T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BASKI DEVRE KARTI BANYOLARININ REJENERASYONU VE BAKIR GERİ KAZANIMI

MELİKE TUNA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

GEBZE
2021

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

BASKI DEVRE KARTI BANYOLARININ REJENERASYONU VE BAKIR GERİ KAZANIMI

MELİKE TUNA
YÜKSEK LİSANS TEZİ
ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMANI
PROF. DR. AHMET KARAGÜNDÜZ

GEBZE
2021

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

REGENERATION OF PRINTING CIRCUIT BOARD BATHS AND COPPER RECOVERY

MELIKE TUNA

A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE

DEPARTMENT OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING

THESIS SUPERVISOR

PROF. DR. AHMET KARAGUNDUZ

GEBZE

2021

GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ	**YÜKSEK LİSANS JÜRİ ONAY FORMU**

GTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 05/02/2021 tarih ve 2021/06 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 26/02/2021 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Melike TUNA'nın tez çalışması Çevre Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) :Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ

ÜYE :Prof. Dr. Bülent KESKİNLER

ÜYE :Prof. Dr. Nadir DİZGE

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
…./…./….. tarih ve …./…. sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR
Prof. Dr. Ümit DEMİR
Gebze Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

ÖZET

Baskı devre kartları endüstrisi bakır aşındırma banyoları, $CuCl_2$ ve CuCl'nin yanı sıra yüksek konsantrasyonda hidroklorik asit (HCl) içerdiğinden dolayı kullanım süresi dolduğunda tehlikeli atık olarak ele alınmaktadır. Bu oldukça yüksek bertaraf maliyetlerine yol açarken aynı zamanda ciddi bakır israfına neden olmaktadır. Bu sebeple bu çalışmada BDK endüstrisine ait $CuCl_2$, CuCl ve HCl içerikli aşındırma banyo sularından HCl rejenerasyonu ve bakır metalini ticari bakır sülfat kristali olarak geri kazanımı üzerine çalışılmıştır.

Çalışmada öncelikle BDK endüstrisinden temin edilen atık banyo çözeltisinin karakterizasyonu yapılmıştır. Yapılan karakterizasyon işlemi sonrasında, distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon prosesleri gerçekleştirilmiştir. Distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon çalışmalarında; H_2O_2 miktarının belirlenmesi, H_2SO_4 miktarının etkisi, distilat hacmi ve sıcaklığın HCl oluşumuna etkisi incelenmiştir. Optimum çalışma sıcaklığı, 130-140^oC olarak bulunmuştur. En verimli distilat hacminin %90 olduğu saptanmıştır. Kullanılan yöntemler ile en yüksek verim için çeşitli oranlarda H_2SO_4 miktarı kullanılmıştır ve 1:5 oranının en verimli miktar olduğu bulunmuştur. Maksimum HCl rejenerasyon verimi %85 olarak bulunmuştur.

Çalışmada elde edilen bakır sülfat kristali için karakterizasyon yapılmıştır. Karakterizasyon işlemleri sonucunda atık bakır aşındırma banyosu suyundan, %25,32 Cu; %38,53 SO_4; %36,15 H_2O içerikli bakır sülfat pentahidrat geri kazanımı gerçekleştirildiği belirlenmiştir. Maksimum bakır geri kazanım verimi ise %90 olarak bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: Bakır Aşındırma Banyosu, Bakır Geri Kazanımı, Rejenerasyon Prosesleri.

SUMMARY

In Print circuit boards industry copper etching baths are considered as hazardous waste when they expire, as they contain high concentrations of hydrochloric acid (HCl) as well as $CuCl_2$ and CuCl. While this leads to very high disposal costs, it also causes serious copper waste. Hence, in this study, HCl regeneration and recovery of copper metal as commercial copper sulphate crystal from the etching bath waters containing $CuCl_2$, CuCl and HCl of PCB industry were studied.

In the study, primarily the characterization of the wastewater obtained from the PCB industry was made. After the characterization process, distillation, evaporation, and crystallization processes were carried out. In distillation, evaporation, and crystallization studies; determination of the amount of H_2O_2, the effect of the amount of H_2SO_4, the effect of distillate volume and temperature on the formation of HCl were investigated. Optimum operating temperature was found to be 130-140^oC. The most efficient distillate volume was found to be 90%. With the methods used, the amount of H_2SO_4 in various ratios was used for the highest yield and the ratio of 1:5 was found to be the most efficient amount. Maximum HCl regeneration efficiency was found to be 85%.

The characterization was made for the copper sulphate crystal obtained in the study. As a result of the characterization processes, it was determined that was recovery copper sulphate pentahydrate that containing 25.32% Cu, 38.53% SO_4, 36.15% H_2O. The maximum copper recovery efficiency was found to be 90%.

Key Words: Copper Etching Bath, Copper Recovery, Regeneration Processes.

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tez çalışmalarında bana danışmanlık ederek, fikir ve görüşleri ile tezin olgunlaşmasında ve gerçekleşmesinde desteğini esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. Ahmet KARAGÜNDÜZ'e,

Tez çalışmalarım boyunca bilgisini ve emeğini esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Bülent KESKİNLER'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarında bilgisi ve yönlendirmeleriyle destek olan Dr. Bahar ÖZBEY ÜNAL'a,

Yapmış olduğum deneyler, kullanmış olduğum cihazlar ve tez yazımı konusunda bana büyük desteği olan değerli arkadaşlarım Gizem BAŞARAN DİNDAŞ ve Betül ÖCAL SARIHAN'a,

Laboratuvar çalışmalarım sırasında bana yardımcı olan değerli arkadaşım Yasin Abdullah USLU'ya,

Tez yazımında ve sürecinde, desteğini, güler yüzünü esirgemeyen değerli arkadaşlarım Meltem YAĞCIOĞLU, Ahmet Murat YAZICI ve Eda CEYLAN'a,

Projemizi destekleyen ve bu konuda her türlü ödeneği sağlayan Bilimsel Araştırma Projesi'ne teşekkürlerimi sunarım.

Tüm eğitim hayatım boyunca karşılaştığım her zorlukta koşulsuz yanımda olan, destekleri ile güçlendiğim, canım annem Ayşe TUNA, ablam Seda Nur ÖZER, abim Dr. Osman Nihat ÖZER, yeğenim Miray Berra ÖZER ve komşularıma sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Sözleri hayatıma ışık tutan ve desteği hep benimle olan canım babam Mehmet TUNA'ya sonsuz saygı ve sevgilerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii
TABLOLAR DİZİNİ	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi	1
1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı	2
2. METAL ENDÜSTRİSİ	3
2.1. Ağır Metaller	3
2.2. Ağır Metallerin Etkileri	4
2.3. Baskılı Devre Kartı Endüstrisi	5
2.3.1. Aşındırma Prosesi ve Teknolojileri	7
2.3.2. Aşındırma Çözeltileri	8
2.3.2.1. Alkali Amonyak ile Aşındırma	8
2.3.2.2. Demir Klorür ile Aşındırma	10
2.3.2.3. Nitrik Asit ile Aşındırma	10
2.3.2.4. Bakır Klorür ile Aşındırma	10
3. ATIK BAKIR KLORÜR BAKIR AŞINDIRMA BANYOSU REJENERASYON PROSESİ ve TEKNOLOJİLERİ	12
3.1. Oksijen Rejenerasyonu	13
3.2. Doğrudan Klorlama Rejenerasyonu	13
3.3. Hidrojen Peroksit Rejenerasyonu	14
3.4. Sodyum Klorat Rejenerasyonu	14

3.5. Elektrodiyaliz 15
3.6. Çözücü Ekstraksiyonuna Dayalı Rejenerasyon 15
3.7. Sülfürik-Peroksit Sistemlerine Dayalı Rejenerasyon 16
4. MATERYAL ve METOT 17
4.1. Deneysel Materyaller 17
4.2. Atık Banyo Çözeltisi Karakterizasyonu 18
4.2.1. Atık Banyo Çözeltisinin Bakır Konsantrasyonunun Belirlenmesi 18
4.2.2. Atık Banyo Çözeltisinin HCl Konsantrasyonunun Belirlenmesi 19
4.2.3. Atık Banyo Çözeltisinin Klor Konsantrasyonunun Belirlenmesi 19
4.2.4. Atık Banyo Çözeltisinin Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyelinin Belirlenmesi 20
4.2.5. Atık Banyo Çözeltisinin pH'ının Belirlenmesi 20
4.3. Metot 21
4.3.1. Kristalizasyon ve Evaporasyon Sistemi 21
4.3.2. Kristalizasyon ve Evaporasyon Sistemi için Çalışma Koşulları 22
4.3.2.1. H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi 22
4.3.2.2. H_2SO_4 Miktarının Etkisi 23
4.3.2.3. Distilat Hacminin Belirlenmesi 23
4.3.2.4. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi 23
4.3.3. HCl Distilatı Karakterizasyonu 24
4.3.4. Bakır Sülfat Kristali Karakterizasyonu 25
4.3.4.1. $CuSO_4$ Kristali Nem Tayini 24
4.3.4.2. $CuSO_4$ Kristalinde Klor Analizi 25
4.3.4.3. $CuSO_4$ Kristalinde Sülfat Analizi 25
4.3.4.4. $CuSO_4$ Kristalinde Bakır Analizi 26
4.3.4.5. Diğer Analizler 26
5. BULGULAR ve TARTIŞMA 27

5.1. H_2O_2 Miktarı ve Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyelinin Belirlenmesi 27
5.2. H_2SO_4 Miktarının HCl Konsantrasyonu ve $CuSO_4$ Oluşumuna Etkisi 28
5.3. Distilasyon Sıcaklığının HCl Oluşumuna Etkisi 29
5.4. $CuSO_4$ Kristalinin Karakterizasyonu 31
6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA 37

KAYNAKLAR 39
ÖZGEÇMİŞ 42

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler ve Kısaltmalar		**Açıklamalar**
mg	:	Miligram
g	:	Gram
kg	:	Kilogram
cm^3	:	Santimetreküp
mL	:	Mililitre
L	:	Litre
M	:	Molarite
N	:	Normalite
^oC	:	Santigrad
%w	:	Kütlece yüzde oranı
Nm	:	Nanometre
Ppm	:	Milyonda bir birim
BDK	:	Baskı Devre Kartı
FTIR	:	Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
ORP	:	Oksijen yükseltgenme-indirgenme potansiyeli
SEM-EDAX	:	Taramalı elektron mikroskobu

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil No:		Sayfa
2.1:	Şematik ağır metallerin doğaya yayılımları.	4
2.2:	BDK Endüstrisi Proses Şeması.	7
4.1:	Deney Düzeneği a) kristalizasyon, b)soğutma düzeneği, c) distilat, d) soğutma cihazı , f) yıkama şişesi bağlantısı.	22
4.2:	Sıcaklık için kullanılan elektro termal ısıtıcı.	24
4.3:	Sülfat analizinde kullanılan spektrofotometre.	26
5.1:	H_2O_2 ilavesi ile yükseltgenme-indirgenme potansiyelinin belirlenmesi.	27
5.2:	H_2SO_4 miktarının $CuSO_4$ oluşumuna etkisi ve HCl konsantrasyonuna etkisi	27
5.3:	Sıcaklığa bağlı HCl konsantrasyonu.	30
5.4:	Sıcaklık-HCl konsantrasyonu.	30
5.5:	FTIR analizi; a)Merck firmasından alınan $CuSO_4.5H_2O$, b) Geri kazanılan $CuSO_4.5H_2O$.	32
5.6:	Bakır(II) sülfat ve bakır(II) sülfat pentahidrat.	33
5.7:	Bakır(II)sülfat pentahidrat SEM görüntüleri; a)200 µm, b) ve c) 100 µm, d) 50 µm, e) 20 µm, f) 10 µm.	35

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No:		Sayfa
2.1:	Sektörel olarak ağır metal kaynakları.	3
3.1:	Bakır aşındırma için kullanılan atık CuCl2 aşındırıcı için rejenerasyon işlemleri.	12
4.1:	Atık banyo çözeltisi karakterizasyonu.	20
5.1:	Bakır(II) sülfat ve bakır(II) sülfat pentahidrat özellikleri.	34
5.2:	Bakır ve sülfür analizi sonucu kütlece yüzdelikler.	34
5.3:	Bakır(II) sülfat kristalinin elemental atomik yüzdeleri.	36

1.GİRİŞ

1.1. Çalışmanın Anlam ve Önemi

Son yıllarda, tüm dünyada bilişim sektörünün yüksek büyüme oranları ve hızlı gelişimi karşısında elektrikli ve elektronik eşya üretim endüstrilerinin kaynak yönetimi ve çevresel etkileri oldukça önemli hale gelmiştir. Bu nedenle elektronik ve elektrikli eşyalardaki değerli metallerin önemli bölümünü ihtiva eden baskılı devre kartları (BDK) üretim prosesleri, yan ürünleri ve oluşturdukları atıkların yönetimi için yapılan araştırma ve çalışmalar da hız kazanmıştır. Yıllar geçtikçe, floresan, iletken ve alaşım özelliklerinin ortaya çıkarılmasıyla cihazlarda kullanılan metallerin sayısı artmıştır[Tunsu et al., 2015]. Bu elemanlar, mikroişlemciler, baskılı devre kartları, ekranlar, yani katot ışın tüpleri, sıvı kristal ekranlar, ışık yayan diyotlar ve kalıcı mıknatıslar, genellikle küçük miktarlarda ve genellikle karmaşık alaşımlardır[Bloodworth, 2014].

Bakır aşındırma, elektronik endüstrisinde, özellikle baskılı devre kartı imalatında oldukça önemli bir süreçtir. Bu amaçla çeşitli aşındırıcılar kullanılabilir. Fakat günümüzde bakır klorür, yüksek aşındırma oranı ve kolay yenilenme özellikleri nedeniyle daha çok kabul gören bir aşındırıcıdır[Cakir, 2006].

Atık aşındırıcılar, çok koroziftir ve standart tanımlardan birine göre asidik (atık $CuCl_2$ aşındırıcının pH'ı 2,5'ten azdır) olması nedeniyle "tehlikeli atık" olarak kabul edilir. Atık bakır klorür ($CuCl_2$) aşındırıcı, bakır iyonları içerir ve ağır metal oldukları için çevre üzerindeki sınırlamaları çok katıdır[Cakir, 2006]. Endüstriyel üretim, sahaları kirletirken bir tür atık / yan ürün / toksik madde üretir ve genellikle hava, yüzey ve yer altı suyu dahil olmak üzere insan yerleşiminin çevresini bozmaktadır[Lee and Pandey, 2012].

Mevcut BDK endüstrileri, kart hazırlama, devre modeli transferi, aşındırma ve kaplama süreçleri gibi farklı üretim süreçleri sırasında çeşitli toksik kimyasallar içerir[Lam et al., 2008]. Elektronik ürünlerin mevcut üretimi hızlanmakta ve artan sayıda kimyasal atığına neden olmaktadır. Kimyasal atıklar, özellikle atık aşındırma kimyasalları büyük miktarlarda bakır içermekte ve bu sadece daha büyük ekolojik tehdit değil, aynı zamanda ciddi bir bakır kaynak israfına neden olmaktadır. Bu nedenle, temiz, etkili bakır rejenerasyon teknolojisi üzerine yapılan çalışma, atık aşındırma kimyasallarının ve diğer

kimyasalların geri dönüşümüyle çevresel tehlikelerini azaltmak için çok önemli bir yere sahiptir.

1.2. Çalışmanın Amacı ve Kapsamı

BDK üretim proseslerinde, bakırın yaklaşık olarak %70'nin alındığı bakır aşındırma prosesi aşamasında yüksek bakır iyonu konsantrasyonuna sahip atık aşındırıcı çözeltileri oluşmaktadır. $CuCl_2$ ve CuCl'nin yanı sıra yüksek konsantrasyonda hidroklorik asit (HCl) içeren atık aşındırma prosesi atıksuları tehlikeli atık olarak ele alınmakta olup oldukça yüksek bertaraf maliyetlerine sahiptir. Açığa çıkan atık aşındırıcı çözeltilerinin yüksek nakliye ve bertaraf maliyetleri göz önünde bulundurulduğunda bu atık çözeltilerde yer alan kimyasalların hem tesis içi hem de yan ürün olarak geri kazanılması ve dolayısıyla tesis işletme maliyetlerinin düşürülmesi çok büyük önem arz etmektedir. Bu amaçla, bu tezde BDK üretim proseslerinden açığa çıkan atık aşındırma çözeltilerinden HCl'nin aşındırma prosesinde tekrar kullanılabilecek mukavemet ve saflıkta geri kazanılması, bakırın ise pazarlanabilir bir ürün olan bakır sülfat ($CuSO_4$) şeklinde geri kazanılması amaçlanmıştır.

Tez kapsamında ikinci bölümde; BDK endüstrisi, aşındırma prosesleri ve teknolojileri, aşındırma banyolarında kullanılan aşındırıcı türleri, kullanım alanları ve özelliklerinden bahsedilmiştir. Üçüncü bölümde; atık bakır aşındırma banyosu rejenerasyon yöntemleri hakkında bilgi verilmiştir. Dördüncü bölüm kullanılan atık aşındırma banyosunun karakterizasyonu, kullanılan materyal ve metodu içermektedir. Beşinci bölümde yapılan çalışmaların sonuçları ve karşılaştırmaları yapılmıştır. Son bölümde ise elde edilen veriler doğrultusunda çalışma sonuçları anlatılmıştır.

2. METAL ENDÜSTRİSİ

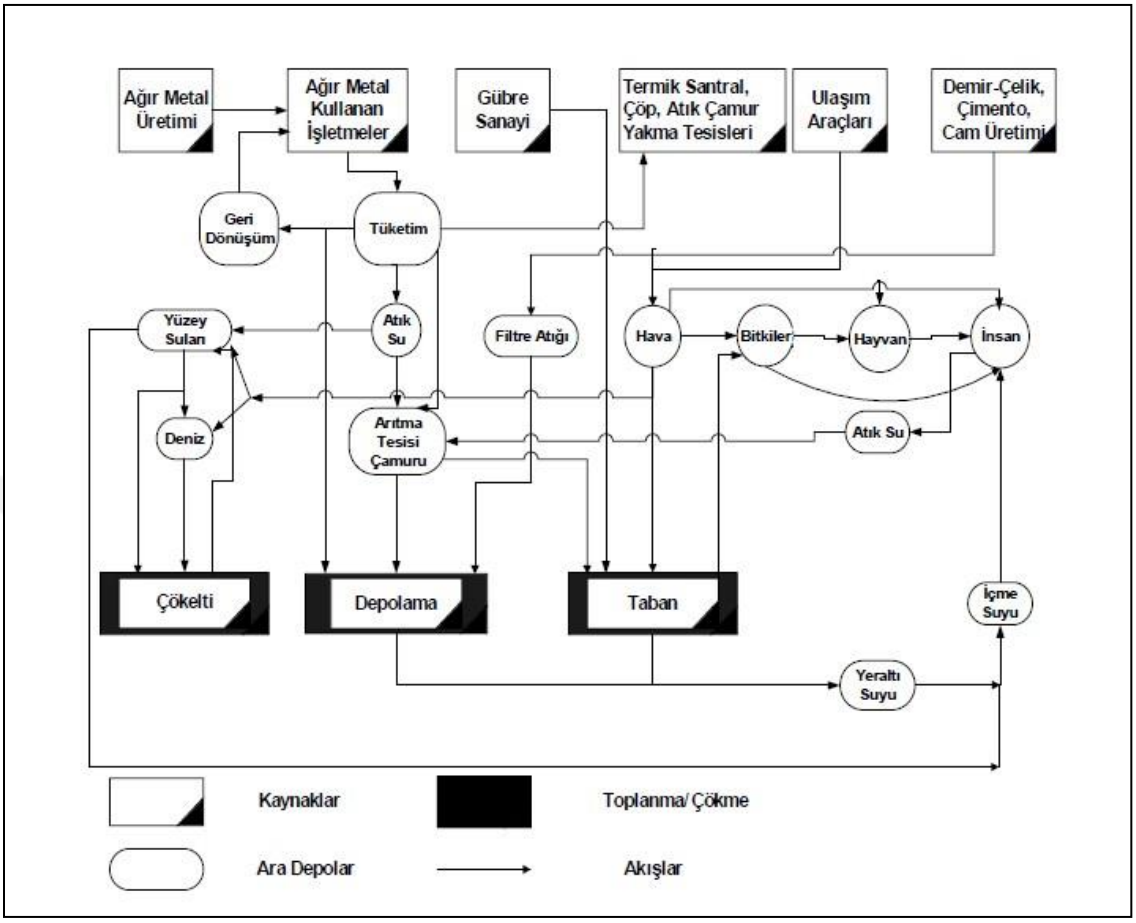
2.1. Ağır Metaller

Ağır metaller, yoğunluğu 5 g / cm³'den büyük, atom numarası 20'den büyük olan, kirlilik ve toksisite meydana getiren metaller olarak tanımlanabilir. Bu grup kurşun (Pb), kadmiyum (Cd), krom (Cr), demir (Fe), kobalt (Co), bakır (Cu), nikel (Ni), cıva (Hg) ve çinko (Zn) gibi metallerden oluşmaktadır. Ağır metaller, insanlar tarafından yaratılamayacakları veya yok edilemeyecekleri için diğer toksik elementlerden farklıdır. Bu nedenle toprakta, tortuda, tatlı su kaynaklarında ve deniz suyunda birikme eğilimindedirler. Çevre kirliliğinde ağır metaller büyük önem taşımaktadır. Farklı kaynaklardan atmosfere salınan ağır metaller, kuru ve yaş yağışlarla birlikte toprak, yüzey suları ve ardından yer altı sularına karışarak ekolojik dengeye zarar verebilir. Farklı sektörlerden atmosfere yayılan bu kirleticiler Tablo 2.1'de gösterilmektedir[Seven vd., 2018].

Tablo 2.1: Sektörel olarak ağır metal kaynakları.

Endüstri	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Kağıt Endüstrisi	-	+	+	+	+	+	-	-
Petrokimya	+	+	-	+	+	-	+	+
Klor-Alkali Üretimi	+	+	-	+	+	-	+	+
Gübre Sanayi	+	+	+	+	+	+	-	+
Demir-Çelik San.	+	+	+	+	+	+	+	+
Enerji Üretimi(Termik)	+	+	+	+	+	+	+	+

Atıksularla çevreye yayılan ve doğada birikime neden olan farklı sektörlerden kaynaklanan ağır metallerin yayılımı Şekil 2.1'de şematik olarak gösterilmektedir[Kahvecioğlu et al.,2003].



Şekil 2.1: Şematik ağır metallerin doğaya yayılımları.

2.2. Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller, toksik yapıları ve canlı organizmalarda birikmeleri nedeniyle en önemli çevre kirleticileri arasındadır. Atıksulardaki ağır metallerin ana kaynakları otomotiv, metal, çelik, tabaklama, petrol, elektro kaplama, gübre, fotoğraf, pil, madencilik ve tekstil gibi endüstrilerden kaynaklanmaktadır[Basaran et al., 2016].

Bakır doğada çok yaygın bulunan bir metaldir. İnsanlar bakırı endüstride ve tarımda yaygın bir şekilde kullanırlar. Doğadaki bakır miktarı, son yıllardaki bakır üretiminin artması nedeniyle artmıştır. Bakır çok sayıda gıdada, içme suyunda ve havada bulunabildiğinden dolayı yiyerek, içerek ve soluyarak önemli miktar bakırı vücudumuza alırız. Vücutta bakır Cu^{+} ve Cu^{2+} formlarında bulunabilmektedir[Seven vd., 2018].

Bakırın endüstriyel önemi, görünüş, alaşımlama yeteneği, düşük korozyon, işlenebilirlik ve yüksek termal ve elektriksel iletkenlik gibi faydalı fiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır[Barceloux, 1999].

Benzersiz fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı; iyi süneklik, yüksek ısı iletkenliği, elektriksel iletkenlik ve korozyon direnci, bakır, elektrik, hafif sanayi, makine imalatı, inşaat endüstrisi, savunma endüstrisi ve diğer alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır[Xu et al., 2016].

Bakırın alaşımları çeşitli endüstrilerde (otomotiv, basınçlı sistemler, borular, vanalar, elektrik santralleri ve elektrik, elektronik vb.) farklı amaçlarda kullanılmaktadır. Bakır; taşıtlardan, boya ve metal endüstrilerinden havaya karışmaktadır.

Bakır tozuna maruz kalındığında karaciğer, böbrek ve beyinde hasarlar meydana gelir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü'nün belirttiği sınır değeri 2 mg/L'dir. Gün içinde alınabilen maksimum bakır; kadınlarda 12 mg/gün, erkeklerde 10 mg/gün, 6–10 yaş aralığındaki çocuklarda 3 mg/gün değerindedir[Seven vd., 2018].

2.3. Baskılı Devre Kartı Endüstrisi

Baskılı Devre Kartı (BDK), diğer elektronik bileşenleri elektriksel olarak bağladığı ve mekanik olarak desteklediği için elektronik cihazların ayrılmaz bir bileşenidir. BDK' ların temel yapısı, cam takviyeli epoksi reçineden ve değerli metaller dahil bir dizi metalik malzemeden oluşan bakır kaplı laminattır [Lee and Pandey, 2012]. BDK, çeşitli konsantrasyonlarda plastikler, silikatlar, demir olmayan ve demir içeren metallerin karmaşık bir karışımıdır[Lam et al., 2008].

Yarı iletken mikroçipler ve kapasitörler gibi bileşenlerin monte edildiği platform olan BDK, bileşenler arasındaki elektriksel ara bağlantıları sağlar. Bir zamanlar elektrik kablolarını sert bir yüzey üzerindeki iletken yollardan oluşan bir alan ile değiştirdikleri için "baskılı kablo panoları" olarak anılırken, BDK'lar artık giderek daha karmaşık hale gelmiştir ve çoğu çok katmanlı, yüksek hızlı ürünlerle yarı iletken endüstri teknolojisi ile rekabet etmeye başlamıştır [Lam et al., 2011].

Elektronik, iletişim, savunma ve otomotiv endüstrilerindeki birçok yüksek teknolojili ürünün işlevine entegre olan baskılı kablo panosu (yaygın olarak baskılı devre

kartı olarak da adlandırılmaktadır), bileşenler arasında mekanik destek ve elektrik ara bağlantısı sağlamak için yarı iletken yongalar, kapasitörler, dirençler ve transistörler kullanılmaktadır [Leung et al., 2008].

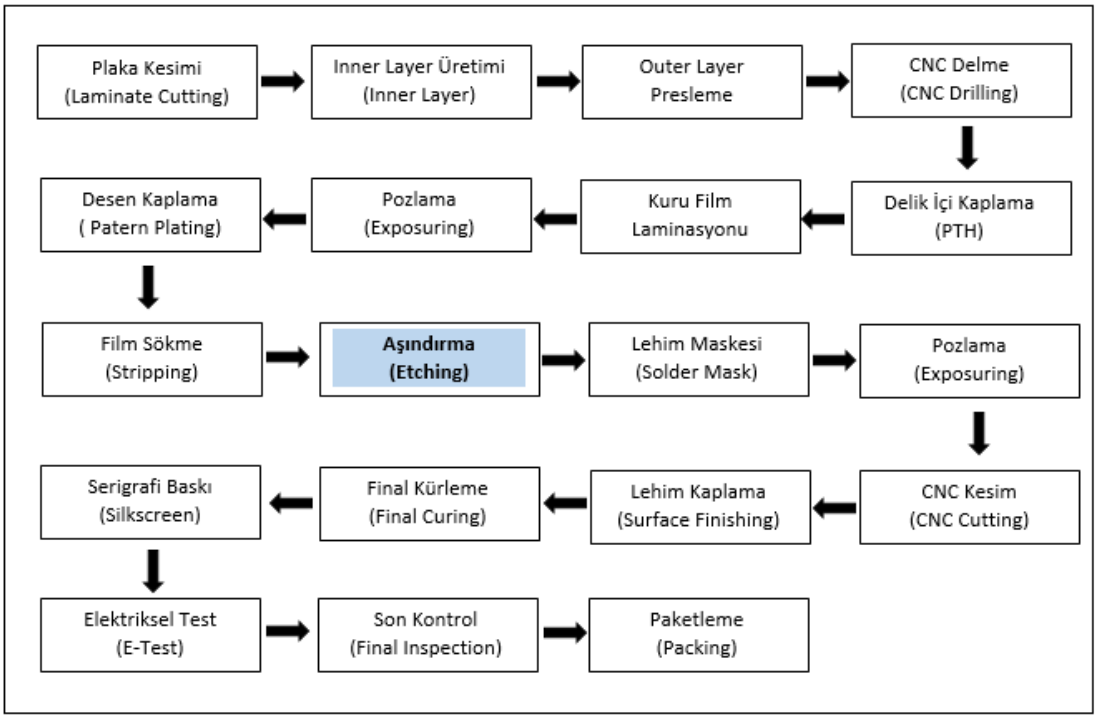
Tüm BDK'larda ortak olan ana işlemler delme, görüntü aktarımı ve elektro kaplamadır. Delikler, çift taraflı ve çok katmanlı devrelerde katmandan katmana ara bağlantılar sağlamak için BDK'larda delinir. Bu delikler daha sonra " tamamen kaplanır " veya delikli varillere bakır kaplanarak iletken hale getirilir[LaDou, 2006].

BDK, katman sayısına göre sınıflandırılır: (a) tek katman, (b) iki bakır katmana sahip devrelerin metal kaplı deliklerle bağlandığı çift katmanlı kart ve (c) devrelerin tek bir kart üzerinde birden çok katmana yerleştirildiği çok katmanlı kartlardır. Bu, BDK'de de baskın malzeme olan bakır (Cu) içeriği başta olmak üzere malzeme bileşimini tanımlamada çok önemlidir [Seven vd., 2018]. BDK'nin metal konsantrasyonları kaynağına, kart türüne, imalatçı firmasına ve üretim süresine bağlıdır. Sürekli değişen üretim teknikleri, cihaza özgü kart tasarımları ve lehimleme teknolojileri, BDK'deki çeşitliliğin temel etkenleridir [Kahvecioğlu vd.,2003].

BDK'da baskın metal olan Cu, elektrik bağlantıları için iletken tabakayı oluşturur. BDK'nın Cu konsantrasyonu, katman sayısı ve iletken akımın kapasitesi ile pozitif olarak ilişkilidir [Basaran et al., 2016]. BDK'nın Cu konsantrasyonları ağırlıkça %15 ile %35 arasındadır [Tunsu et al., 2015].

Elektrik ve elektronik donanım için hızla artan pazar talebiyle, baskılı devre kartı endüstrisi son on yılda belirli bir şekilde genişlemiştir [Barceloux, 1999].

BDK endüstrisine ait proses şeması Şekil 2.2'de gösterilmiştir. Mavi renkte işaretlenen adımda açığa çıkan atık banyo çözeltisi bu tezde kullanılmıştır.



Şekil 2.2: BDK endüstrisi proses şeması.

2.3.1 Aşındırma Prosesi ve Teknolojileri

Kimyasal aşındırma, birkaç farklı işlemlerden herhangi biriyle meydana gelebilir. En basit aşındırma modu, çözünmüş türlerin kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmaksızın malzemenin sıvı bir çözücü içinde çözünmesini içerir. Nispeten az sayıda endüstriyel olarak önemli malzeme bu şekilde aşındırılır[Kern et al, 1978].

Bakır aşındırma işlemi ve ürünü, özellikle baskılı devre kartlarının imalatında kullanıma uygundur[Ruud, 1987]. BDK'ların kimyasal işlemedeki en önemli adımlarından biri, istenen devre modellerini elde etmek için aşındırma veya bakırın çıkarılmasıdır. Aşındırma ayrıca, iç tabaka oksit kaplama ve elektriksiz veya elektrolitik kaplama sırasında minimum metal çıkarma (mikro aşındırma) ile yüzey hazırlığı için kullanılır. Pratik işlem kontrolü için teknik, ekonomik ve çevresel ihtiyaçlar, aşındırma tekniklerinde büyük gelişmeler sağlamıştır[Clyde F. Coombs, 2010].

Bakır aşındırma, bakırın metalik durumdan iyonik duruma dönüştürüldüğü ve oksitleyici ajanın indirgendiği karmaşık bir oksidasyon-indirgeme sürecidir. Bakır klorür içeren asit çözeltileri, bakır aşındırma işleminde yaygın olarak aşındırma çözeltileri olarak

kullanılır. BDK'ları aşındırmak için yaygın olarak kullanılan bu tür asit çözeltisi, su, HCI, $CuCl_2$ ve oksitleyicilerden oluşan bakır klorür bazlı bir hidroklorik asit çözeltisidir[Richardson et al., 2007].

En yaygın aşındırma sistemleri alkali amonyak ve bakır klorüre dayanmaktadır. Diğer sistemler arasında peroksit-sülfürik asit, persülfatlar ve demir klorür bulunur. Proses adımları arasında direnç sıyırma, ön temizleme, dağlama, nötrleştirme, suyla durulama ve kurutma yer alır[Clyde F. Coombs, 2010].

Ticari olarak temin edilebilen bakır için çeşitli aşındırma çözümleri vardır. Bakır için ideal aşındırma çözümünün seçimi, çeşitli aşındırıcı özelliklerine bağlıdır, ancak çevre ve sağlık kısıtlamaları 1970'lerden beri önemli bir parametre haline gelmiştir. Herhangi bir aşındırıcının yüksek tehlikeli özellikleri artık kabul edilemez çünkü yerel ve ülke düzeylerinin katı çevresel kısıtlamaları, bakır aşındırma endüstrilerini pahalı atık minimizasyon süreçlerine zorlamak için gittikçe daha zorlu hale geldi.
Bakır için ideal aşındırma aşağıdaki gibi bazı özelliklere sahip olmalıdır:

- yüksek aşındırma hızı,
- minimum alt kesim,
- yüksek çözünmüş bakır kapasitesi,
- bakır aşındırma işleminin kararlı ve kolay kontrolü,
- zehirli duman oluşturmaması,
- çevresel olarak zararsız olması,
- atık aşındırıcıda ekonomik rejenerasyon,
- atık aşındırıcıdan ekonomik olarak kazınmış bakır geri kazanımı[Cakir, 2006].

2.3.2. Aşındırma Çözeltileri

2.3.2.1. Alkali Amonyak ile Aşındırma

Amonyum hidroksit kompleksi ile alkali aşındırma, sürekli çalışması, çoğu metalik ve organik dirençle uyumluluğu, çözünmüş bakır için yüksek kapasite ve hızlı aşındırma oranları nedeniyle giderek daha fazla kullanılmaktadır. Sürekli (açık döngü) püskürtme makinesi kimyasal kontrol sistemleri evrensel olarak kullanılmaktadır. Bu işlem sabit

aşındırma oranları, yüksek iş çıktısı, kontrol ve yenileme kolaylığı ve iyileştirilmiş kirlilik kontrolü sağlar. Bununla birlikte, aşındırmadan sonra durulama kritiktir. Durulamalara katılan amonyum iyonu, bir atık işleme sorununu ortaya çıkarır.

Ana kimyasal bileşenler aşağıdaki gibi işlev görür:

- Amonyum hidroksit (NH_4OH), kompleks yapıcı bir madde olarak işlev görür ve bakırı çözelti içinde tutar.
- Amonyum klorür (NH_4Cl) aşındırma oranını, bakır tutma kapasitesini ve çözelti stabilitesini artırır.
- Bakır iyonu (Cu^{+2}), metalik bakırla reaksiyona giren ve onu çözen bir oksitleyici ajandır.
- Amonyum bikarbonat (NH_4HCO_3) bir tampondur ve bu nedenle temiz lehim deliklerini ve yüzeyini korur.
- Amonyum fosfat [$(NH_4)_3PO_4$] temiz lehim ve kaplanmış geçiş deliklerini tutar.
- Amonyum nitrat (NH_4NO_3) aşındırma oranını artırır ve lehimi temiz tutar.
- Ek katkı maddeleri, hızı ve / veya yan duvar korumasını artırmak için çoğu formülasyona dahil edilir.
- Sürekli işlemler, 7.5 ila 9.5 pH'a tamponlanmış tek çözeltiden oluşur.

Alkali dağlama çözeltileri, baskılı panolar üzerindeki açıkta kalan alan bakırını kimyasal bir oksidasyon, çözme ve kompleks oluşturma işlemiyle çözer. Amonyum hidroksit ve amonyum tuzları bakır iyonları ile birleşerek bakır amonyum kompleks iyonları oluşturur ($Cu\ (NH_3)_4^{+2}$). Kapalı döngü sistemler için tipik oksidasyon reaksiyonları bakır üzerinde bakır iyonunun reaksiyonu ve bakırlı kompleks iyonunun hava (O_2) oksidasyonu ile gösterilir[Clyde F. Coombs, 2010]:

$$Cu^0 + Cu\ (NH_3)_4^{+2} \rightarrow 2Cu\ (NH_3)^{+2} \tag{2.1}$$

$$2Cu(NH_3)^{+2} + 2NH_4^+ + 2NH_3 + 1/2O_2 \rightarrow 2Cu(NH_3)_4^{+2} + H_2O \tag{2.2}$$

2.3.2.2. Demir Klorür ile Aşındırma

Demir klorür çözeltileri; bakır, bakır alaşımları, Ni / Fe alaşımları ve çelik için bilgisayar uygulamalarında, elektronikte, foto oyma sanatlarında ve metal kaplamada aşındırıcı olarak kullanılır. Bakır içeren aşındırıcının maliyetli bertarafı ve amonyak ve bakır klorür aşındırıcılar için çok daha iyi ticari destek nedeniyle, baskılı kablo imalatında demir klorür aşındırıcının mevcut kullanımı Amerika Birleşik Devletleri'nde uygulamalar son derece sınırlıdır. Ferrik klorür; ekran mürekkebi, fotorezist ve altın desenlerle kullanılabilir, ancak kalay veya kalay / kurşun dirençlerle kullanılamaz.

2.3.2.3. Nitrik Asit ile Aşındırma

Nitrik asit bazlı aşındırma sistemleri, baskılı devre kartı üretiminde kapsamlı uygulanmamıştır. Bakır aşındırma çok ekzotermiktir ve bu da şiddetli kaçış reaksiyonlarına yol açabilir. Bu sistemle ilgili sorunlar arasında çözelti kontrolü, dirençlere ve substratlara saldırı ve zehirli gaz dumanları sayılabilir. Ancak nitrik asidin bazı avantajları vardır. Bunlar arasında hızlı aşındırma, yüksek çözünmüş bakır kapasitesi, çamur içermeyen ürünlerin yüksek çözünürlüğü, bulunabilirlik ve düşük maliyet yer alır[Clyde F. Coombs, 2010].

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu\,(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O \qquad (2.3)$$

Nitrik asit, çözünmüş bakır için hem oksidant hem de anyon kaynağı olarak görev yapan nitrik asit ile ilişkisine göre bakır ile reaksiyona girer[Ruud, 1987].

2.3.2.4. Bakır Klorür ile Aşındırma

Bakır aşındırma, baskılı devre kartlarının üretiminde ana işlemdir. Tarihsel olarak, BDK'lar imalatında kullanılan ilk aşındırıcı demir klorürdür ($FeCl_3$) ve hala küçük ölçekli üretim hatları için bir aşındırıcı olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte, son yirmi yılda, bakır aşındırma için çeşitli yeni aşındırıcılar tanıtılmıştır. Bazıları diğerlerinden daha fazla

uygulanmıştır; bunlardan biri bakır klorürdür ($CuCl_2$). Günümüzde $CuCl_2$, avantajları nedeniyle bakır aşındırma işleminde önemli bir aşındırıcı olmuştur[Cakir, 2006]. Bakır aşındırma, bakırın metalik durumdan iyonik duruma dönüştürüldüğü ve oksitleyici maddenin indirgendiği karmaşık bir oksidasyon-indirgeme sürecidir. Bakır klorür içeren asit çözeltileri, bakır aşındırma işleminde yaygın olarak aşındırma çözeltileri olarak kullanılır. Baskılı devre kartlarını aşındırmak için yaygın olarak kullanılan bu tür bir asit çözeltisi, su, HCI, $CuCl_2$ ve oksitleyicilerden oluşan bakır klorür bazlı bir hidroklorik asit çözeltisidir[Kordosky, 1992].

Bakırın $CuCl_2$ ile aşındırılması aşağıdaki kimyasal reaksiyonla basitçe ifade edilebilir:

$$CuCl_2 + Cu^0 \rightarrow 2CuCl \tag{2.4}$$

Kaplanmamış bakır yüzey $CuCl_2$ tarafından saldırıya uğrar. Bir bakır atomu bir bakır iyonla reaksiyona girer ve aşağıdaki gibi bakır iyonlarının iki atomunu oluşturur:

$$Cu^{2+} + Cu^0 \rightarrow 2Cu^+ \tag{2.5}$$

Bu kimyasal reaksiyon, $CuCl_2$ ile ana bakır aşındırma işlemini açıklamaktadır. Ancak ana aşındırıcıya çeşitli kimyasal çözeltilerin eklenmesi, aşındırma kompleksi ve dolayısıyla aşındırma mekanizması oluşturmaktadır[Cakir, 2006].

Klorür iyonları, hidroklorik asit, sodyum klorür veya amonyum klorür olarak fazla ilave edildiğinde, nispeten çözünmeyen bakır klorürü çözündürmek ve böylece kararlı aşındırma oranlarını korumak için aşağıdaki gibi hareket eder[Clyde F. Coombs, 2010]:

$$CuCl + 2Cl^- \rightarrow CuCl_3 \tag{2.6}$$

3. ATIK BAKIR KLORÜR BAKIR AŞINDIRMA BANYOSU REJENERASYON PROSESİ ve TEKNOLOJİLERİ

Dağlama endüstrisi, tehlikeli atık $CuCl_2$ aşındırıcının yan ürününü yönetmek için alternatif yöntemler bulma konusunda bir zorlukla karşı karşıya kalmıştır. Bu nedenle, atık dağlama işleminin en aza indirilmesi ve hatta ortadan kaldırılması ciddiye alınmıştır. Atık $CuCl_2$ aşındırıcı için rejenerasyon prosesleri, aşındırma endüstrisinin atık sorunlarını çözmek için geliştirilmiştir. Rejenerasyon işleminin kullanılması, ekipman ve işletim maliyetlerinden tasarruf ve tehlikeli atıkların bertarafı ile ilişkili yükümlülükleri önemli ölçüde azaltma gibi başka faydalar da sağlamaktadır. Atık aşındırıcının rejenerasyonu, dağlama endüstrisi tarafından kullanılan bir atık işleme sürecidir. Atık aşındırıcı, yeniden kullanılabilir hale veya rejenerasyon işlemiyle başlangıç şekline oksitlenir. Atık $CuCl_2$ aşındırıcı için kimyasal rejenerasyon işlemleri Tablo 3.1'de gösterilmektedir [Cakir, 2006].

Tablo 3.1: Bakır aşındırma için kullanılan atık $CuCl_2$ aşındırıcı için rejenerasyon işlemleri.

Doğrudan Klorlama Rejenerasyonu	$2CuCl + Cl_2 \rightarrow 2CuCl_2$
Sodyum klorat Rejenerasyonu	$3Cu_2Cl_2 + NaClO_3 + 6HCl \rightarrow 6CuCl_2 + NaCl + 3H_2O$
Hidrojen peroksit Rejenerasyonu	$2CuCl + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$
Oksijen Rejenerasyonu	$2Cu_2Cl_2 + 4HCl + O_2 \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O$
Elektrodiyaliz	(Katot) $Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu$ (Anot) $Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-}$
Elektroliz	$2CuCl + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2$ Anot: $Cu^{+} - e^{-} \rightarrow Cu^{2+}$ oksidasyon Katot: $H_3O^{+} \pm e^{-} \rightarrow 1/2H_2 \uparrow + H_2O$

Bakır iyon birikmesi, aşındırıcıyı pratik olmayan bir şekilde yavaşlattığından, bu aşındırıcı her zaman sürekli oksitleyici yönetimi ve kontrolü ile bir rejeneratif sistem olarak kullanılmalıdır. Bu sistemler, sürekli yenilenme, daha düşük maliyetler ve sabit, öngörülebilir bir aşındırma oranı elde etmek için birçok yeniliğin konusu olmuştur. Asidik bakır klorür ile kararlı durum aşındırma, yüksek verim, malzeme geri kazanımı ve azaltılmış kirlilik sağlar. Bu durumda rejenerasyon biraz karmaşıktır, ancak kolayca sürdürülür.

3.1. Oksijen Rejenerasyonu

Verilen reaksiyon eşitliğine göre (3.1) bu rejenerasyon yöntemi, asitlerdeki oksijen reaksiyon hızı yavaş ve sıcak solüsyondaki oksijenin çözünürlüğü düşük olduğundan (4 ile 8 ppm) kullanılmamaktadır. Püskürtmeyle aşındırma havanın oksitlenmesine neden olur, ancak pratik dağlama oranlarını desteklemek için yeterince reaktif değildir. Ozon kullanımının ek bir seçeneği bu sürecin oranını hızlandırabilir, ancak bir oksijen akışındaki ozon konsantrasyonlarının yüzde 3'ün üzerinde tutulması zordur ve bu nedenle kullanımı sınırlandırır.

$$2Cu_2Cl_2 + 4HCl + O_2 \rightarrow 4CuCl_2 + 2H_2O \tag{3.1}$$

3.2. Doğrudan Klorlama Rejenerasyonu

$$2CuCl + Cl_2 \rightarrow 2CuCl_2 \tag{3.2}$$

Doğrudan klorlama, tarihsel olarak düşük maliyeti, yüksek oranı, bakırın geri kazanılmasındaki etkinliği ve kirlilik kontrolü nedeniyle bakır asitli aşındırıcının rejenerasyonu için tercih edilen teknik olmuştur. Klor, hidroklorik asit ve sodyum klorür çözeltileri, gerektiği şekilde sisteme otomatik olarak beslenir. Algılama cihazları arasında oksidasyon azaltma cihazları (Cu oksidasyon durumu), yoğunluk (Cu konsantrasyonu), seviye sensörleri ve termostatlar bulunur. Klorlama güvenilir ve kontrol edilebilirdir. Diğer faktörler güvenlik ve çözüm kontrolüdür. Cu (I) seviyelerini tespit etmek için optik kolorimetrik sensörler kullanılabilir. Bununla birlikte, bu hücreler, uygun kontrol

noktalarından geçerek kimyasalları eklemeye devam etme ve kloru çalışma alanına serbest bırakma gibi tehlikeli bir kusurla birlikte organik kirlenme ve kristal birikimiyle buğulanmaya maruz kalır. Son zamanlarda, güvenlik ve çevre düzenlemeleri nedeniyle klor dağıtımı ve kullanımı üzerindeki baskı, kullanılabilirliği ve uygulamayı daha pahalı ve zor hale getirmiştir. Reaksiyonda açıkça, tüm aşındırılmış bakırın doğrudan bakır klorüre dönüştürüldüğünü göstermesi önemlidir (Eşitlik 2.6 ve 3.2'nın kombinasyonu). Bu nedenle, aşındırma reaksiyonunun kendisinden su veya asit dengeleri üzerinde hiçbir etkisi yoktur [Clyde F. Coombs, 2010].

3.3. Hidrojen Peroksit Rejenerasyonu

Reaksiyon eşitliğine göre (3.3) bu süreç daha karmaşıktır çünkü hem hidrojen peroksit hem de hidroklorik asit reaksiyon sürecinde su ekler. Hidrojen peroksitin yüzde 35'in üzerindeki konsantrasyonlarda depolanması ve işlenmesi güvenli olmadığından hem oksitleyici hem de hidroklorik asitle birlikte önemli miktarda su eklenir. Sonuç, aşındırıcının bakır tutma kapasitesini sınırlar. İlave, doğrudan bir HCl oranı olarak makul ve basit bir şekilde kontrol edilir ve bakır oksidasyonunu sürdürmek için banyoya peroksit eklenir.

$$2CuCl + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O \qquad (3.3)$$

3.4. Sodyum Klorat Rejenerasyonu

Sodyum klorat en yaygın kullanılan formülasyonlardan (3.4) biri haline gelmiştir. Oksitleyici çözeltiler tozdan karıştırılabilir ve ayrıca ticari olarak yüzde 45 çözeltiler halinde tedarik edilir. Su dengesi de bu oksitleme planı ile dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir ve çalışma banyosundaki sodyum klorür miktarı oksitleyici ile eklenerek artırılabilir. Bu, eşitlik (3.2) tarafından ihtiyaç duyulan klorür iyonlarını sağlayarak bir hız artırıcı olabilir ve klorür iyonu hidroklorik asitten ayrı olarak eklendiğinden, serbest asit çok düşük seviyelerde tutulabilir (<0.1 normal)[Clyde F. Coombs, 2010].

$$3Cu_2Cl_2 + NaClO_3 + 6HCl \rightarrow 6CuCl_2 + NaCl + 3H_2O \quad (3.4)$$

3.5. Elektrodiyaliz (Elektrolitik)

Bakır konsantrasyonu, kullanılmış bakır klorür aşındırma çözeltilerinde nispeten yüksek olduğundan, elektrolitik rejenerasyon çekici bir alternatif gibi görünmektedir. Reaksiyonu (3.5), sisteme kazınan bakır metali sürekli olarak uzaklaştırılacak ve klor ve hidrojen gazı oluşumunu önleyecek şekilde tersine çeviren bir rejenerasyon işlemi kullanan buluşlar vardır. Cl_2 oluşumunu önleyerek klorür iyonları içeren çözeltilerden elektrolitik geri kazanım zor olduğundan, bakırın elektrolitik geri kazanımını ve üretilen klor gazının asitleyicinin kimyasal rejenerasyonunda kullanılmasını içeren yöntemler de vardır. Bununla birlikte, Cl_2'nin kullanımı birçok alanda yasaklanmıştır ve bu da bu tür yenileme yöntemlerini işe yaramaz hale getirir. Asidik bakır klorür dağlama atığının rejenerasyonu için elektrolitik prosesler geliştirmek için çeşitli girişimlerde bulunulmuştur. Bu yöntemler, aşındırma işlemiyle birlikte bir kapalı döngü döngüsünde çalıştırılabilir. Ancak birçoğu çeşitli dezavantajlardan muzdariptir[Keskitalo et al., 2007].

$$\text{(Katot)} \quad Cu^{+} + e^{-} \rightarrow Cu \quad (3.5)$$

$$\text{(Anot)} \quad Cu^{+} \rightarrow Cu^{2+} + e^{-} \quad (3.6)$$

Doğrudan ve membran hücre tasarımının elektrolitik sistemleri kullanılmıştır. Ancak bu teknoloji, mevcut üretim uygulamasında önemli bir faktör değildir[Clyde F. Coombs, 2010].

3.6. Çözücü Ekstraksiyonuna Dayalı Rejenerasyon

Solvent ekstraksiyonu (SE) ile bakır geri kazanımı, sınırlı uygulamaları olan bir teknolojiden, çeşitli çözümler için geniş uygulanabilirliğe sahip bir teknolojiye ilerlemiştir. Kullanılmış asidik bakır klorür aşındırma çözeltisinin rejenerasyonu için çözücü ekstraksiyonuna dayalı çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Çoğu durumda, nihai bakır geri kazanımı elektro kazanım ile yapılır. Çözücü ekstraksiyonu, bileşenlerin

çözünürlüklerindeki farklılıkları kullanır. Çözünürlük kimyasal özelliklere bağlı olduğundan, ekstraksiyon kimyasal farklılıklardan yararlanır. Malzemenin transferine izin vermek için iki fazın iyi temas etmesi ve ardından ayrılması gerekir. Birkaç ekstraksiyon aşamasını birleştirerek, istenen bileşen diğer faza konsantre edilebilir. Sıvı-sıvı kontaktörden çıkan faza ekstre denir. Başarılı bir bakır özütleyicisinin belirli özellikleri vardır. Örneğin, mevcut diğer türlerden seçici olarak bakır çıkarmalı, ucuz bir seyrelticide çözünür olmalı, asidi şeritten ekstraksiyona aktarmamalı ve kullanımı güvenli olmalıdır[Kordosky, 1992].

3.7. Sülfürik-Peroksit Sistemlerine Dayalı Rejenerasyon

Sülfürik-peroksit sistemleri, doku ve aktif yüzeyler sağlamak için yüzeyi mikro seviyede aşındırarak bakırın yüzeyini hazırlamak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu formülasyonlar geçmişte birincil devre kazıma için kullanılmıştır, ancak yavaş aşındırma hızı, ekzoterm ve bakır kristalizasyonunun kontrolüne eşlik etme ihtiyaçları nedeniyle artık tercih edilmemektedir.Hem daldırma hem de sprey aşındırıcıların tipik bileşenleri ve işlevleri aşağıdaki gibidir:

- Hidrojen peroksit, metalik bakırla reaksiyona giren ve onu çözen bir oksitleyici ajandır.
- Sülfürik asit, bakırı çözünür hale getirir ve çözelti içinde bakır sülfatı tutar.
- Bakır sülfat aşındırma ve geri kazanım oranlarının stabilize edilmesine yardımcı olur.
- Molibden iyonu oksitleyici bir ajandır ve hız artırıcıdır.
- Tiyosülfatlar, daha düşük peroksit içeriğine izin veren hız ekzaltanları ve klorür iyonu denetleyicileridir.
- Fosforik asit, temiz lehim izlerini ve kaplanmış delikleri korur.

Aşındırma reaksiyonu eşitliği 3.7'deki gibidir:[Clyde F. Coombs, 2010].

$$Cu + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O \qquad (3.7)$$

4. MATERYAL ve METOT

4.1.Deneysel Materyaller

Yüksek konsantrasyonda asidik ve ağır metal (bakır) içeren ham atık banyo çözeltisi BDK endüstrisinden temin edilmiştir. Atık banyo çözeltisinin karakterizasyonu yapıldıktan sonra, evaporasyon, distilasyon ve kristalizasyon prosesleri uygulanarak bakır banyosu rejenerasyonu gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan Numune ve Maddeler

- Cu^{+2}, Cu^{+},HCl içeren ham atık banyo çözeltisi
- H_2SO_4
- H_2O_2
- $Ce(SO_4)_2$ x $2H_2SO_4$
- EDTA
- NaOH
- NH_4OH
- NH_4Cl
- $AgNO_3$

Kullanılan Cihazlar

- HACH pH metre
- ICP Cihazı
- FTIR Cihazı
- Etüv
- Hassas Terazi
- Spektrofotometre
- Barnstead Elektrotermal ısıtıcı
- EDS-EDAX
- ORP Ölçüm Cihazı
- Distilasyon düzeneği

- Soğutma Cihazı

4.2. Atık Banyo Çözeltisi Karakterizasyonu

4.2.1. Atık Banyo Çözeltisinin Bakır Konsantrasyonunun Belirlenmesi

2340 C. EDTA Titrimetrik Metodu kullanılarak BDK endüstrisi numunesi içerisindeki toplam bakır konsantrasyonu belirlenmiştir[Baird et al., 2017]. Hacmi belli olan numune alınmıştır. Sırasıyla NH_4Cl, NH_4OH eklenmiş ve karıştırılırmıştır. Müreksit indikatörü ilavesinden sonra 0,02 N EDTA ile titrasyon yapılmıştır. Bakır konsantrasyonu eşitliği 4.1 ve 4.2 kullanılarak belirlenmiştir.

$$B\ (g) = \frac{A \times MW(Cu)}{1000} \tag{4.1}$$

$$Cu(g/L) = \frac{B}{L\ numune} \tag{4.2}$$

Burada;

A (mmol)= EDTA Sarfiyatı ✕ EDTA Normalitesi.

Seryum(IV) sülfat yöntemi ile yöntemi ile BDK endüstrisi numunesi içerisindeki Cu^+ konsantrasyonu belirlenmiştir. Hacmi belli olan numune alınmıştır. 0,2 N $FeCl_3$ ilave edilmiş ve karıştırılmıştır. Ferroin indikatörü ilavesinden sonra 0,05 N $Ce(SO_4)_2$ x $2H_2SO_4$ ile titrasyon yapılmıştır. Bakır konsantrasyonu, eşitlik 4.3 kullanılarak belirlenmiştir.

$$Cu(g/L) = \frac{0{,}039 \times A \times B}{1000} \tag{4.3}$$

Burada ;

A= $Ce(SO_4)_2$ ✕ $2H_2SO_4$ Sarfiyatı(mL),

B= Molekül Ağırlığı (Cu) / mL numune.

BDK endüstrisinden alınan numunelerin 3125 B. Endüktif Eşleşmiş Optik Emisyon Spektrometresi(ICP-OES) cihazıyla toplam bakır konsantrasyonu enstrümantal olarak tespit edilmiştir[Baird et al., 2017].

4.2.2. Atık Banyo Çözeltisinin HCl Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Standart metot olan 2310 B. Titrasyon Metodu baz alınarak HCl konsantrasyonu belirlenmiştir[Baird et al., 2017]. Hacmi bilinen numuneye indikatör olarak fenol ftalein ilave edilmiş ve 6 N NaOH ile pH yaklaşık 7'ye kadar titre edilmiştir. Atık banyo çözeltisindeki HCl konsantrasyonu, eşitlik 4.4 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{HCl (g/L)} = \frac{A \times B \times C}{mL\ numune} \tag{4.4}$$

Burada;

A= NaOH Sarfiyatı(mL),

B=NaOH Normalitesi,

C= HCl Molekül Ağırlığı (g/mol).

4.2.3. Atık Banyo Çözeltisinin Klor Konsantrasyonunun Belirlenmesi

4500-Cl^- B. Argentometrik Metodu ile klor konsantrasyonu belirlenmiştir[Baird et al., 2017]. İlk olarak iletkenlik ölçülmüştür ve iletkenlik mS/cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Daha sonra hacmi bilinen numune ile su (25 mL), $AgNO_3$ (6 N) ile titre edilmiştir. Atık banyo çözeltisinin klor konsantrasyonu, eşitlik 4.5 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{Cl (g/L)} = \frac{A \times N \times 35450}{mL\ numune} \tag{4.5}$$

Burada;

A= $AgNO_3$ Sarfiyatı(mL),

N= $AgNO_3$ Normalitesi.

4.2.4. Atık Banyo Çözeltisinin Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyelinin Belirlenmesi

İdeal bakır aşındırma işleminde, $CuCl_2$'nin oksidasyon redoks potansiyeli (ORP) sürekli olarak izlenmiştir. ORP, bakır(II) iyonlarının bakır(I) iyonlarıyla ilişkisini gösterir. Asitin bağıl iletkenliği olarak ölçülür ve milivolt cinsinden ifade edilir. ORP'nin azalması, bakırın düşük aşındırma oranına neden olur[Cakir, 2006]. ORP cihazı ile atık banyo çözeltisinin yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri ölçülmüştür.

Hidrojen peroksit, oksijenin suya indirgenmesinde bir ara maddedir ve Cu ile reaksiyonlarında bir oksidant veya indirgeyici olarak işlev görebilir. Cu^+ oksidasyonu için genelleştirilmiş bir mekanizma eşitlik 4.6.'da verilmiştir[Moffett et al, 1987]:

$$Cu^+ + H_2O_2 \rightarrow Cu^{+2} + OH + OH^- \qquad (4.6.)$$

4.2.5. Atık Banyo Çözeltisinin pH'ının Belirlenmesi

Kalibrasyonu yapılmış HACH pH metre probu kullanılarak bakır içerikli atık banyo çözeltisi numunelerinin pH değerleri belirlenmiştir.

Atık banyo çözeltisi karakterizasyonu yukarıda belirtilen analizler ile yapılmıştır ve değerler Tablo 4.1'de gösterildiği gibidir.

Tablo 4.1: Atık banyo çözeltisi karakterizasyonu.

Atık Banyo Çözeltisi Karakterizasyonu	
pH	<2
HCl (g/L)	210
Cl (g/L)	270
ORP (mV)	550
Cu (g/L)	97

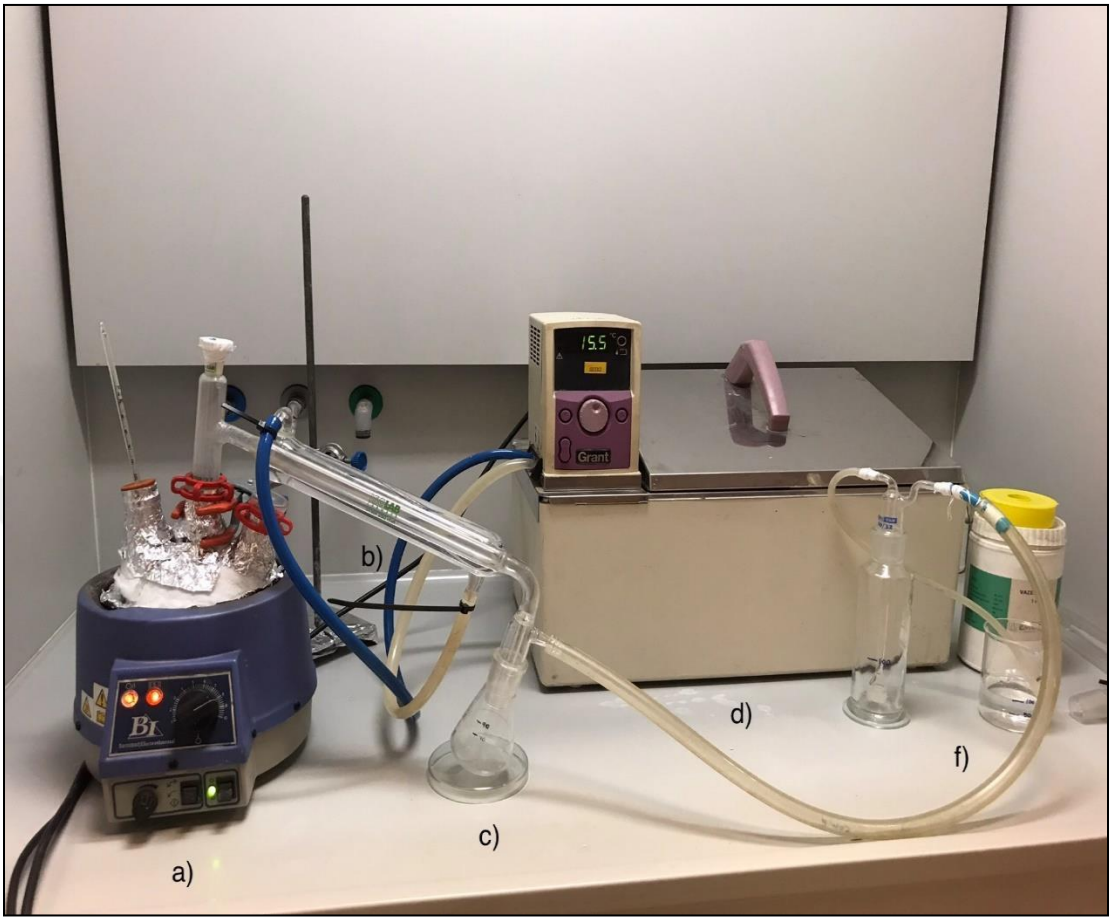
4.3. Metot

4.3.1. Kristalizasyon ve Evaporasyon Sistemi

BDK endüstrisinden temin edilen Cu^{+2} , Cu^{+} ve HCl içerikli atık aşındırma banyosundan HCl'i toplamak için evaporasyon, distilasyon ve $CuSO_4$ elde etmek için kristalizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın ilk aşamasında,100 mL bakır klorür çözeltisine (bakır klorürden; 9,7 g/L bakır ve 21 g/L HCl) ORP cihazı ve bakır analizleriyle ölçülen Cu^{+} miktarına göre H_2O_2 ilave edilmiştir ve karıştırılmıştır. Daha sonra 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 ve 1/5 oranlarında H_2SO_4 numuneye eklenmiştir. Bu işlem, sıcaklığın birden yükselmesini önlemek amacıyla yavaşça gerçekleştirilmiştir. Deney düzeneği Şekil 4.1'de gösterildiği gibi kurulmuştur. Çalışmalarda jojenin etrafı cam elyaf ile ısı kaybının önlenmesi için sarılmıştır. Sıcaklık kontrolü, düşük pH'ın aşındırmaya sebep olması nedeniyle cam termometreyle yapılmıştır. Buhar kaybının önlemek için kapaklar teflon bant ile dikkatlice sarılmıştır. Çalışma sıcaklığı, 120-145°C arasında gerçekleşmesi için ayarlanmıştır. HCl distilasyonu sırasında yoğuşmayı hızlandırmak amacıyla soğutma suyu tedariği için buzlu su banyosu kullanılmıştır. Su banyosu sıcaklığı, 1-5°C arasında ayarlanmıştır. Distilat toplandıktan sonra kondensat kaba filtreden süzülmüştür. Kristalizasyon ve distilasyon, yaklaşık 80 dakikada farklı distilat hacimleri toplanmasıyla gerçekleştirilmiştir. Elde edilen HCl distilatı içeriğini belirlemek için HCl, klor analizi gerçekleştirildi ve analizler doğrultusunda optimum koşullar belirlenmiştir.

Bakır sülfat tuzunun içeriğinin belirlenmesi için nem, sülfat, bakır, EDS-SEM, FTIR analizi gerçekleştirilmiştir. Bakır sülfat tuzu için analizler, etanol ile yıkanan ve yıkama işlemi gerçekleştirilmeyen numunelerde yapılmış ve değerlendirilmiştir. Ticari ürünlerle kıyaslama yapılmıştır.



Şekil 4.1: Deney Düzeneği a) Kristalizasyon, b)Soğutma düzeneği, c) Distilat, d) Soğutma cihazı , f) Yıkama şişesi bağlantısı.

4.3.2. Kristalizasyon ve Evaporasyon Sistemi için Çalışma Koşulları

4.3.2.1. H_2O_2 Miktarının Belirlenmesi

BDK endüstrisine ait bakır klorürlü aşındırma banyosu içerdiği bakır(II) iyonları, bakır(I) iyonlarına dönüştüğünden belirli bir süre sonra kullanılamaz hale gelmektedir. Bu sebeple bakır(I) iyonlarını yükseltgemek için peroksit ilave edilmektedir.

Çalışmanın ilk aşamasında BDK endüstrisinden temin edilen Cu^{+2} , Cu^{+} ve HCl içerikli atık banyo çözeltisine eklenecek H_2O_2 miktarı belirlenmiştir. Atık aşındırma çözeltisinde ORP kontrolü ile farklı miktarlarda H_2O_2 ilavesi gerçekleştirilmiştir. H_2O_2 ilavesinin temel amacı atık çözelti içerisindeki olası Cu^{+} iyonlarını Cu^{+2}'ye

yükseltgemesini sağlamaktır. Hidrojen peroksit, metalik bakırla reaksiyona giren ve onu çözen bir oksitleyici ajandır. Elde edilen HCl ve $CuSO_4$'ün karakterizasyonuna göre optimum H_2O_2 miktarı belirlenmiştir.

H_2O_2 miktarının belirlenmesinde kullanılan tepkime eşitlik 4.6'daki gibidir.

$$Cu_2Cl_2 + H_2O_2 + 2HCl \rightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O \quad (4.6)$$

4.3.2.2. H_2SO_4 Miktarının Etkisi

Peroksit ilavesinden sonra, içeriğindeki bakır(II) miktarına bağlı olarak $CuCl_2$:H_2SO_4 oranı 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 ve 1:5 olacak şekilde derişik H_2SO_4 ilavesi gerçekleştirilmiştir. H_2SO_4, bakırı çözünür hale getirir ve çözelti içinde bakır sülfatı tutmaktadır. H_2SO_4 ilavesinin miktarı elde edilen $CuSO_4$'ün tek sulu veya beş sulu gibi hidrasyon derecesini ya da içeriğinde fazla $CuCl_2$ içerip içermediği gibi özelliklerle tespit edilmiştir. Bu aşamada aynı oranda H_2O_2 ilavesi gerçekleştirilmiştir. Optimize H_2SO_4 ilavesi elde edilen HCl ve $CuSO_4$'ün karakterizasyonuna göre belirlenmiştir.

$CuCl_2$ ve H_2SO_4 reaksiyonu sonucu oluşan $CuSO_4$ tepkimesi eşitlik 4.7'deki gibidir.

$$CuCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + 2HCl \quad (4.7)$$

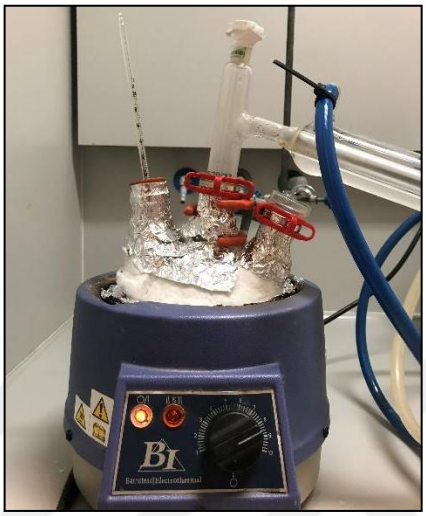
4.3.2.3. Distilat Hacminin Belirlenmesi

Distilasyon deneylerinde optimum distilat hacmini belirlemek için farklı miktarlarda distilat hacimleri toplanmıştır. Elde edilen HCl ve $CuSO_4$'ün karakterizasyonuna göre optimum distilat hacmi belirlenmiştir.

4.3.2.4. Optimum Sıcaklığın Belirlenmesi

BDK endüstrisinden temin edilen atık aşındırma çözeltisinin distilasyonu farklı sıcaklıklarda Şekil 4.2 'de gösterilen elektro termal ısıtıcı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Distilatta yeterli düzeyde HCl konsantrasyonunun ve $CuCl_2$'nin $CuSO_4$'e dönüşümü için yeterli kinetik koşullarının sağlanması ve enerji sarfiyatının minimize edilmesi için

gereken sıcaklık belirlenmiştir. Elde edilen $CuSO_4$ ve HCl' in karakterizasyonuna göre optimum sıcaklık belirlenmiştir.



Şekil 4.2: Sıcaklık için kullanılan elektro termal ısıtıcı.

4.3.3. HCl Distilatı Karakterizasyonu

Standart metot olan 2310 B. Titrasyon Metodu baz alınarak distilat yoğunluğu, optimum distilat hacmi ve sıcaklığın belirlenmesi amacıyla HCl konsantrasyonu analiz edilmiştir[Baird et al., 2017]. Hacmi bilinen numuneye indikatör olarak fenol ftalein ilave edilmiş ve 6 N NaOH ile pH yaklaşık 7'ye kadar titre edilmiştir. HCl konsantrasyonu, eşitlik 4.8 kullanılarak belirlenmiştir.

$$\text{HCl (g/L)} = \frac{A \times B \times C}{mL\ numune} \tag{4.8}$$

Burada;

A= NaOH Sarfiyatı(mL),

B=NaOH Normalitesi,

C= HCl Molekül Ağırlığı (g/mol).

4.3.4. Bakır Sülfat Kristali Karakterizasyonu

4.3.4.1. $CuSO_4$ Kristali Nem Tayini

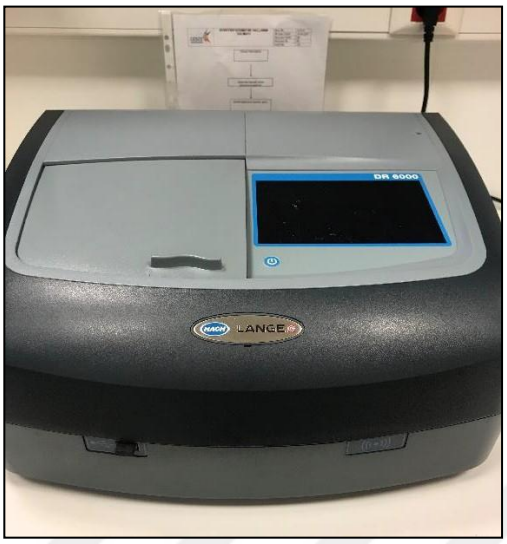
Bakır sülfat içerisindeki nemi belirlemek için etüv fırını metodu kullanılmıştır. Bu metot, numunenin tanımlanmış bir süre boyunca sabit sıcaklıkta kurutulduğu bir termogravimetrik metottur (kurutma kaybı). Nem içeriği, numuneyi kurutmadan önce ve sonra tartarak aradaki fark tespit edilerek belirlenmiştir.

4.3.4.2. $CuSO_4$ Kristalinde Klor Analizi

4500-Cl^- B. Argentometrik Metodu kullanılarak elde edilen bakır sülfat kristali içeriğindeki klor konsantrasyonu belirlenmiştir[Baird et al., 2017].

4.3.4.3. $CuSO_4$ Kristalinde Sülfat Analizi

Elde edilen bakır sülfatın, sülfat içeriğini belirlemek amacıyla sülfat analizi 4500-SO_4^{-2} E. Türbidimetrik Standart Metod'una göre yapılmıştır[Baird et al., 2017]. İlk önce numune (100 mL) hazırlanıp 250 mL erlene koyulmuştur. Üzerine 20 mL Buffer A çözeltisi eklenmiş ve karıştırılmıştır. Karışırken çözeltiye $BaCl_2$ kristali eklenmiş, 5 dk. boyunca karıştırılmıştır. Spektrofotometrede sülfat metodu (420 nm) seçilmiştir. Hazırlanan numuneler Şekil 4.3'de gösterilen spektrofotometre ile ölçülmüştür.



Şekil 4.3: Sülfat analizinde kullanılan spektrofotometre.

4.3.4.4. $CuSO_4$ Kristalinde Bakır Analizi

Elde edilen $CuSO_4$ kristalinde bakır analizi, içerdiği bakır konsantrasyonunu ölçmek için enstrümantal analiz ile ICP-OES cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Aynı zamanda numunenin sülfür analizi de gerçekleştirilmiş olup bakır ve sülfür değerlerinden yola çıkarak teorik formülasyon bulunmuştur.

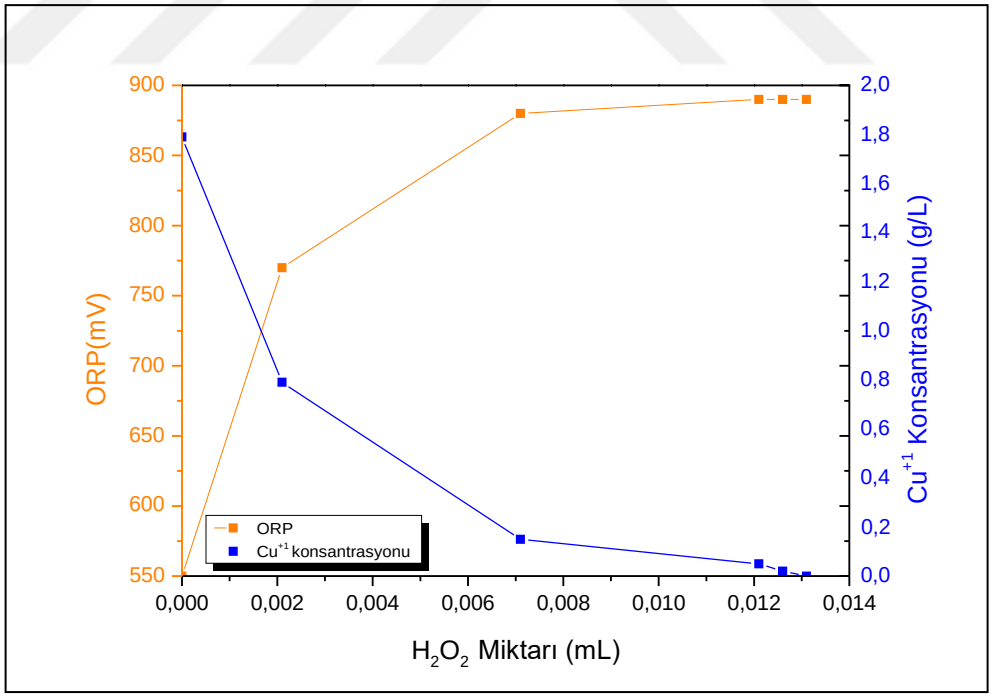
4.3.4.5. Diğer Analizler

Elde edilen bakır sülfat tuzlarına, FTIR, EDAX-SEM analizleri de gerçekleştirilmiştir.

5. BULGULAR ve TARTIŞMA

5.1. H_2O_2 Miktarı ve Yükseltgenme-İndirgenme Potansiyelinin Belirlenmesi

Bakır aşındırılırken, bakır aşındırma banyosu içerisindeki bakır iyonları Cu^{+2}'den Cu^{+} 'ye indirgenir. Bu ORP' nin azalmasına neden olur ve ORP' nin azalması, bakırın aşındırma oranına neden olur[Cakir, 2006]. Geri kazanılması hedeflenen bakırın, peroksit ilavesiyle Cu^{+} değerlikli bakırların tamamının Cu^{+2} değerlikli bakır iyonuna dönüştürüldüğünü göstermek amacıyla ORP cihazı kullanılarak yükseltgenme-indirgenme potansiyelleri belirlenmiştir. Şekil 5.1'de görüldüğü gibi peroksit miktarı 890 mV değerine geldikten sonra ORP değerinin değişmediği, Cu^{+} iyonlarının Cu^{+2} iyonlarına yükseltgendiği görülmüştür. ORP verileri sonucunda optimum H_2O_2 miktarı 1 L atık aşındırma banyosuna 1,21 mL olarak belirlenmiştir.

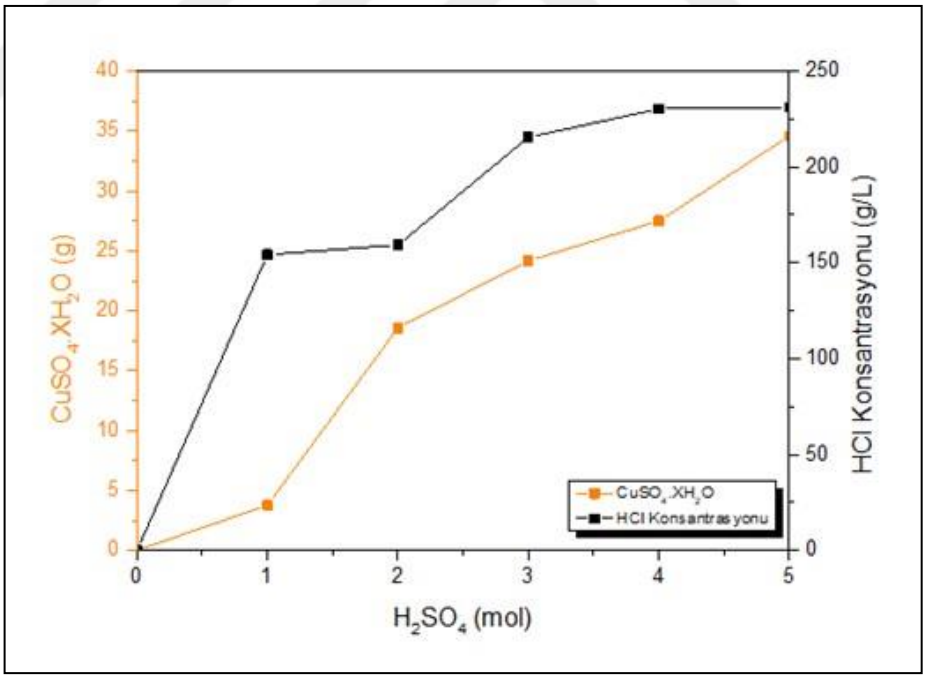


Şekil 5.1: H_2O_2 ilavesi ile yükseltgenme-indirgenme potansiyelinin belirlenmesi.

5.2. H_2SO_4 Miktarının HCl Konsantrasyonu ve $CuSO_4$ Oluşumuna Etkisi

Atık bakır aşındırma banyosundaki kalan CuCl bileşiğindeki Cu^+ iyonları peroksit ilavesiyle Cu^{+2} iyonlarına yükseltgenerek $CuCl_2$ formuna dönüşmektedir. Atık banyo çözeltisindeki bakır iyonlarının tamamının Cu^{+2} iyonlarına yükseltgenmesinden sonra ortama derişik H_2SO_4 ilavesinin gerçekleşmesiyle bakır sülfat tuzu meydana gelmektedir.

Bu tezde ilave edilen derişik H_2SO_4 miktarları üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir. 1, 2, 3, 4 ve 5 mol H_2SO_4 ilave edilmiş, meydana gelen bakır sülfat tuzları kıyaslanmıştır. Bu kıyaslamaların sonucunda $CuSO_4$ oluşumu için eklenen optimum H_2SO_4 miktarının 5 mol olduğu belirlenmiştir ve Şekil 5.2'deki grafikte 100 mL ham atık banyo çözeltisi için, 5 mol H_2SO_4 ilavesine karşılık gelen bakır sülfat tuzunun 34,59 gram ile en yüksek değer olduğu gösterilmiştir.



Şekil 5.2: H_2SO_4 miktarının $CuSO_4$ oluşumuna etkisi ve HCl konsantrasyonuna etkisi.

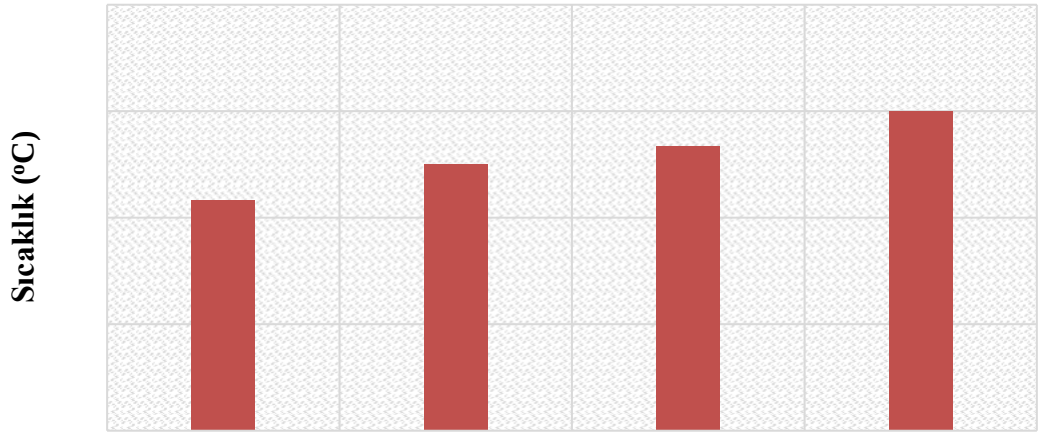
Atık aşındırma banyosu için yapılan karakterizasyon analizleri sonucunda ham numunedeki klor konsantrasyonu 271 g/L olarak belirlenmiştir. Çalışmada ortama ilave edilen H_2SO_4 miktarlarının HCl konsantrasyonuna etkisi incelenmiştir. HCl

konsantrasyonu için optimum ilave derişik H_2SO_4 miktarı 4 mol olarak belirlenmiştir ve Şekil 5.2' de H_2SO_4 miktarının HCl konsantrasyonuna etkisi gösterilmiştir. Burada H_2SO_4 ilave miktarı ile HCl konsantrasyonunun belirli bir noktaya kadar yani 4 mol H_2SO_4 ilavesine kadar arttığı belirlenmiştir.

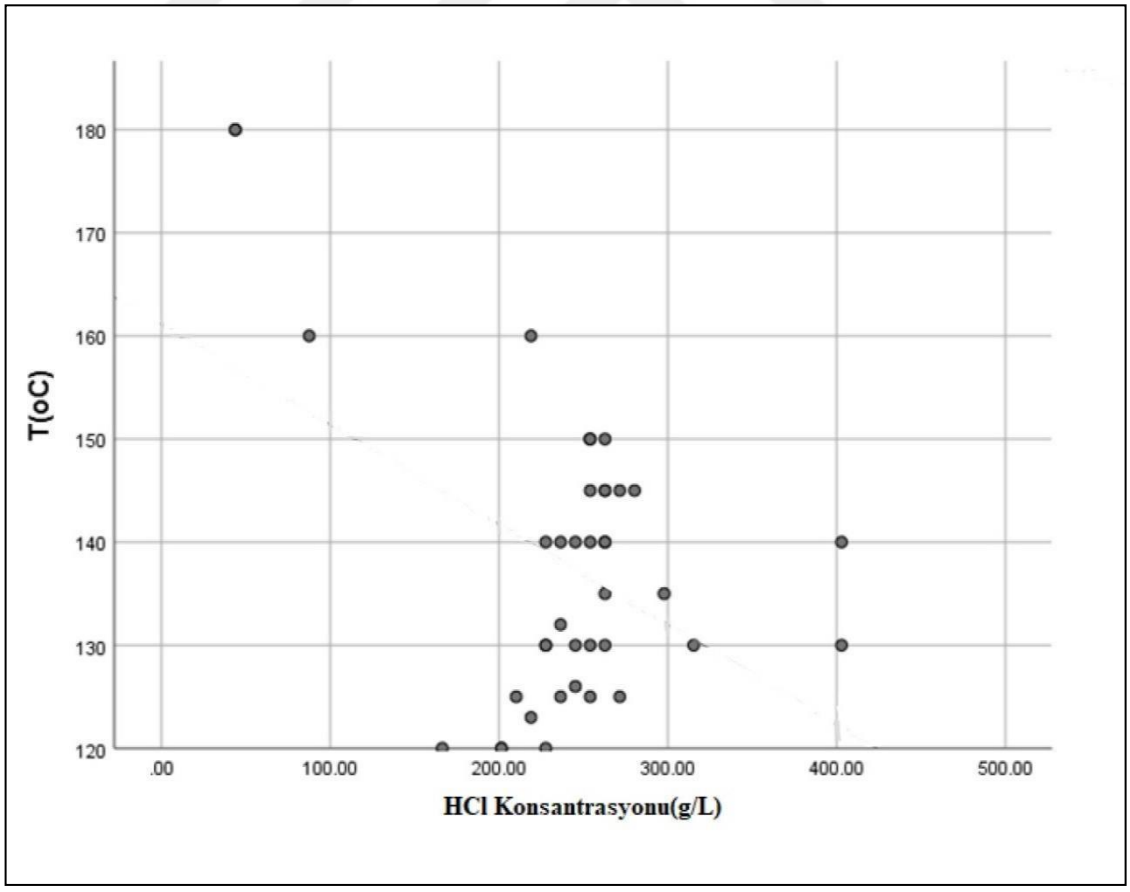
5.3. Distilasyon Sıcaklığının HCl Oluşumuna Etkisi

Çalışmada sıcaklığın HCl oluşumuna etkisi incelenmiştir. Şekil 5.3'teki gibi sıcaklığın kontrolsüz artışıyla HCl konsantrasyonunda azalma gözlemlenmiştir. Sıcaklığın artmasıyla düzenekteki bağlantı noktalarından sızıntıların olduğu belirlenmiştir. Bütün çalışmaların değerlendirilmesi sonucunda tez çalışmasında belirlenen optimum sıcaklığın, 130-140^oC arasında olduğu Şekil 5.4'teki grafik doğrultusunda belirlenmiştir. Şekle göre sıcaklığın çok arttığı noktalarda HCl konsantrasyonun düşük olduğu gözlemlenmiştir. Belirlenen optimum sıcaklıkta ise en yüksek konsantrasyonlar gözlemlenmiştir. Çalışmada sıcaklık, en düşük 120^oC iken en yüksek 180^oC olarak kaydedilmiştir.

Sıcaklık, HCl konsantrasyonu için önemli olduğu gibi çalışmada kullanılan materyaller için de önemli bir parametredir. Yüksek sıcaklıklarda distilasyon kontrolünün zorlaştığı görülmüştür. Sıcaklığın birden yükselmesiyle iç basınç artmaktadır buna bağlı olarak HCl miktarında kayıpların yaşanması olasıdır. H_2SO_4 miktarına bağlı olarak sıcaklığın arttığı da ayrıca gözlemlenmiştir.



Şekil 5.3: Sıcaklığa bağlı HCl konsantrasyonu.



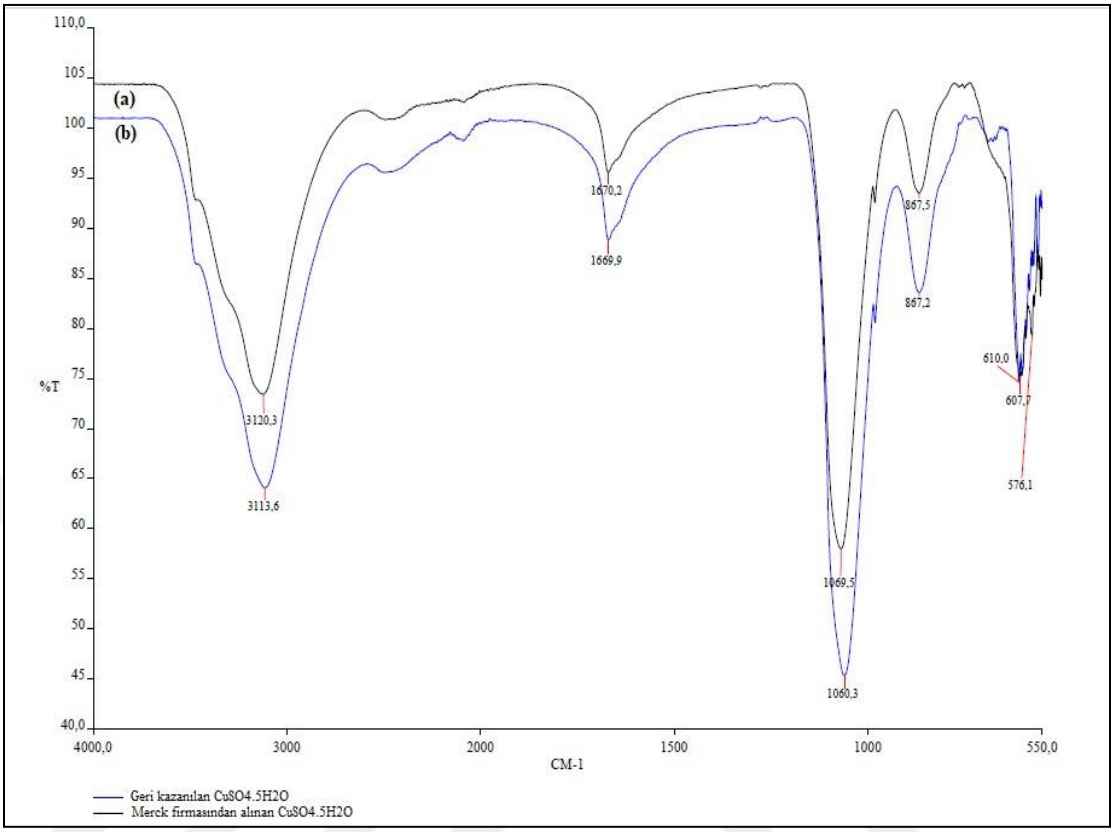
Şekil 5.4: Sıcaklık-HCl konsantrasyonu.

Çalışmada %70, %80 ve %90 distilat hacimleriyle çalışılmıştır. Ham numunedeki klor analizi doğrultusunda distilat verimi belirlenmiştir. %70 toplanan distilat hacimlerinde klor konsantrasyonunun yeterli olmadığı belirlenmiştir. Ham numune içerisindeki klor miktarına kıyasla verimsiz olduğu bulunmuştur. %80 toplanan distilat hacmi ise %70 distilat hacminde olduğu gibi yeteri kadar HCl toplanamadığı gözlemlenmiştir. %90 distilat hacmi içeriğindeki HCl miktarı değerlendirildiğinde optimum hacim olduğu belirlenmiştir.

5.4. $CuSO_4$ Kristalinin Karakterizasyonu

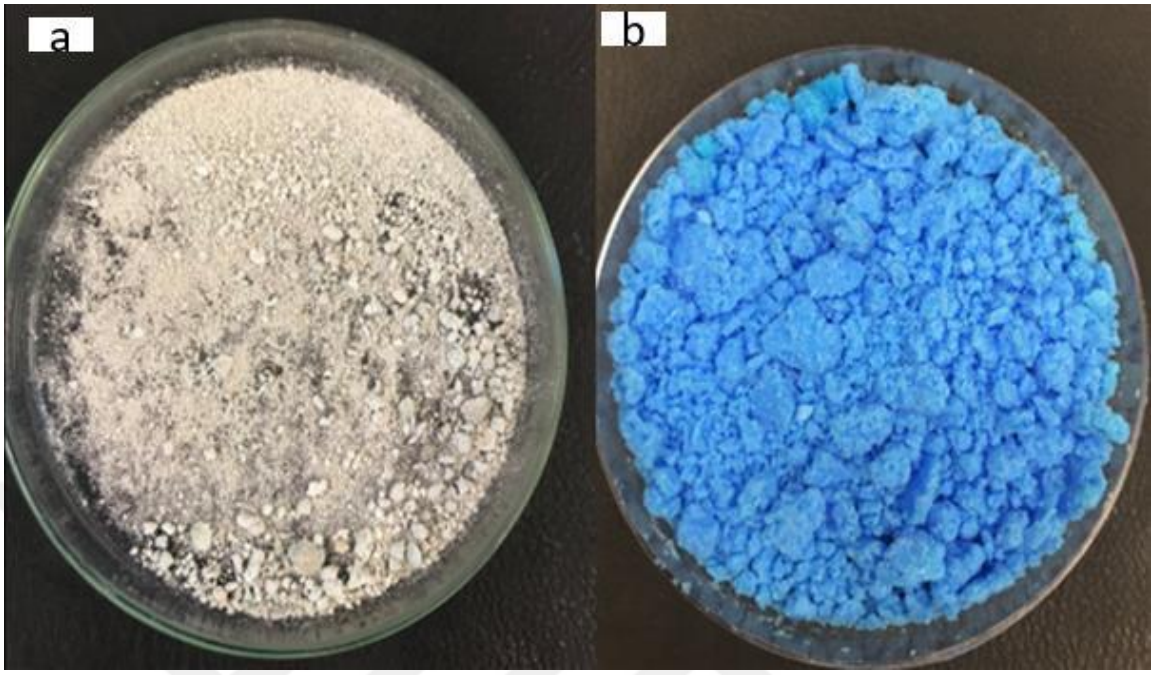
Optimum koşullarda geri kazanılan bakır sülfat kristali etanol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elde edilen numune ile Merck firmasından temin edilen teknik $CuSO_4.5H_2O$ numunesiyle FTIR analizinde kıyaslanmıştır.

FTIR analizine göre, $CuSO_4.5H_2O$ spektrumunda; H_2O'nun oldukça büyük ve yoğun O-H titreşim bandı 3600-3200 cm^{-1} arasındadır, 1660- 1060 cm^{-1}'de ortaya çıkması beklenen Cu iyonları IR bantları 1669,9 ve 1060,5 cm^{-1} bant değerlerinde ve 800-900 cm^{-1}'de (simetrik germe titreşim bandı) ortaya çıkması beklenen sülfat iyonunun IR bantları 867 cm^{-1} bant değerlerinde karakteristik piklere sahiptir[Derun et al., 2014],[T.Güler et al., 2010],[Roonasi et al, 2009]. Elde edilen numune ile Merck firmasından temin edilen teknik $CuSO_4.5H_2O$ numunesiyle FTIR analizinde kıyaslandığında Şekil 5.5'de piklerin örtüştüğü görülmüştür.



Şekil 5.5: FTIR analizi; a)Merck firmasından alınan $CuSO_4.5H_2O$, b) Geri kazanılan $CuSO_4.5H_2O$.

Optimum koşullarda geri kazanılan bakır(II) sülfat kristali etanol ile yıkandıktan sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Kurutulduktan sonra renginin mavi renkte olduğu gözlemlenmiştir. Üç veya daha fazla su molekülünün bağlı olduğu bakır mavidir. Susuz bakır iyonu ise mavi değildir, renksizdir[Bancroft et al., 1933]. Bu bilgiler doğrultusunda elde edilen bakır sülfat kristalinin formülasyonunu saptamak için nem tayini gerçekleştirilmiştir. Numune 120°C'de susuzlaştırılmıştır. Susuzlaştırma işleminden sonra nem miktarı ölçülmüştür ve renk tayini yapılmıştır. Nem miktarı ve renk tayini ile beş sulu ve mavi renkte bakır sülfat tuzu elde edildiği belirlenmiştir. Susuzlaştırma işlemi öncesi $CuSO_4.5H_2O$ ve sonrasında $CuSO_4$ formu Şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6: a) Bakır(II) sülfat, b) Bakır(II) sülfat pentahidrat.

Büyük ölçüde derişik sülfürik asit ve bakır(II) sülfat içeren nihai karışım, çökelmiş bakır sülfatı sülfürik asitten ayırmak için bir ayırma ünitesine beslenir. Ayırma, filtreleme ve santrifüjleme gibi teknikler aracılığıyla gerçekleştirilebilir. İşlem ayrıca çökelmiş bakır sülfatın saflığını artırmak için yıkanmasını içermektedir [Richardson et al., 2007]. Tablo 5.1'de bakır(II) sülfat ve bakır(II) sülfat pentahidratın özellikleri belirtilmiştir[Lide, 2019]. Tablodaki özellikler baz alınarak, çalışmada bakır sülfat üzerinde fazladan kalan sülfürik asiti ve kloru gidermek ve bakır sülfatın saflığını arttırmak için etanol ile yıkanmıştır. Bakır sülfat, iyonik türlerde tamamen ayrıştığı suda çok çözünür. Bakır sülfat pentahidrat ayrıca metanolde çözünür [RMS France, 2013].

Tablo 5.1: Bakır(II) sülfat ve bakır(II) sülfat pentahidrat özellikleri.

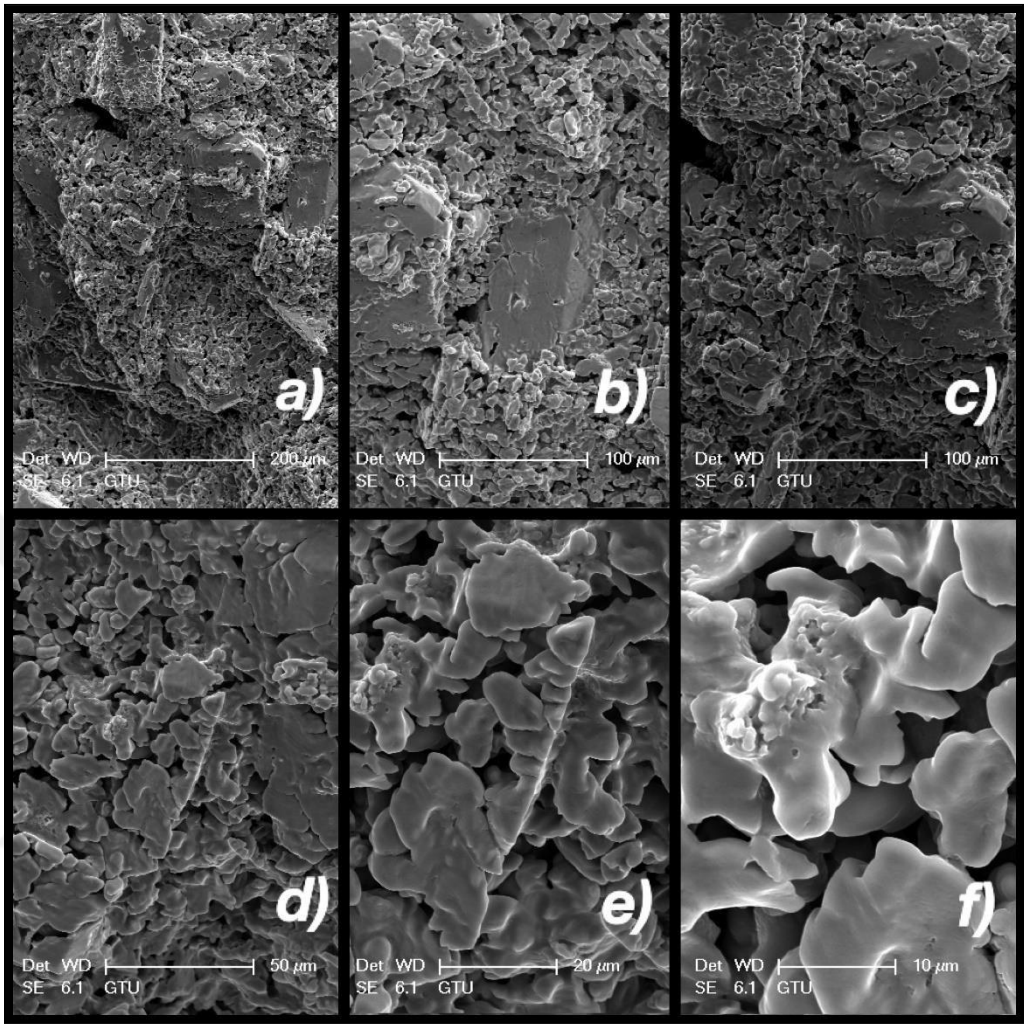
Bileşik Adı	Formülü	Mol Kütlesi(g/mol)	Fiziksel Formul	Yoğunluğu (g/cm^3)	Nitel Çözünürlük
Bakır(II) Sülfat	$CuSO_4$	159,10	Beyaz amorf tozu	3,6	Etanolde çözünmez, suda çözünür.
Bakır(II) Sülfat Pentahidrat	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249,686	Mavi triklinik kristal	2,286	Metanol ve suda çözünür; etanolde çözünmez.

Optimum koşullarda geri kazanılan bakır(II) sülfat numunesine, sülfat analizi yapılmıştır. 1 g bakır(II) sülfat numunesi için yaklaşık 0,4 g sülfat içeriği bulunmuştur. Aynı numuneye enstrümantal analiz yöntemi ile ICP-OES cihazı kullanılarak bakır ve sülfür analizi gerçekleştirilmiştir. Analiz sonuçları doğrultusunda kütlece yüzdelikler tablo 5.2.' de verilmiştir.

Tablo 5.2: Bakır ve sülfür analizi sonucu kütlece yüzdelikler.

	Kütlece (w%)
Cu	25,32
SO_4	38,53
H_2O	36,15

Optimum koşullarda geri kazanılan bakır(II) sülfat numunesine, SEM ve EDS analizleri yapılmıştır. Şekil 5.8'de bakır kaynağı olarak $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ elde edilen ürününün farklı boyutlarda SEM görüntüleri gösterilmektedir, elde edilen tüm parçacıklar rastgele düzensiz şekilli parçacıklar olarak görünmektedir [Tanveer et al., 2014].



Şekil 5.7: Bakır(II)sülfat pentahidrat SEM görüntüleri; a)200 µm, b) ve c) 100 µm, d)50µm, e)20 µm, f)10 µm.

Tablo 5.3'de bakır(II) sülfat kristalinin elemental atomik yüzdeleri EDS analizi sonucuna göre belirtilmiştir.

Tablo 5.3. Bakır(II) sülfat kristalinin elemental atomik yüzdeleri.

Element	Atomik (%)
O	53,23
S	23,17
Cu	23,6

Optimum koşullarda geri kazanılan bakır(II) sülfat numunesine yapılan nem, sülfat, bakır, EDS ve FTIR analizler ve hesaplamalar sonucunda bakır(II)sülfat pentahidrat ($CuSO_4.5H_2O$) yapısında olduğu belirlenmiştir.

6. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bakır aşındırma, çeşitli endüstriler için geleneksel olmayan önemli bir aşındırma sürecidir. Bu işlem, BDK üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. BDK sanayisine ait aşındırma banyolarından kaynaklanan ağır metal ve HCl içerikli aşındırma banyosu suyunun rejenerasyonu ve bakır sülfat kristali olarak geri kazanım çalışması kapsamında distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon yöntemleri kullanılmıştır.

Distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon prosesleri kullanılarak BDK sanayisine ait bakır aşındırma banyosunun rejenerasyonu ve bakır metalinin ticari bakır sülfat olarak uzaklaştırılması üzerine etkili olabileceğini düşündüğümüz; H_2O_2 miktarının belirlenmesi, H_2SO_4 miktarının etkisi, distilat hacmi ve sıcaklığın HCl oluşumuna etkisi çalışmalarıyla seri deneyler yapılmış ve aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- Distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon işleminde, atık bakır aşındırma banyolarındaki Cu^{+} iyonlarına bağlı olarak H_2O_2 miktarının belirlenmesinin araştırılması kapsamında yapılan deneylerde, Cu^{+} iyonlarının H_2O_2 ilavesiyle azaldığı ve Cu^{+2} iyonlarına yükseltgendiği görülmüştür. Dolayısıyla H_2O_2 ilavesiyle ortamdaki Cu^{+2} iyonlarının arttığı ORP kontrolü ile görülmüştür. Çalışmalar sonucunda 1 L atık bakır aşındırma banyosu için 1,21 mL/L H_2O_2 ilave edilmesi gerektiği bulunmuştur. Peroksit ilave ederken dikkat edilmesi gereken durumun ilave edilirken köpürmesini engellemek olduğu görülmüştür. Bunun için peroksitin ORP kontrolünde yavaşça ilave edilmesi gerektiği görülmüştür. ORP kontrolünün, reaksiyonun yavaş gerçekleşmesi nedeniyle uzun süreli yapıldığı belirlenmiştir.
- Distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon işleminde, atık bakır aşındırma banyolarındaki bakır iyonlarının tamamının Cu^{+2} iyonlarına yükseltgenmesinden sonra ortama derişik H_2SO_4 ilavesinin gerçekleşmesiyle bakır sülfat kristali meydana gelmektedir. Bu tezde ilave edilen derişik H_2SO_4 miktarları üzerinde çalışmalar gerçekleştirilmiştir ve çeşitli oranlarda H_2SO_4 ilave edilmiştir. $CuSO_4$ oluşumu için eklenen optimum sülfürik asit oranı, $CuCl_2$ miktarına göre 1:5 oranında olduğu bulunmuştur. En yüksek verim bu oranda kaydedilmiştir. %90 verim ile atık bakır aşındırma banyosundaki bakır içeriği bakır sülfat pentahidrat

olarak geri kazanıldığı analizler sonucunda doğrulanmıştır.

- Distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon işleminde, %70, %80 ve %90 distilat hacimleriyle çalışılmıştır. Ham numunedeki klor analizi doğrultusunda distilat verimi belirlenmiştir. %90 distilat hacmi, içeriğindeki HCl miktarı değerlendirildiğinde optimum hacim olduğu bulunmuştur.
- Distilasyon, evaporasyon ve kristalizasyon işleminde, sıcaklığın HCl oluşumuna etkisi incelenmiştir. Bütün çalışmaların değerlendirilmesi sonucunda tez çalışmasında sıcaklığın, 130-140°C arasında optimum olduğu bulunmuştur. Optimum koşullarda HCl geri kazanım verimi %85 olduğu bulunmuştur.

Bu tezde BDK üretim proseslerinden açığa çıkan atık aşındırma çözeltilerinden HCl'nin aşındırma prosesinde tekrar kullanılabilecek mukavemet ve saflıkta geri kazanılmıştır. Bakır ise pazarlanabilir bir ürün olan bakır sülfat pentahidrat ($CuSO_4.5H_2O$) şeklinde geri kazanılmıştır. Bu sayede ekolojik bir tehdit olan kimyasal atıkların proseste tekrar kullanılması ve aynı zamanda ciddi bir bakır kaynak israfını önleyerek temiz ve etkili rejenerasyon prosesiyle çevresel tehlikeyi azaltarak kaynak dönüşümüne katkı sağlanacağı belirlenmiştir. Bu aynı zamanda operasyonel maliyetleri de düşüreceği düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

Baird R., Eaton A. D., Rice E. W., Bridgewater L., (1897), "Standart Methods For The Examination of Water and Waste Water", 20th Edition, American Journal of Public Health and the Nations Health.

Bancroft W. D., Rogers H. W., (1933), "The colors of the copper salts", Journal of Physical Chemistry, 37(8), 1061–1073.

Barceloux D. G., (1999), "Copper", Journal of Toxicology - Clinical Toxicology, 37(2), 217–230.

Basaran G., Kavak D., Dizge N., Asci Y., Solener M., Ozbey B., (2016), "Comparative study of the removal of nickel(II) and chromium(VI) heavy metals from metal plating wastewater by two nanofiltration membranes", Desalination and Water Treatment, 57(46), 21870–21880.

Bloodworth A., (2014), "Track Flows To Manage Technology-Metal Supply", Nature, 505(7481), 19–20.

Cakir O., (2006), "Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant", Journal of Materials Processing Technology, 175(1–3), 63–68.

Clyde F. Coombs J., (2008), "Printed Circuits Handbook", 6th Edition, McGraw-Hill.

Derun E. M., Tugrul N., Senberber F. T., Kipcak a S., Piskin S., (2014), "The optimization of copper sulfate and tincalconite molar ratios on the hydrothermal synthesis of copper borates", International Scholarly and Scientific Research & Innovation, 8(10), 1152–1156.

Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., & Timur, S., (2003),"Metallerin çevresel etkileri-I", Metalurji Dergisi, 136, 47-53.

Kern W., Deckert C. A., (1978), "Thin Film Processes", 5th Edition, Academic Press, Inc.

Keskitalo T., Tanskanen J., Kuokkanen T., (2007), "Analysis of key patents of the regeneration of acidic cupric chloride etchant waste and tin stripping waste", Resources, Conservation and Recycling, 49(3), 217–243.

Kordosky G. A., (1992), "Copper solvent extraction: the state of the art", Jom, 44(5), 40–45.

LaDou J., (2006), "Printed circuit board industry", International Journal of Hygiene and Environmental Health, 209(3), 211–219.

Lam C. W., Xiaoying Z., Batarseh P., Green T., Wilhelm K., Schoenung J. M., (2008), "Environmental and health assessment for California printed circuit board manufacturing: providing guidance for pollution prevention opportunities", IEEE International Symposium on Electronics and The Environment, 1-5, San Francisco, CA, USA, 19-22 May, doi: 10.1109/ISEE.2008.4562887.

Lam C. W., Lim S. R., Schoenung J. M., (2011), "Environmental and risk screening for prioritizing pollution prevention opportunities in the U.S. printed wiring board manufacturing industry", Journal of Hazardous Materials, 189(1–2), 315–322.

Lee J. chun, Pandey B. D., (2012), "Bio-processing of solid wastes and secondary resources for metal extraction - a review", Waste Management, 32(1), 3–18.

Leung A. O. W., Duzgoren-Aydin N. S., Cheung K. C., Wong M. H., (2008), "Heavy metals concentrations of surface dust from e-waste recycling and ıts human health ımplications in Southeast China", Environmental Science and Technology, 42(7), 2674–2680.

Lide D. R., (2004), "CRC Handbook of Chemistry and Physics", National Institute of Standards and Technology.

Moffett J. W., Zika R. G., (1987), "Reaction kinetics of hydrogen peroxide with copper and ıron in seawater", Environmental Science and Technology, 21(8), 804–810.

Richardson W., Park R., Examiner P., Vanoy T. C., (2007), "Regeneratıon of Cupric Etchants and Recovery of Copper Sulfate", U.S. Patent 7,175,819.

RMS France, (2013), "Regulation (EU) n°528/2012 Concerning The Making Available on The Market And Use of Biocidal Products: Assessment Report on Copper Sulfate Pentahydrate Product-Type 2 (Disinfectants And Algaecides Not İntended For Direct Application To Humans or Animals)", Technical Report No: 528/2012, RMS, France.

Roonasi P., Holmgren A., (2009), "An ATR-FTIR study of sulphate sorption on magnetite; rate of adsorption, surface speciation, and effect of calcium ions", Journal of Colloid and Interface Science, 333(1), 27–32.

Ruud J., (1987), “Copper Etching Process and Product”,United States Patent 4,695,348.

Seven T., Can B., Darende B. N., Ocak S., (2018), "Hava ve toprakta ağır metal kirliliği", Ulusal Çevre Bilimleri Araştırma Dergisi, 1(2), 91–103.

T.Güler, K.Şahbudak, S. Çetinkaya, Ü. Akdemir, (2010), "FTIR spectroscopy study on the electrochemistry of pyrite-cu interaction in the presence of dithiophosphinate at pH 9.2 FTIR spectroscopy study on the electrochemistry of pyrite-Cu interaction in the presence of dithiophosphinate at pH 9.2", Proceedings of The XIIth International Mineral Processing Symposium, 321-331, Nevşehir, Turkey, 6-8 October.

Tanveer M., Cao C., Ali Z., Aslam I., Idrees F., Khan W. S., But F. K., Tahir M., Mahmood N., (2014), "Template free synthesis of CuS nanosheet-based hierarchical microspheres: an efficient natural light driven photocatalyst", CrystEngComm, 16(24), 5290–5300.

Tunsu C., Petranikova M., Gergorić M., Ekberg C., Retegan T., (2015), "Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: a review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations", Hydrometallurgy, 156239–258.

Xu Y., Li J., Liu L., (2016), "Current status and future perspective of recycling copper by hydrometallurgy from waste printed circuit boards", Procedia Environmental Sciences, 31162–170.