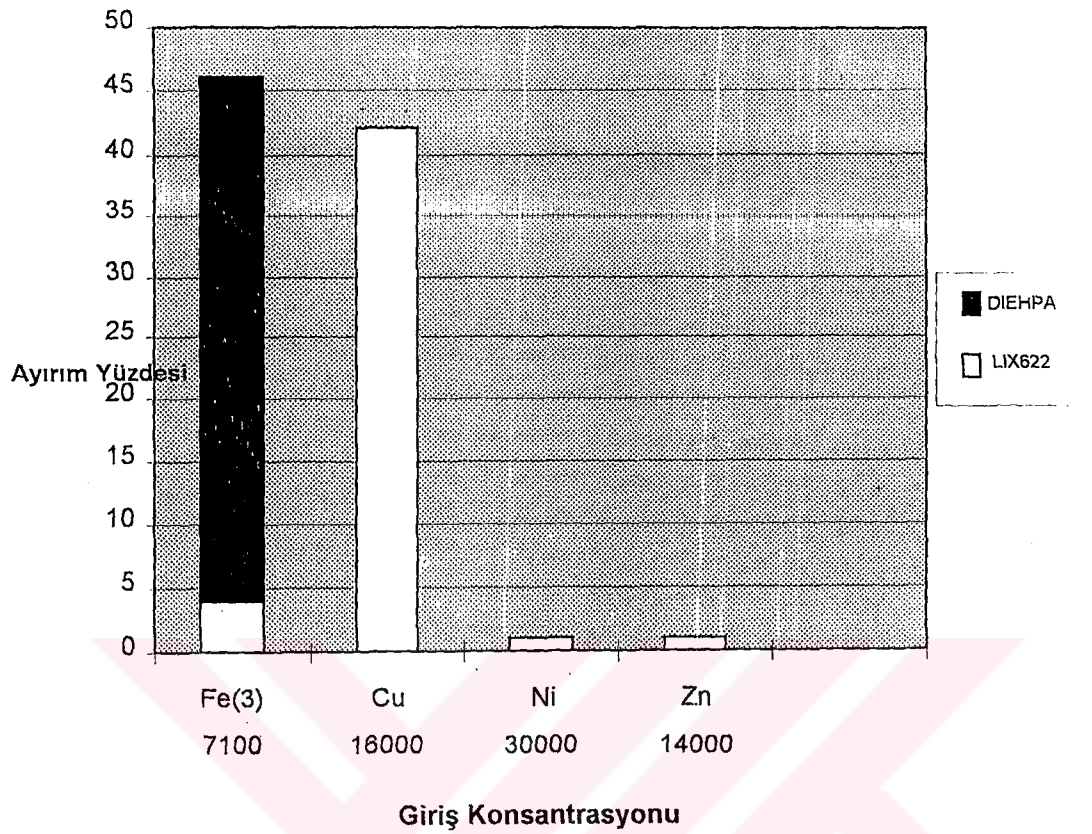
Asitle çözündürülmüş çamur örneği yaklaşık % 30 katı madde içeren 10 gram çamurun % 10 sülfürik asit çözeltisi içinde çözündürülmesiyle hazırlanmıştır. Ekstraksiyon kimyasalları olarak laurik asit, 8-hidroksi quinoline ve, 2-hidroksi 5-nonilbenzofenon oksim, oksimler LIX 63, LIX 64, LIX 622, Dinonil naftalin sülfonik asit ve fosfinik asit olarak kullanılmıştır.

Ekstraksiyonlar 100 ml metal çözeltisinin ve 25-100 ml atık çözeltisinin 25-50 ml ekstraksiyon çözeltisi kullanılarak 250 ml lik ayırma hunisinde iki defa 5 dakika karıştırılmasıyla yapılmıştır. Atıksuda bulunan metal yüzdesinin % 5-25 (ağırlıkça) arasında değiştiği deneyler sırasında ekstraksiyon kimyasallarının konsantrasyonları da % 5-20 arasında değişmiştir. Arka arkaya yapılan ekstraksiyonlar pH'nın NaOH ile ayarlanması suretiyle tekrarlanmıştır.

Metalin solvent fazına transfer verimi karıştırma testleri sırasında sulu fazda denge metal konsantrasyonlarının analizi ile hesaplanmıştır. Metal analizleri ASTM (American Standart Testing Methods) Kolorimetrik deney prosedürü izlenerek yapılmıştır.

Solvent rejenerasyonu metal yüklü durumda bulunan solventin % 20 lik H₂SO₄ çözeltisi ile iki kademeli ekstraksiyonu sonucu yapılmıştır.

İçinde Fe(3), Cu, Ni ve Zn bulunan multimetal atıksuyuna (pH 1.75) uygulanan ekstraksiyon çalışmalarının sonuçları Şekil 4.4'te gösterilmiştir.



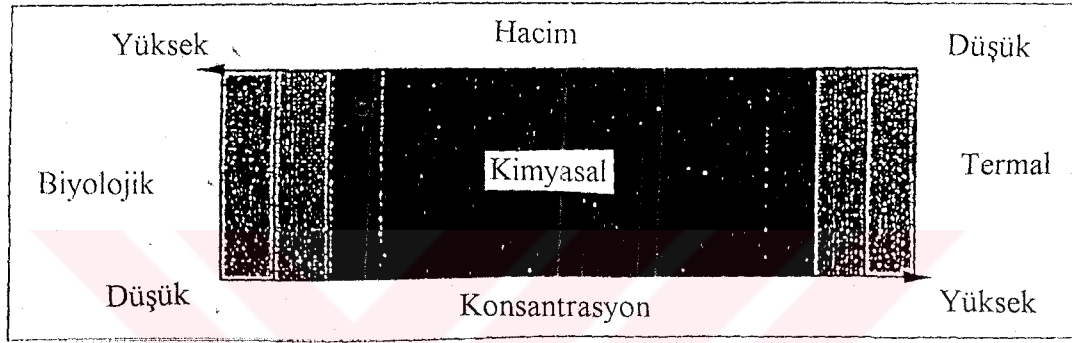
Şekil 4.4 Solventler ile Yapılan Ayırma Verimleri

4.4.Metal Son İşlem Endüstrisi Atıklarının Hidrojen Peroksit Kullanılarak Arıtılması

Artan ve limitleri azaltan çevre standartları, çevre alanında teknolojik birikimlerin yeniden tanımlanmasını gerektirmektedir. Yaygın olarak kullanılan eski pratik çözümler şu an istenmeyen hatta kabul edilemez çözümler sağlayabilmektedirler. Çevre kanunları ani durumlara acil çözümler bulunmasını gerektirmektedir. Bu ani durumlar, arıtma sistemi değişiklikleri, sezonluk düşük akım şartları ya da kazalardan kaynaklanan durumlardır. Ortaya çıkan yeni durumların çoğunda kirlетici

konsantrasyonu gibi kaliteye yönelik ve debi gibi miktara yönelik parametreler bu iş için değerlendirildiğinde, halihazırdaki teknolojilerin bu probleme potansiyel bir çözüm olabileceğini göstermiştir.

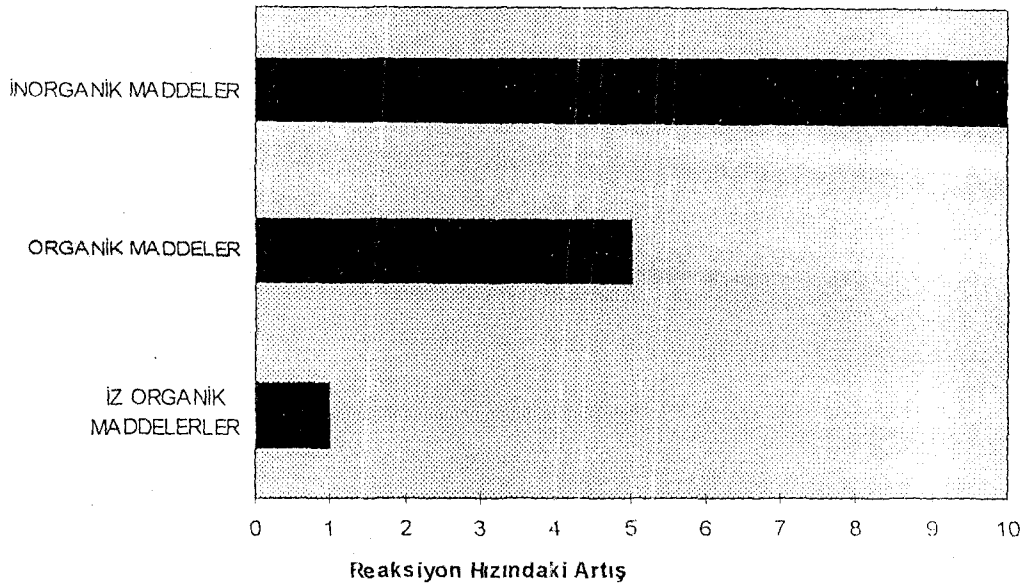
Hidrojen peroksit uzun yıllardır çevresel uygulamalarda kullanılmaktadır. H_2O_2 sistemleri hava, su, atıksu ve tehlikeli atıkların arıtılmasında geniş bir çerçevede kullanılmaktadır. Geçen yıllarda, hidrojen peroksit'in doğrudan uygulamalarının önemi keşfedilmiştir. Şekil 4.5, H_2O_2 'nin en etkili olduğu uygulamaları göstermektedir.



Şekil 4.5 Hidrojen Peroksit Uygulamaları

H_2O_2 ile kimyasal oksidasyon bir çok değişkenin optimizasyonunu gerektirmektedir. Bunlar pH, katalizör, sıcaklık, temas süresi, uygulama hızı ve bileşiklerin reaktivitesidir. Bunların optimizasyonu çalışılan bileşik ile ilgilidir. Şekil 4.6, çeşitli kirleticilerin hidrojen peroksit ile relatif reaktivitelerini göstermektedir. Kütle transferi sınırlamaları olduğu halde genel olarak hidrojen peroksitin inorganik maddelerle reaksiyon hızı organik ve iz organik maddelerle olan reaksiyon hızlarından büyüktür.

Hidrojen peroksitin organik maddeler için yapılmış uygulamalarında, 40×10^6 galon kapasiteli aktif çamur tesisinde 10×10^6 galon kağıt endüstrisi atıksuyu, aktif çamur sisteminde çökelme problemi görülmesi üzerine H_2O_2 ile reaksiyona sokulmuş ve KOI'si 875 ppm, TOC'u 300 ppm olan nötr durumdaki ham atıksular, KOI'de % 70 verim, TOK'da ise % 74 verim sağlanarak arıtılmış ve biyolojik sistemin randımanlı çalışması sağlanmıştır (Robinson S.F., Monsen R.M., 1991).



Şekil 4.6 Hidrojen Peroksitin Kirleticiler ile Relatif Reaktivitesi

Sistemde reaksiyonlar şöyle gerçekleşmektedir;

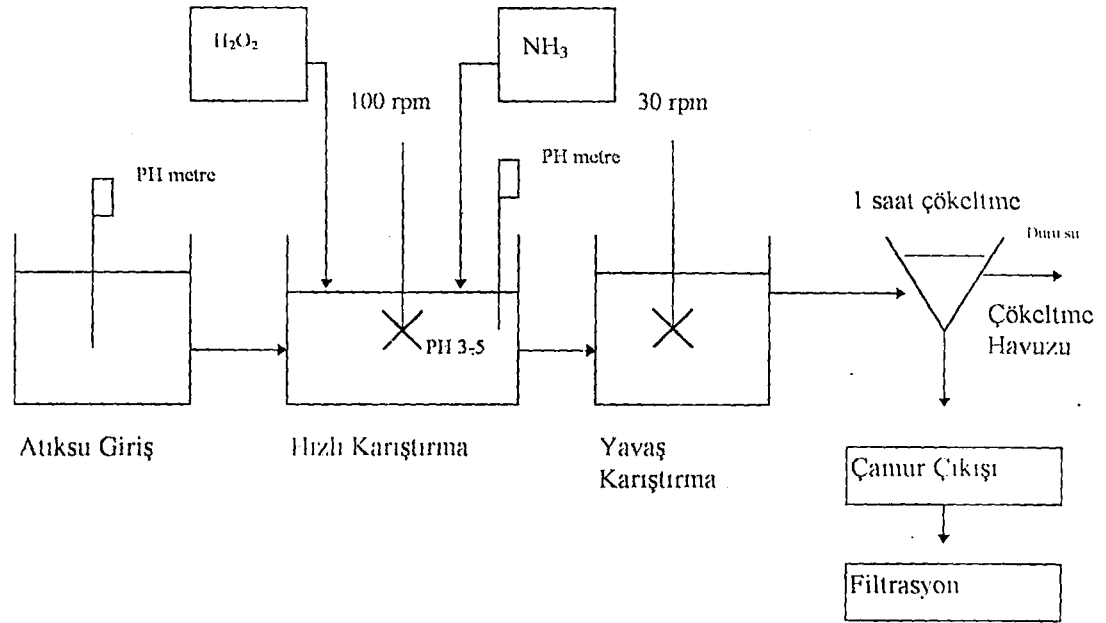
$H_2O_2 + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + \cdot OH + OH^-$ reaksiyonu ile hidrojen peroksit, demir katalizör eşliğinde hidroksil radikallerini oluşturmakta, Bu radikaller

$\cdot OH + RH \longrightarrow R\cdot + H_2O$ ve

$R\cdot + H_2O_2 \longrightarrow \cdot OH + ROH$ reaksiyonları ile organik maddeleri oksitleyerek parçalanmayı sağlamaktadırlar. Reaksiyonlar optimum pH'ı 3-5 arasında gerçekleşmektedir.

4.5.Arıtma Sistemi

Çalışılan tesisten kaynaklanan ve özellikleri Çizelge 4.1'de verilen atıksuya % 25 lik hidrojen peroksit uygulanarak demir(II), demir (III) haline oksitlenmiş, daha sonra oluşan kahverengi $Fe(OH)_3$ filtre edilerek ortamdan ayrılmıştır. Kullanılan Hidrojen Peroksit'in akış diyagramı Şekil 4.7; optimizasyon çizelgeleri ise Çizelge 4.6, 4.7, 4.8ve 4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.7.Hidrojen Peroksit Arıtma Sistemi

Çizelge 4.6. H_2O_2 ile $Fe(2+)$ Giderimi

Parametre	Giriş Kons. mg/l	Çıkış Kons. mg/l
Fe(2+)	1900	0.1
AKM	8500	4000
KOI	21600	10250
Yağ - Gres	2300	1200
NH4	5600	5400
Çinko	217.500	217.500

Çizelge 4.7. H₂O₂ ile Fe(2+) Gideriminde Sıcaklık Optimizasyon

Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)		pH	H ₂ O ₂ Sarf.ml	Çıkış Fe(2 ⁺)
	Hızlı	Yavaş			
40	100	30	4.5	1.2	0.1
50	100	30	4.5	1.1	0.1
60	100	30	4.5	1.3	0.1
70	100	30	4.5	1.4	0.1

Çizelge 4.8. H₂O₂ ile Fe(2+) Gideriminde Karıştırma Hızı Optimizasyonu

Karıştırma Hızı (rpm)		Sıcaklık (°C)	H ₂ O ₂ Sarf.ml	pH	Çıkış Fe(2 ⁺)
Hızlı	Yavaş				
70	10	50	1.20	4.5	0.1
90	30	50	1.15	4.5	0.1
100	40	50	1.15	4.5	0.1
120	50	50	1.05	4.5	0.1

Not: Karıştırma hızı arttıkça köpük oluşumu da artmaktadır.

Çizelge 4.9. H₂O₂ ile Fe(2+) Gideriminde pH Optimizasyonu

pH	Sıcaklık (°C)	Karıştırma Hızı (rpm)	H ₂ O ₂ Sarf.ml	Çıkış Fe(2 ⁺)
3.5	50	100	1.3	0.1
4.0	50	100	1.2	0.1
4.5	50	100	1.6	0.1
5.0	50	100	1.50	0.1

5. DEĞERLENDİRME VE SONUÇ

Ağır metal içeren atıksuların arıtılması oldukça zordur. Buna ilaveten atıksuda birden fazla metalin bulunduğu durumlarda bu zorluk daha da artmaktadır. Arıtılacak her metalin farklı ortam koşulları gerektirmesi sebebi ile arıtma ekonomik olarak yapılamamaktadır. Bu çalışmada da demir ve çinkonun aynı anda arıtılması mümkün olmadığından atıksuda bulunan demir arıtmaya çalışılmıştır.

H₂O₂ ile yapılan arıtma çalışmalarında kirli fluks banyosunda 1900 mg/lt konsantrasyondaki demir, yapılan seri çöktürmelerle 0.1 mg/lt civarına düşürülmüştür. Arıtma verimini etkileyen parametreler olan Sıcaklık, pH ve Karıştırma hızının optimizasyonları sonucu Fe(2⁺)'nin hidrojen peroksit ile pH= 4'te, 50 °C sıcaklıkta ve 100 rpm karıştırma hızında en iyi reaksiyona girdiği saptanmıştır. Dencylerde yapılan çöktürme 1 saat olarak uygulanmış olup, yapılan arıtma sonucu fluks banyosu atıksu haline getirilmeden yeniden kullanılabilir hale getirilmiştir.

6. ÖNERİLER

Bu çalışmanın yapıldığı işletmede, prosesin incelenmesi sırasında erimiş çinko kazanında çinko ergitilmesi sırasında yoğun çinko buharlarının; saç malzemenin temizlenmesi sırasında ise yoğun asit (HCl) buharlarının kaynaklandığı görülmüştür. Bu buharlar her ne kadar fan sistemi ile toplanıp filtrelelere gönderilmekte ise de, bir kısmı çalışma ortamına yayılmaktadır. Hidroklorik asit buharları, su yataklı bir filtrede su yatağının pH'sı NaOH ile 10-12 arasında ayarlanmalı ve pH'ı kontrol etmek suretiyle arıtılabilir. Ancak çinko buharlarının özellikle ortamdan arıtılması çok zor olmaktadır. Bu sebeple firma elektrolitik çinko kaplama sistemi üzerinde çalışmalar başlatmalıdır. Bunun haricinde Elektrolitik Çinko Kaplama Prosesi bölümünde açıklandığı gibi sıcak çinko sıçramalarının önlenmesi açısından fluks çözeltisi erimiş çinko havuzunun üzerine dökülebilir.

Bu çalışmada açıklanan Solvent Ekstraksiyonu ile Ağır Metallerin Giderimi konusunda gerekli kimyasalların elde edilmesi ile beraber daha detaylı çalışmaların yapılması düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- 1) Saraç, Sezai., Metal Kaplama ve Elektrokimyasal Teknolojiler, Çağlayan Kitabevi, 1995, İstanbul
- 2) SGS European Quality Certification Enstitute, Quality System Certificate Reg. No. QBE 94032, Belgium, 1994
- 3).Grisbock, F.; Enöckl,A.,”Feuerverzinken Eizınbilanz fuer da Zinkbad”, Metalloberflach, Germany
- 4) Clyde, S.,Brooks, Metal Recovery from Electroless Plating Wastes, “ Metal Finishing”,
- 5) George W., Ayling, Waste Treatment with Hydrojen Peroxide, “Chemical Engineering”, FMC Corp., 1981
- 6) Taşlı, Rüya, Metallerin Hidroksit Çöktürmesine Etkili Faktörlerin Değerlendirilmesi, “Su Kirliliği Kontrolu Dergisi”, Cilt 1,Sayı 2, İstanbul, 1991
- 7) Horstmann, D, GAV Schrift VII (1990), Hrsg.: Gemeinschaftsausschub Verzinken, Düsseldorf 1991
- 8) Irwine, W, Wei and Somnath Basu, Role of Solid-Liquid Separation in the Removal of Zinc by Chemical Precipitation, 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 1990, USA
- 9) Eckenfelder, W and et al, Chemical Oxidation, Technomic Pub.Company, 1992, USA

ÖZGEÇMİŞ

Adı: Sönmez

Dağlı: Dağlı

Doğum Yeri: Gelibolu

Doğum Tarihi: 22.10.1973

Eğitim Durumu:

Namık Kemal İlkokulu 1980-1984

Gelibolu Lisesi 1984-1987

Gelibolu Lisesi 1987-1990

İ.T.Ü. Çevre Müh.Böl. 1990-1994 (Lisans)

Gebze Yük.Tek.Ens. 1994-1997 (Y.Lisans)

Yabancı Dil: KPDS 66 (D Seviyesi)

Bilgisayar: Basic, Windows (Word, Excel vs..)

Lisansüstü Giriş Sınav (LES) Puanı: 62.5

Bitirdiği Kurslar:

1) TÜBİTAK-MAM Hava Kirlenmesi Eğitim Kursu,1997

Yayınlar:

1) Çelikhan, Seniha ve Dağlı, Sönmez " Çevresel Etki Değerleri Açısından Uluslararası Petrol Taşımacılığı ", Gazi Üniv. 6.Bölge Bilimi ve Bölge Planlama Kongresi,1996

2) Dağlı, Sönmez ve Karpuzcu, Mehmet "Alternatif Enerji Kaynaklarının Çevresel Değerlendirmesi ", Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü 2.Çevre Kirlenmesi Öncelikleri Sempozyumu, 1997

ÇED Raporları:

1) Camar A.Ş. Yeniköy Yemport Limanı ÇED Raporu,1994

2)Toplu Konut İdaresi Başkanlığı Diyarbakır ve Gaziantep Toplu Konut Projesi ÇED Ön Raporu,1996