

**T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

ENDÜSTRİYEL ÇAMURLARDAN METAL GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Neşe GÜLTEN

Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı

**ARALIK 2013
SAMSUN**



T.C.
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



ÇEVRE MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ENDÜSTRİYEL ÇAMURLARDAN METAL GERİ KAZANIMI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Neşe GÜLTEN
(10210245)**

Tezin Savuma Tarihi : 19 Aralık 2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Feryal AKBAL

Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Çevre Anabilim Dalında

Neşe GÜLTEN Tarafından Hazırlanan

ENDÜSTRİYEL ÇAMURLARDAN METAL GERİ KAZANIMI

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından .../.../... tarihinde yapılan sınav ile
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

Başkan : Prof. Dr. Feryal AKBAL
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Ayşe KULEYİN
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Feza GEYİKÇİ
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

.../.../2013

Prof. Dr. Recep TAPRAMAZ

Enstitü Müdürü

Desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her koşulda yanımda olan aileme ithaf ediyorum.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans dönemim ve seminer çalışmalarım boyunca yardım ve desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Feryal AKBAL' a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına büyük katkı sağlayan ve destek olan Çevre Mühendisliği Bölümü Araştırma görevlisi Sayın Şeyma ATAY'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını gördüğüm Çevre Mühendisliği Bölümünün tüm öğretim üyeleri, araştırma görevlileri, yüksek lisans ve doktora öğrencilerine teşekkür ederim.

Beni her konuda destekleyen aileme teşekkür ederim.

Aralık 2013

Neşe GÜLTEN

Çevre Mühendisi

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR	xv
ÖZET.....	xvii
ABSTRACT	xix
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER.....	3
2.1 Ağır Metaller ve Çevresel Önemi.....	3
2.2 Ağır Metallerin Etkileri	4
2.3 Doğal Sulardaki Ağır Metaller	9
2.4 Bakırın Kaynakları Etkileri ve Kullanım Alanları	11
2.4.1 Doğada bulunuşu.....	11
2.4.2 Bakırın kullanım alanları	12
2.4.3 Bakırın etkileri	13
2.4.4 Bakır endüstrisi	14
3. AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ	19
3.1 Kimyasal Çöktürme.....	20
3.1.1 Hidroksit çöktürme	21
3.1.2 Sülfür çöktürme	22
3.2 Koagülasyon-Flokülasyon.....	22
3.3 İyon Değiştirme.....	23
3.4 Adsorpsiyon	24
3.5 Membran Filtrasyon	26
3.5.1 Ultrafiltrasyon (UF)	26
3.5.2 Ters osmoz (RO).....	27
3.5.3 Nanofiltrasyon (NF).....	27
3.6 Flotasyon	28
3.7 Elektrokimyasal Arıtım Teknikleri	28
3.7.1 Elektrodializ (ED)	28
3.7.2 Membran elektroliz (ME)	28
3.7.3 Elektrokimyasal çöktürme (EP).....	29
3.7.4 Elektrokimyasal depolama.....	29
3.7.5 Elektrotlar ve özellikleri.....	32
3.7.6 Elektrokimyasal depolamayı etkileyen parametreler	34
3.7.7 Elektrokimyasal depolama sistemi.....	35
4. MATERYAL VE METOD.....	37
4.1 Elektroliz Atığının Özellikleri.....	37

4.2 DeneYlerde Kullanılan Kimyasal Madde, Alet ve Malzemeler.....	38
4.3 Analiz Yöntemleri	38
4.3.1 Kral suyu yöntemi (Aqua regia).....	38
4.3.2 EPA yöntemi	39
4.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometre	39
4.5 Deney Düzenegi	40
5. BULGULAR VE TARTIŞMA	43
5.1 Atığın İçeriğinin Belirlenmesi	43
5.2 Farklı Asitlerle Optimum Özütleme Konsantrasyonun Belirlenmesi	43
5.3 HCl ve H ₂ SO ₄ İçin Optimum Sıvı/Katı Oranının Belirlenmesi	46
5.4 HCl ve H ₂ SO ₄ için Optimum Sıcaklığın ve Optimum Sürenin Belirlenmesi ..	49
5.5 Özütlenen Elektroliz Atığının Elektrodolanmasında Kullanılan Elektrot Çiftlerinin Karşılaştırılması	53
5.6 0,4 M HCl ve 0,4M H ₂ SO ₄ için Elektrodolanma.....	53
5.6.1 0,4M HCl için elektrodolanma	53
5.6.2 0,4M H ₂ SO ₄ için elektrodolanma	55
5.7 Atığın Toplam Metal İçeriğinin Asit Türlerine Göre Özütlenmesinin ve Elektrodolanmasının İncelenmesi	56
5.7.1 0,4M HCl ile elektroliz atığının özütlenmesi ve elektrodolanması	58
5.7.2 0,4M H ₂ SO ₄ ile elektroliz atığının özütlenmesi ve elektrodolanması ...	60
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	63
KAYNAKLAR.....	65
EKLER.....	67
EK A	69
EK B	71
EK C	73
EK D	75
ÖZGEÇMİŞ.....	77

ÇİZELGELER LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler	4
Çizelge 2.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri	6
Çizelge 2.3. Ağır metallerin maksimum atıksu deşarj standartları ve bunların toksisiteleri	9
Çizelge 2.4. Türkiye’de ağır metal iyonlarının atıksu deşarj standartları.....	10
Çizelge 2.5. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri	12
Çizelge 2.6. Bakır kullanım alanları	13
Çizelge 3.1. Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderimi	21
Çizelge 3.2. Koagülasyon-flokülasyon kullanarak ağır metal giderimi	23
Çizelge 3.3. İyon değiştirme kullanılarak ağır metal giderimi	24
Çizelge 3.4. UF, NF veya RO kullanılarak ağır metallerin giderimi	27
Çizelge 3.5. En çok kullanılan elektrot malzemeleri	33
Çizelge 4.1. Elektroliz atığının içeriği	38
Çizelge 4.2. Ağır metallerin AAS için ölçüm şartları.....	40
Çizelge 5.1. Elektroliz atığından farklı sindirim yöntemleri ile tayin edilen Cu^{2+} konsantrasyonu	43
Çizelge 5.2. Asit türü ve konsantrasyonunun Cu^{2+} özütlenmesine etkisi	44
Çizelge 5.3. 3 farklı asit için 90 dk elektrodepolama sonrası ön denemesi	45
Çizelge 5.4. 0,4M HCl asit için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} ‘nin özütlenmesi..	47
Çizelge 5.5. 0,4M H_2SO_4 için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} ‘nin özütlenmesi	48
Çizelge 5.6. 0,4M HCl için Cu^{2+} ‘nin özütlenmesi.....	50
Çizelge 5.7. 0,4M H_2SO_4 için Cu^{2+} ‘nin özütlenmesi.....	52
Çizelge 5.8. 0,4M HCl için elektrodepolama verimi	54
Çizelge 5.9. 0,4M H_2SO_4 için elektrodepolama verimi	55
Çizelge 5.10. Kral suyu (aqua regia) yöntemine göre atığın içerisindeki metaller ve miktarları	57
Çizelge 5.11. EPA yöntemine göre atığın içerisindeki metaller ve miktarları	57
Çizelge 5.12. 0,4M HCl asitli atıktaki metallerin özütlenmeleri	58
Çizelge 5.13. 0,4M HCl için metallerin elektrodepolanması.....	59
Çizelge 5.14. 0,4M H_2SO_4 asitli atıktaki metallerin özütlenmeleri	61
Çizelge 5.15. 0,4M HCl asitli atıktaki metallerin özütlenmeleri	62
Çizelge A.1. Kullanılan kimyasal maddeler ve markaları	69
Çizelge B.1. Kullanılan cihazlar ve markaları	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1. Ağır metal kirliliğinin kaynakları	11
Şekil 2.2. Flotasyon ile bakır üretim şeması	15
Şekil 2.3. Özütleme yöntemi ile bakır üretim şeması	18
Şekil 3.1. Bazı metal hidroksitlerin pH ile değişimleri.....	21
Şekil 3.2. Bazı metal sülfürlerin pH ile değişimleri	22
Şekil 3.3. Elektrodepolama düzeneği.....	35
Şekil 4.1. Elektroliz sonrası atığının sıvıya özütleme resimleri; a) Su banyosunda karıştırma işlemi, b) Özütleme işlemi gerçekleşmiş erlenler	41
Şekil 4.2. Membran filtrasyon düzeneği	42
Şekil 4.3. Elektrodepolama düzeneği.....	42
Şekil 5.1. Farklı asit türleri ve konsantrasyonları için bakırın özütleme yüzdesi	45
Şekil 5.2. 3 farklı asit için 90 dk elektrodepolama sonrasında elde edilen verimler .	46
Şekil 5.3. 0,4M HCl için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} 'nin özütlenmesi	47
Şekil 5.4. 0,4M HIL için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} özütlenme yüzdesi	47
Şekil 5.5. 0,4M H_2SO_4 için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} 'nin özütlenmesi	48
Şekil 5.6. 0,4M H_2SO_4 için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} 'nin özütlenme yüzdesi	49
Şekil 5.7. 0,4M HCl için Cu^{2+} 'nin özütlenmesi.....	50
Şekil 5.8. 0,4M HCl için farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} 'nin özütlenme yüzdesi	51
Şekil 5.9. 0,4M H_2SO_4 için Cu^{2+} 'nin özütlenmesi.....	52
Şekil 5.10. 0,4M HCl için farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} 'nin özütlenme yüzdesi	52
Şekil 5.11. Elektrot tiplerinin elektrodepolama verimine göre karşılaştırılması	53
Şekil 5.12. 0,4M HCl için elektrodepolama verimi	54
Şekil 5.13. 0,4M H_2SO_4 için elektrodepolama verimi	56
Şekil 5.14. Kral suyu (aqua regia) ve EPA yöntemine göre atığın içerisindeki metallerin özütlenmeleri.....	58
Şekil 5.15. 0,4M HCl için metallerin özütlenme yüzdeleri	59
Şekil 5.16. 0,4M HCl için metallerin elektrodepolama yüzdeleri	60
Şekil 5.17. 0,4M H_2SO_4 asitli atık için metallerin özütlenme yüzdeleri	61
Şekil 5.18. 0,4M H_2SO_4 için metallerin elektrodepolama yüzdeleri	62
Şekil C.1. Bakır (Cu) analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği	73

KISALTMALAR

EPA	: Amerika Çevre Koruma Ajansı
EPD	: Hong Kong Çevre Koruma Departmanı
PCD	: Tayland Çevre Bakanlığı, Kirlilik Kontrol Bölümü
SKKY	: Türkiye Su Kirliliği Kontrolü Yönetmeliği
AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi
UF	: Ultrafiltrasyon
RO	: Ters Osmoz
NF	: Nanofiltrasyon
BOİ	: Biyolojik Oksijen İhtiyacı
ED	: Elektro Diyaliz
ME	: Membran Elektroliz
EP	: Elektrokimyasal Çöktürme
M	: Molar

ENDÜSTRİYEL ÇAMURLARDAN METAL GERİ KAZANIMI

ÖZET

Metal kaplama işlemleri, madencilik faaliyetleri, gübre ve pil üretimi, deri ve kağıt endüstrisi gibi endüstriyel faaliyetlerin hızla gelişmesiyle bitlikte ağır metal içeren atıksular çevreye artan şekilde deşarj edilmektedir. Organik kirleticilerin aksine ağır metaller biyolojik olarak parçalanamaz ve organizmalarda birikime eğilimlidir ve birçok metal iyonu toksik ve kanserojeniktir.

Ağır metaller her ortamda kontrol edilmesi gereken kirletici maddeler arasında yer almaktadır. Endüstriyel çamurlarda bulunan metaller, çamurun uygun yöntemlerle bertaraf edilmemesi durumunda yerüsütü ve yeraltı sularına geçmekte, bu durum, hem insan sağlığı hem de çevre kirliliği açısından sorun oluşturmaktadır. Endüstriyel atık ve proses sularından değerli metalleri geri kazanımı daha ekonomik üretim amacıyla son yıllarda yoğun olarak araştırılmakta ve geliştirilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, bakırın elektrolizi sırasında oluşan anot çamurundan özütleme ve elektrodepolama yöntemi ile bakır geri kazanımının gerçekleştirilmesidir. Çalışma kapsamında elektroliz çamurundan bakırın özütlenmesinde asit türü, asit konsantrasyonu, sıcaklık, zaman ve katı/sıvı oranlarının etkisi incelenmiştir. Daha sonra sıvıya özütlenen bakırın elektrodepolama yöntemi ile geri kazanımı grafit-paslanmaz çelik elektrot çifti kullanılarak araştırılmıştır.

Bakır özütleme verimi 0,4M HCl kullanıldığında, 1:200 sıvı/katı oranında, 90 °C sıcaklıkta, 120 dk karıştırma süresinde % 97,68 olarak belirlenmiştir. 0,4M H₂SO₄ ile aynı koşullarda bakır özütleme verimi % 94,37 olarak belirlenmiştir. Bakır elektrodepolama verimi ise H₂SO₄ ile özütlenen çözeltide % 86,5 HCl ile özütlenen çözeltide % 78,69 olarak belirlenmiştir.

Elde edilen sonuçlar elektrodepolama yönteminin Cu²⁺ iyonlarının giderimi ve geri kazanımı için etkili bir yöntem olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Elektrodepolama, katıdan sıvıya özütleme, ağır metallerin uzaklaştırılması, bakır giderimi.

COPPER RECOVERY WITH ELECTRO-STORAGE FROM COPPER WASTE

ABSTRACT

With the rapid development of industrial activities as well as metallization, mining activities, fertilizers and cell production, leather and paper industries, wastewater containing heavy metals is discharged increasing to the environment. Unlike organic pollutants, heavy metals not biodegradable, tend to accumulate in organisms and many metal ions are toxic and carcinogenic.

Heavy metals in the environment of pollutants to be monitored is located. Industrial metals found in sludge, in the case of sludge disposal by appropriate methods, surface and underground waters passing, so both in terms of human health as well as environmental pollution is a problem. In order to industrial waste and process water recycling more economical production of precious metals, are being developed intensively investigated in recent years.

The purpose of this study, copper formed during the electrolysis anode slime extraction and recovery of copper by electrochemical storage method is carried out. Study in the extraction of copper from an ore or acid type electrolysis, the acid concentration, temperature, time, and the solid/ liquid ratios were investigated. Then, the liquid was extracted into storage by means of copper electro-graphite-recovery was investigated using a stainless steel electrode pair.

When using 0,4M HCl, 1:200 solid / liquid ratio at 90 °C, copper extraction yield was determined to be % 97,68 at 120 minutes mixing time. Under the same conditions with H₂SO₄ 0,4M, copper extraction yield was determined to be % 94,37. Copper electro-storage efficiency was determined to be % 78,69 in the solution extracted with H₂SO₄ and extracted solution with % 86,5 HCl.

The obtained results has shown that electro-storage method of Cu²⁺ ion removal and effective method for the recovery.

Keywords: Electro-storage, extraction from solid to liquid, removing heavy metal, copper removal.

1. GİRİŞ

Teknolojik gelişmeler ve sanayileşme bir yandan insanların yaşamlarını daha rahat sürdürmesine katkıda bulunurken, diğer yandan önemli çevre problemlerinin ortaya çıkmasına neden olmaktadır. Hızlı sanayileşme, nüfus artışı ve yeterli atık arıtma tesislerinin bulunmayışı sonucu oluşan çevre kirliliği tüm dünyada olduğu gibi artan boyutlarıyla ülkemizde de önemini iyice hissettirmeye başlamıştır (Özer ve diğ., 1996; Uçun, 2001).

Endüstrinin esas amacı üretim yapmak, çok sayıda ve çeşitte ürünü üretmektir. Endüstrinin gaz, sıvı ve katı atıklarını toplayıp arıtmak için “arıtma tesisi” kurup işletmesi, endüstrinin asıl amacı ile çelişmekte ve sanayiye ek bir maliyet getirmektedir. Bu ekonomik maliyetin sanayiye minimum düzeyde etkilemesini sağlayabilmek için getirilecek önlem teknolojilerinin çok iyi bir şekilde belirlenmesi gereklidir. Her sanayinin üretim türü, üretim miktarı ve üretim teknolojisi değişik olduğundan, atıksularının kalitatif ve kantitatif özellikleri de büyük farklılıklar göstermektedir. Bu nedenle arıtım teknolojilerinin belirlenmesinde ve seçeneklerin ortaya konulmasında, her endüstrinin ayrı ayrı ele alınması gerekmektedir. Her endüstriyel proses, doğal su sistemlerine zararlı olabilecek atıklar verir. Deşarj edilen suyun kalitesi ve miktarı, bu atıkların çevredeki zararları hakkında fikir verir; fakat sonuçların hesaplanması güçtür. Bu nedenle atıksuların fabrika içinde kontrolü ve planlanması gerekmektedir. Geri kazanma, geri devir gibi alternatiflerin değerlendirilmesinden sonra geri kalan ve arıtılacak olan su miktarının ve kalitesinin belirlenmesi gereklidir (Şengül, 1989).

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle çeşitli endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ağır metal kirliliği içeren atıksular biyolojik oksijen ihtiyacı (BOİ) değeri düşük, asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için oldukça zehirli etkiye sahip, inorganik karakterli sulardır (Özer ve diğ., 1996; Çubukçu, 1998).

Çeşitli endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanan atıksuların içinde bazen eser bazen de yüksek konsantrasyonlarda ağır metaller bulunmaktadır. Ağır metal kirliliği ise kalıcı seyrelme ve çökme olmadığı sürece canlı sağlığı üzerinde doğrudan zehirleyici etkiler yapmaktadır. Sulu ortamlardan ağır metal uzaklaştırılmasının iki ana nedeni vardır. Bunlardan birincisi toksisitesinin azaltılması, diğeri ise ekonomik değeri olan metallerin geri kazanılmasıdır (Ucun, 2001).

Bakır, bilinen en eski metallere biri olup, binlerce yıllardan beri insanlar tarafından kullanılmaktadır. Bakır, dünyadaki tüm endüstrileşmiş ülkelerin ekonomisinde önemli rol oynamıştır. Evlerimizdeki aydınlatma gereçleri, radyo ve TV-cihazları, çamaşır ve bulaşık makineleri, buzdolabı ve mutfak robotları gibi çağdaş yaşamın gerektirdiği tüm donanımlar bakır sayesinde insanlığın hizmetindedir. Uzun ömürlü çatı kaplaması olarak bakır levha ve mobilya malzemesi olarak pirinç kullanımına da rastlanmaktadır. Torna, freze, matkap, kaynak makineleri ve trafoları gibi elektrikli makineler de bakırın kullanıldığı önemli üretim araçlarıdır. Bu tür makinelerde bakır, elektriğin tüketimi ve dahili iletimi amacına hizmet eder. Gemi, tren, otomobil türünden ulaşım araçlarında da bakırın önemli katkısı vardır. Bunlarda bakırın elektriğin üretiminde, iletiminde ve tüketiminde hizmet ettiği gözlemlenebilir. Özetle bakırın takriben % 80'inin elektrik/elektronik sektöründe, kalan % 20'sinin ise pirinç, bronz v.b. Alaşım halinde genelde makina sektöründe; boru ve içi boş profil halinde ısı eşanjörlerinde ve mobilya sanayiinde, levha halinde inşaat ve makina sektöründe kullanıldığı söylenebilir. Endüstriyel atıksulardaki zehirli etkiye sahip ağır metal iyonlarının giderimi, günümüzde çözümlenmesi gerekli çevre kirliliği problemlerinin en önemlilerinden birini oluşturmaktadır.

Atıksulardan ağır metal iyonlarının gideriminde kullanılan, temeli kimyasal olarak metal iyonunun çökebilme bir bileşiği şekline dönüştürülmesine dayanan çöktürme yöntemiyle arıtımın yanında, iyon değişimi, ters osmoz, aktif karbon adsorpsiyonu gibi ikincil arıtmalarda gerektiren klasik arıtım yöntemleri, özellikle düşük metal iyonu konsantrasyonlarında, arıtma veriminin düşük olması, yatırım ve işletme maliyetlerinin yüksekliği, yeni kirleticilerin oluşması gibi nedenlerden dolayı pratik ve ekonomik olmaktan uzaktır. Bu arıtma teknolojilerinin belirtilen dezavantajlarından dolayı, son yıllarda yapılan çalışmalar, daha ekonomik, etkili ve emniyetli teknoloji geliştirilmesi üzerine yoğunlaşmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1 Ağır Metaller ve Çevresel Önemi

Atıksuların kirlilik durumu kimyasal yönden incelendiğinde kirliliğin, organik veya inorganik nitelikte olduğu görülür. İnorganik kirlilik, organik kirliliğe kıyasla daha sürekli olup, organik kirlilik gibi kendini temizleme olanağı yoktur. Seyrelme ve çökelme olmadığı sürece canlı sağlığı üzerinde çok zehirli etkilere neden olabilir. Ağır metal kirliliği içeren atıksular, BOİ değeri düşük, genellikle asidik, suda yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için zehirleyici nitelikte, kendi kendini temizlenme veya arıtmada etken mikroorganizmaları bile öldürebilen inorganik karakterli sulardır. Kirliliğe neden olan cıva (Hg), kurşun (Pb), krom (Cr), kadmiyum (Cd), nikel (Ni), demir (Fe), bakır (Cu), çinko (Zn) gibi ağır metaller içeren çeşitli endüstrilerin atıksuları; deniz, göl ve akarsu gibi yüzey sularını kirleten en önemli kaynak haline gelmiştir (Çizelge 2.1).

Doğal veya yapay nedenlerle ağır metallerin sulardaki birikimi, bunların nedenleri ve sonuçları önemli çevresel sorunlar arasında yer almaktadır. Ancak metallerin genellikle eser miktarlarda bulunmaları ve dolayısıyla ölçümlerinde görülen hata payının büyüklüğünün yanı sıra eser miktardaki bu kirleticilerin fiziksel, kimyasal ve biyolojik doğal mekanizmalarındaki dolaşımının ayrıntıları ile bilinmemesi gibi nedenlerle, metallerin doğadaki dolanım hızları da güçlükle saptanabilmektedir. Aslında metallerin bir kısmı büyüme için gerekli olup, yokluğunda büyümeyi durdurucu etkiler ortaya çıkmaktadır. Ağır metaller genelde protein molekülleri ile kuvvetli bağlar oluşturma eğilimindedirler ve birçok durumda enzim- metal kompleksini oluşturmaktadırlar. Çoğu enzim fonksiyonu özel bir protein-metal iyonu kombinasyonuna bağlı olarak yürümektedir. Bununla beraber, cıva, kurşun, vb. ağır metaller organizma için gerekli olan eser elementlerle rekabet içinde olup, bu eser elementlerin yerini almakta, bakır, çinko gibi bazı metallerin yüksek konsantrasyonları belirli proteinlerin işlevini durdurmakta veya bozabilmektedir.

Çizelge 2.1. Ağır metallerin kullanıldıkları ve atıldıkları endüstriler (Kahvecioğlu ve diğ., 2004).

Endüstriyel Adı	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Ni	Pb	Zn
Metal Alaşımı	X		X	X	X	X		X	X	X	X
Bateri ve PİL Üretimi		X					X	X	X	X	X
Tarım	X						X	X			
Seramik ve Cam Üretimi	X			X					X	X	
Kimya, İlaç, Dişçilik	X		X		X	X	X			X	X
Kaplama			X		X	X					X
Elektronik Cihaz Üretimi		X					X				
Gübre	X		X		X		X	X	X	X	X
Fosil Yakıt Yakımı	X		X				X			X	
Madencilik	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X
Boya ve Pigment	X		X	X	X	X			X	X	X
Petrol rafinasyonu	X			X	X	X			X	X	X
Makine						X				X	
Plastik Üretimi			X							X	
Kâğıt Üretimi					X	X	X			X	
Tekstil	X				X	X					

2.2 Ağır Metallerin Etkileri

Ağır metaller, suda düşük konsantrasyonlarda bulunmaları durumunda bile çeşitli hastalıklara ve hatta ölümlere yol açabilmektedir. Eser miktarda bile toksik etki yapabilen bu ağır metaller arasında en önemlileri Ag, As, Be, Cd, Cr, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V ve Zn sayılabilir. Ağır metallerin önemli bir kirletici grubu oluşturdukları bilinmektedir.

Bunların toksik ve kanserojen etkileri olduğu gibi, canlı organizmalarda birikme eğilimi (biyobirikim) de söz konusudur. Biyobirikim, zamanla biyolojik bir organizmada bir kimyasal konsantrasyonun, doğadaki konsantrasyonu ile karşılaştırıldığında artması demektir. Bileşiklerin, vücuda alınmaları ve depolanması, metabolize edilmelerinden veya atılmalarından daha hızlıdır (Freedman, 1995).

Ağır metaller biyolojik proseslere katılma derecelerine göre yaşamsal ve yaşamsal olmayan olmak üzere ikiye ayrılırlar. Yaşamsal olarak tanımlanan ağır metallerin, biyolojik reaksiyonlara katıldıkları için organizma yapısında belirli bir miktarda bulunmaları gereklidir ve düzenli olarak besinler yoluyla alınmaları zorunludur. Yaşamsal olmayan ağır metaller ise düşük konsantrasyonlarda bile çeşitli sağlık problemlerine yol açabilmektedir. Bir ağır metalin yaşamsal olup olmadığı, alınan organizmaya göre değişir. Örneğin nikel bitkiler için zararlı iken, hayvanlarda iz elementi olarak bulunması gerekir.

Ağır metallerin canlı organizmaya etkisi, ağır metalin konsantrasyonu, alınan organizma ve metal iyonun yapısına (çözünürlük değeri, kimyasal yapısı, redoks ve kompleks oluşturma yeteneği, vücuda alınış şekli, çevrede bulunma sıklığı) bağlı olarak değişir. Ağır metaller, zihinsel, nörolojik ve hormonal faaliyetleri etkilemektedir; dolayısıyla insan davranışları üzerinde olumsuz etki yaratır. Ağır metallerin çalışmasını etkilediği sistemler, kan ve dolaşım sistemi, toksin atma sistemleri (bağırsaklar, karaciğer, böbrekler, cilt), hormonal sistem, enerji üretim sistemleri, enzimler, mide, bağışıklık, sinir ve üretim sistemleri ve boşaltım sistemidir. Ağır metaller ayrıca, alerjik reaksiyonlara, genlerin değişime uğramasına, zararlı bakterilerin yanı sıra faydalı bakterilerin de ölümüne ve doku hasarına neden olur. Ağır metallerin etkili olduğu sistemler ve zararları Çizelge 2.2'de gösterilmiştir (Siegel, 2002).

Çizelge 2.2. Ağır metallerin vücuttaki sistem ve organlar üzerindeki etkileri (Siegel, 2002)

Metaller	Sistem/Organ	Ağır Metal Etkisi
Hg , Pb	Merkezi sinir sistemi	Nörolojik fonksiyonların azalması Beyinde tahribat
Cd	Böbrek	Glomerular tahribat
Hg, As	Üretim sistemleri	Çocuk düşürme
Pb, Cd, As	Kan Dolaşımı	Kan hücresi üretimi azalması, Hafif anemi (kan eksikliği) Anemi
Cd, As, Hg, Se, Zn, Cu	Solunum Sistemi	Anfizem Hücre aralarındaki lifli bağ dokunun artması Bronjit etkileri Solunum yolları iltihabı Akut zehirlenmeler
Hg, Cu	Beyin	Deformasyon
As	Karaciğer	Siroz
Cd	Akciğer	Kanser
As	Cilt	Kanser
Cd, Se, Zn	İskelet	Osteomoloz Dişlerde çürüme Adele, eklem ağrıları
Cd, As	Kromozom	Kromozomal bozukluk

Cr, Hg, Pb, Cd, Mn, Co, Ni, Cu ve Zn gibi metaller doğada genellikle sülfür, oksit, karbonat, silikat ve mineralleri şeklinde bulunmaktadır. Suda çözünürlükleri oldukça düşüktür ve suda çok az bulunurlar. Bunların hepsi su hayvanları için toksiktir. Mangan ve demir, ağır metaller arasında en zehirsiz metaller sayılırlar.

Kasyon olarak manganın stabilite sınırı alabalık için 75 mg/L; sazanlar için 600 mg/L'dir. Litrede 0,5 demir veya mangan içeren içme suları, mürekkep tadını vermektedir.

Demir de mangan gibi, zehirsiz sayılmaktadır. Buna rağmen sulardaki yüksek demir konsantrasyonu mikrofloranın büyük ölçüde değişmesine neden olur. Demir oksit, demir hidroksit ve iki değerlikli demir bileşikleri fazla zararlı değildir. Çeşitli demir bileşikleri sert olmayan sularda pH'yı düşürmek suretiyle balıklara zehir etkisi yapmaktadır. Demir hidroksit balıkların solungaçlarını tıkayarak ölmelerine neden olur. 1 mg/L Fe balıklar için zararlı bir konsantrasyondur. İçme sularında ise 0.5 mg/L Fe, renk ve tat ile anlaşabilecek bir konsantrasyondur. Nikelin zararlılık sınırı balıklar için 1-5 mg/L, balıklara yem olan küçük su canlıları için 3-4 mg/L'dir. 6 mg/L Ni sularda mikrobiyolojik olayları inhibe edebilir. Krom, kirlenmiş sularda hem kation, hem de anyon (kromat, bikromat veya kromik asit) olarak bulunabilir. Anyon formu kation formundan daha etkilidir. Balıklar için toksite sınırı 28–80 mg/L Cr, içme suyunda ise 0,05 mg/L Cr'dur. Kirlenmiş sulardaki kurşun konsantrasyonu 0.1 mg/L'den az ise suda yaşayan canlılar bundan pek etkilenmezler. Hassas balıklar için 0,1–0,2 mg/L Pb toksisite sınırını teşkil eder (sert sularda bu sınır 1 mg/L Pb'dir). Belirli konsantrasyonlarda çinko, sulardaki mikroflorayı olumsuz yönde etkilemektedir. Balıklar için toksite sınırı 0,3 mg/L'dir. Bakır ve nikel, çinkonun zehirleyici etkisini artırır. İçme suyunda 5 mg/L düzeyindeki çinko zararsız kabul edilmektedir. Bakır özellikle küçük canlılar için yüksek derecede zehirlidir. Hafif alkali sularda hidroksit, çürüten organik madde içeren sularda sülfür şeklinde çöker. Bakır, balıklar için kuvvetli bir zehirdir. Alabalıklar toksite sınırı 0,14 mg/L Cu'dur. Sert sularda zehir etkisi daha azdır. 2,5 mg/L Cu yüksek su bitkilerine zarar vermez. İçme sularında en fazla 0,05 mg/L Cu bulunmalıdır. Civa ve bileşikleri hem endüstriyel kaynaklarından hem de tohumlarda kullanılan ilaçlardan sulara karışmaktadır. Civa mikrofloraya kuvvetli zehir etkisi yapar. 100 mg/L Hg mikrobiyal aktivitenin durmasına neden olur. Balıklar için öldürücü konsantrasyonlar 0,25 mg/L Hg (alabalık) ile 0,80 mg/L Hg (sazan) arasında değişmektedir. Yapılan araştırmalar sonucu, su ürünlerinde civa birikim düzeyinin yükselmesi ile birlikte, akut ve kronik civa zehirlenme olaylarında da artışın söz konusu olacağı bildirilmiştir (Filiz, 2007).

Ağır metallerin toksisitesi, pH, çözünmüş oksijen, sıcaklık, balığın büyüklüğüne oranla çözeltilinin hacmi, çözeltilinin yenilenme frekansı, çözeltideki diğer maddeler ve sinerjetik etki gibi faktörlere bağlıdır. Suyun pH'ı en önemli faktör olabilir. Tatlı sular deniz suyundan biraz daha zayıfça tamponlanmıştır ve bu işlem görmüş tatlı su sistemlerinde ağır metal toksisitesinin etkileri görülür. Ağır metallerin destile ve yumuşak sularda sert ve bazik sulara göre daha toksik olduğu sanılmaktadır. Yüksek miktarda çözünmüş oksijen bakırın toksik etkilerini bir dereceye kadar azaltarak solunumu kolaylaştırır. Su yüzeyinin kuvvetli bir şekilde karıştırılması suyun pH'ını düşürür ve bakırı çözümlü halde tutacak olan serbest CO₂ birikimini önler. Sıcaklık artışı ağır metallerin balıklara karşı olan toksikliğini çoğaltır.

Kurşun tuzlarının toksisitesi su miktarı azaldıkça ve balığın büyüklüğü arttıkça azalır. Ayrıca kurşun, salgıyla balık üzerinde çöktürülerek zehirliliği giderilir. İşleme sokulan suyun sık sık değiştirilmesi de toksisiteye etki eden bir faktördür. Eğer su değiştirilmezse balıklar salgı salarak metal iyonlarını çöktürerek kısmen toksisiteyi azaltırlar. İki ağır metal ya da bir ağır metalle başka bir madde arasındaki sinerjik etkiye gelince örneğin bakır-çinko kombinasyonları bazen tek başına çinko veya bakırdan daha zehirlidir (Mutluay, 1996).

Atıksuyun içindeki bor, ağır metal ve benzeri toksik maddeler; yörenin iklim şartına ve toprak özelliklerine bağlı olarak toprakta birikebilir. Bitki tarafından alınabilir veya suda kalabilir. Çok küçük miktarlarda bile genellikle kuvvetli zehir etkisine sahip olan ağır metaller, kirlenmiş sularda metal, katyon, tuz ve kısmen anyon şeklinde bulunurlar. Bunlar hem kirlenmiş suların kendiliğinden temizlenmesini engelleyebilir, hem de suların arıtılmış halde sulamada kullanılmasını ve arıtma çamurlarının gübre olarak kullanılmasını sınırlandırabilirler. Ayrıca ağır metaller, bitki gelişimini ve polen oluşumunu önemli bir biçimde etkilemektedir. Aktif olarak hareket halinde olmayan bitkilerin, topraktaki ağır metaller kadar havadaki ağır metallere de etkilendiği görülmüştür. Yapılan araştırmalar, ağır metallerin bitkilerin büyümesini durdurduğunu ve polen oluşumunu engellediğini göstermektedir (Novotny, 2003).

2.3 Doğal Sulardaki Ağır Metaller

Ağır metaller her ortamda kontrol edilmesi gereken kirletici maddeler arasında yer almaktadır. Ağır metaller terimi; geniş kapsamda kirletici maddeler içerikli grup olarak son zamanlarda büyük önem taşımaya başlamıştır. Sanayileşme ile birlikte ağır metal içeren kömürler yakılmaya başlanmış ve endüstri bölgelerindeki ağır metal kirliliği aşırı boyutlara ulaşmıştır. Ağır metal kirliliğinden kaynaklandığı belirtilen ilk zehirlenmeler Japonya’da ortaya çıkmıştır (Kahvecioğlu ve diğ., 2004).

Ağır metal tanımı fiziksel özellik açısından yoğunluğu 5 g/cm^3 ’ten daha yüksek olan metaller için kullanılır. Bu gruba Kurşun, Kadmiyum, Demir, Bakır, Nikel, Cıva ve Çinko olmak üzere 60’tan fazla metal dahildir (<http://www.epa.gov/>).

Ağır metallerin kaynağı olarak metal endüstrisi, galvaniz sanayi, tekstil endüstrisi, gıda ve otomobil endüstrisi, gübre sanayi ve yan kuruluşları petrol rafinerileri ve petrokimya endüstrisi atıksuları sayılmaktadır (Şekil 2.1). Ağır metallerin doğal sudaki konsantrasyonunun yükselmesinin başka bir kaynağı ise asit yağmurlarıdır. Sulara taşınan ağır metaller aşırı derecede seyrelirler ve kısmen karbonat, sülfat, sülfür olarak katı bileşik oluşturarak su tabanına çöker ve bu bölgede zenginleşirler. Sediment tabakasının adsorpsiyon kapasitesi sınırlı olduğundan dolayı da suların ağır metal konsantrasyonu sürekli olarak yükselir. Ağır metallerin doğaya yayılımları dikkate alındığında çok çeşitli sektörlerin farklı işlem kademelerinden biyosfere ağır metal atılımı gerçekleştiği bilinmektedir (Tölegenova, 2004).

Çizelge 2.3. Ağır metallerin maksimum atıksu deşarj standartları ve bunların toksisiteleri (Kurniawan ve diğ., 2006).

Metal	Toksisiteler	Maksimum atık deşarj standartları(mg/L)		
		EPA	EPD	PCD
Cr(VI)	Baş ağrısı, mide bulantısı, ishal, kusma	0,05	0,05–2,0	0,25
Zn(II)	Depresyon, uyuşukluk nörolojik belirti	1,00	0,60–5,0	5,00
Cu(II)	Karaciğer hasarı, Wilson hastalığı, uykusuzluk	0,25	0,05–4,0	2,00
Cd(II)	Böbrek hasarı, böbrek bozukluğu, kanseri	0,01	0,001–0,2	0,03

Çizelge 2.4. Türkiye’de ağır metal iyonlarının atıksu deşarj standartları (SKKY, 2004).

Metaller	Deşarj standartları(mg/L)
Kurşun (Pb)	1
Krom(Cr)	0.5
Bakır(Cu)	2
Çinko(Zn)	5
Nikel(Ni)	3
Kadmiyum(Cd)	0,1–0,5

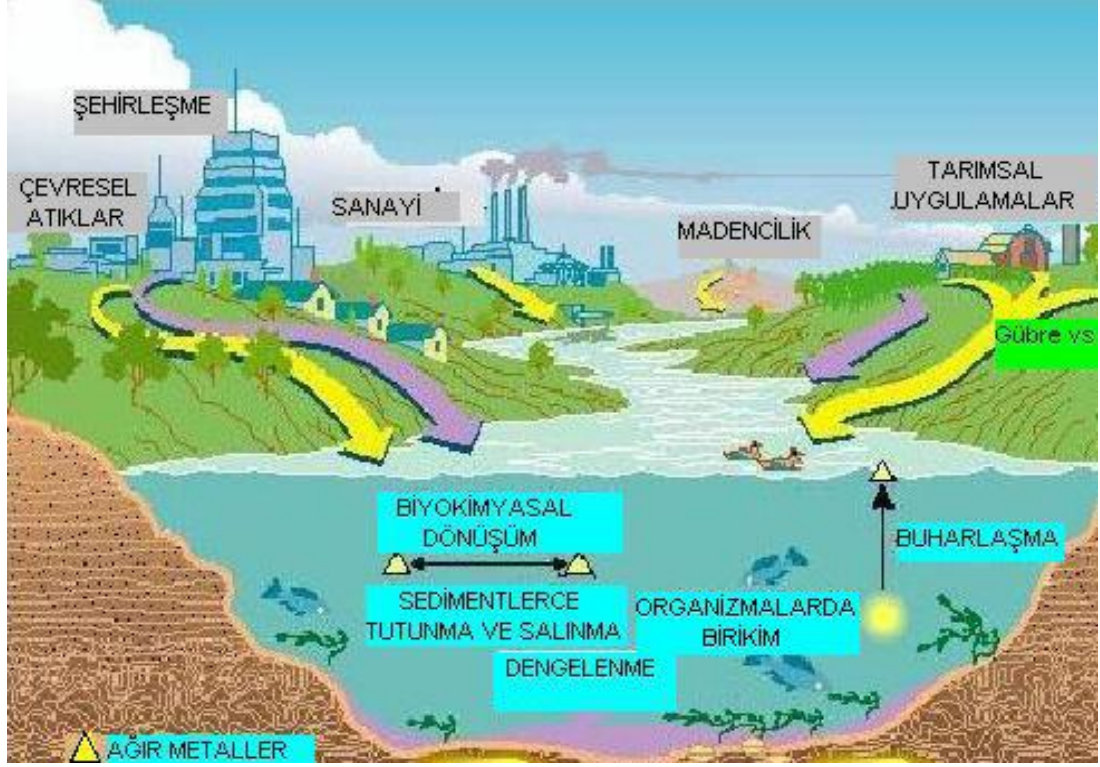
Ağır metal kirliliği içeren atıksu kaynaklarını başlıca üç grupta toplanabiliriz:

1) Maden Endüstrisi: Kömür ve diğer maden ocaklarının çalıştırılabilmesi için madenden çıkarılarak arıtılması gereken asidik maden drenaj suları, yüksek konsantrasyonlarda Ca^{2+} , Mg^{2+} ve Fe^{2+} düşük konsantrasyonlarda Al^{2+} , Mn^{2+} ve diğer metal iyonlarını içerir.

Bakır, çinko, kurşun, krom, gümüş, altın, uranyum gibi elementleri içeren cevherlerin topraktan çıkarılması, temizlenmesi, öğütülmesi ve saflaştırılması esnasında oldukça fazla su kullanılır.

2) Metal Endüstrisi: Başta demir-çelik endüstrisi olmak üzere, bakır, çinko, krom endüstrilerinin çeşitli fiziksel ve kimyasal proseslerinde oldukça fazla su kullanılır ve atıksuları da bu metal iyonlarını içerir.

3) Diğer Sanayi Kuruluşları: En çok kirlilik ve zehirlilik potansiyeline sahip olan bu grupta başta metal kaplama sanayi olmak üzere, otomotiv, elektrik ve elektronik malzemeler, mutfak ve ev eşyaları, boru, kapsül, silah, makine ve boya endüstrileri atıksuları yer alır (Çubukçu, 1998; Yalçuk, 1999; Uçun, 2001).



Şekil 2.1. Ağır metal kirliliğinin kaynakları

2.4 Bakırın Kaynakları Etkileri ve Kullanım Alanları

2.4.1 Doğada bulunuşu

Bakır, yer kabuğunun yaklaşık % 1.10–4 ünü oluşturur. Doğada serbest halde veya bileşikleri halinde bulunur. Önemli mineralleri; kalkosit [Cu_2S], kalkopirit (bakır piriti) [CuFeS_2], kovelit [CuS], kuprit [Cu_2O], malahit [$\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$], azurit [$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$] ve tenorit [CuO] tir. Bu minerallerden malahit güzel yeşil renktedir ve mücevher olarak doğrudan kullanılır (Saltabaş, 1998).

Bu minerallerdeki bakır, çok defa diğer metallerle yer değiştirdiğinden ve sülfür yerine arsenik, antimon, selen ve tellur da girdiğinden, mineralin bakır içeriği teorik formüllere karşılık gelmez. Sayıları minerallerden en önemli olanlar sülfür mineralleridir. Tabiatta doğal bakıra da rastlanmaktadır. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri aşağıdaki gibidir (Çizelge 2.5) (Siegel, 2002).

Çizelge 2.5. Bakırın fiziksel ve kimyasal özellikleri (Filiz, 2007).

Sembolü	Cu
Atom numarası	29
Atom kütlesi	63,54
Elektron dizilişi	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Yoğunluğu (g/cm ³)	8,95
Erime noktası(°C)	1083
Kaynama noktası(°C)	2595
Öz kütlesi (g/cm ³)	8,96
Erime ısısı(kcal/mol)	1,76
Buharlaştırma ısısı(kcal/mol)	72,8
Özgül ısısı(cal/g/°C)	0,092
Isı iletkenliği(cal/cm ² /cm/°C/sn)	0,94
Değerliği	+1, +2
Kristal Yapısı	Yüzey merkezli kübik
Tabii İzotopları	63(% 69,09), 65(% 30,91)
Standart elektrot potansiyeli (E°(aq))	Cu ⁺ /Cu = 0,521 V, Cu ²⁺ /Cu = 0,337 V

2.4.2 Bakırın kullanım alanları

Dünyanın hemen hemen tüm bölgelerinde bulunması nedeniyle geniş ölçüde üretiminin yapılabilmesi, elektriği diğer bütün metaller içinde gümüşten sonra en iyi ileten metal olması ve endüstriyel önemi yüksek, pirinç, bronz gibi alaşımlar yapması nedeniyle yüksek oranlarda kullanılmaktadır.

Saf halde iken ısıyı ve elektriği iyi iletmesi, elektrik sanayinde en çok kullanılan metal olmasını sağlamıştır. Yumuşak bir metal olması bakımından da kolaylıkla şekil verilebilir. Bakır, aynı zamanda sanayide kullanılan çok önemli bazı alaşımların da esasını meydana getirir.

- Bakır, en çok elektrikli araçlarda ve elektrik kablolarında
- Buhar boruları ve kazanlar gibi yapı inşaatında (% 16)
- Endüstriyel makinelerde (% 12)
- Ulaşımında (% 8)
- Bakır bileşiklerinin sentezinde
- Alaşım yapımında kullanılır (Hamit, 2006).

Bakır doğal sulara, metal kaplama, kimya sanayi ve metalürji sanayi atıksularından karışır. Kanalizasyonda kullanılan bakır boruların korozyonu sonucunda da doğal sulara karışabilir (Kahvecioğlu ve diğ., 2004).

Bakır tuzu ve bakır katalizör kullanılan kimya fabrikalarında da atıksular bakır içerebilir. Bakırın düşük konsantrasyonları dahi sudaki organizmalar ve insan hayatı için toksik etki oluşturmaktadır. Bakırın endüstriyel sektörlerde kullanımını Çizelge 2.6'de verilmektedir.

Çizelge 2.6. Bakır kullanım alanları (Hamit, 2006).

	DÜNYA (%)	ABD (%)	JAPONYA (%)	ALMANYA (%)
Elektrik ve Elektronik Sanayi	50	25	52	54
İnşaat Sanayi	17	39	15	14
Ulaşım Sanayi	11	11	11	11
Endüstriyel Ekipman	16	15	15	14
Diğerleri(Kimya,Boya Sanayi ve Turistik Eşya gibi)	6	10	7	7

2.4.3 Bakırın etkileri

Bakır insan sağlığı için önemlidir. Su ve yiyeceklerle yeterli miktarda bakır alınır. Bünyedeki bakır azlığı veya fazlalığı birçok sorunu doğurur. Bakır azlığı kan hücrelerinin zayıflamasına, saçların renk kaybına, hemoglobinin ve fosfolipidlerin sentezlerinin azalmasına ve hücrelerdeki enerji veren tepkimelerin durmasına neden olur. Bakırın az olduğu bünyelerin radyasyon etkilerine karşı daha dayanıksız olduğu söylenmektedir. Kanda bakır oranı artarsa başka dokulara geçer, özellikle akciğer ve beyinde fazla miktarda toplanır. Bu durum ölüme neden olabilir.

Metalik haldeki bakırın yutulmasının toksik etkisi yoktur. Mineral tuzları ve özellikle çözünebilir nitelikteki tuzlar zehirlenmelere yol açarlar. Bakır tuzlarıyla akut zehirlenmeler yaşanabilir ve bakırsülfatın ağızdan alınmasıyla bazen ölümler bile gerçekleşebilir. Oral akut zehirlenmelerinde bakırın toksik etkisi nedeniyle kısa sürede mavi-yeşil renkte kusma ve şiddetli bağırsak hastalığı bulguları oluşarak vücut ısısının çok azalmasının görülmesiyle şekillenir. 0.5 ppm algler için, 3–4 ppm balıklar için öldürücü dozdur.

Kara hayvanları için öldürücü etkisi yoktur ancak beyinlerinde hasar yaratır. Tedavisinde, potasyum ferrosiyaniür (0,05 g/L) solüsyonu ile mide yıkanır. Serum ve kan değişimi tedavisi uygulanır (Siegel, 2002).

2.4.4 Bakır endüstrisi

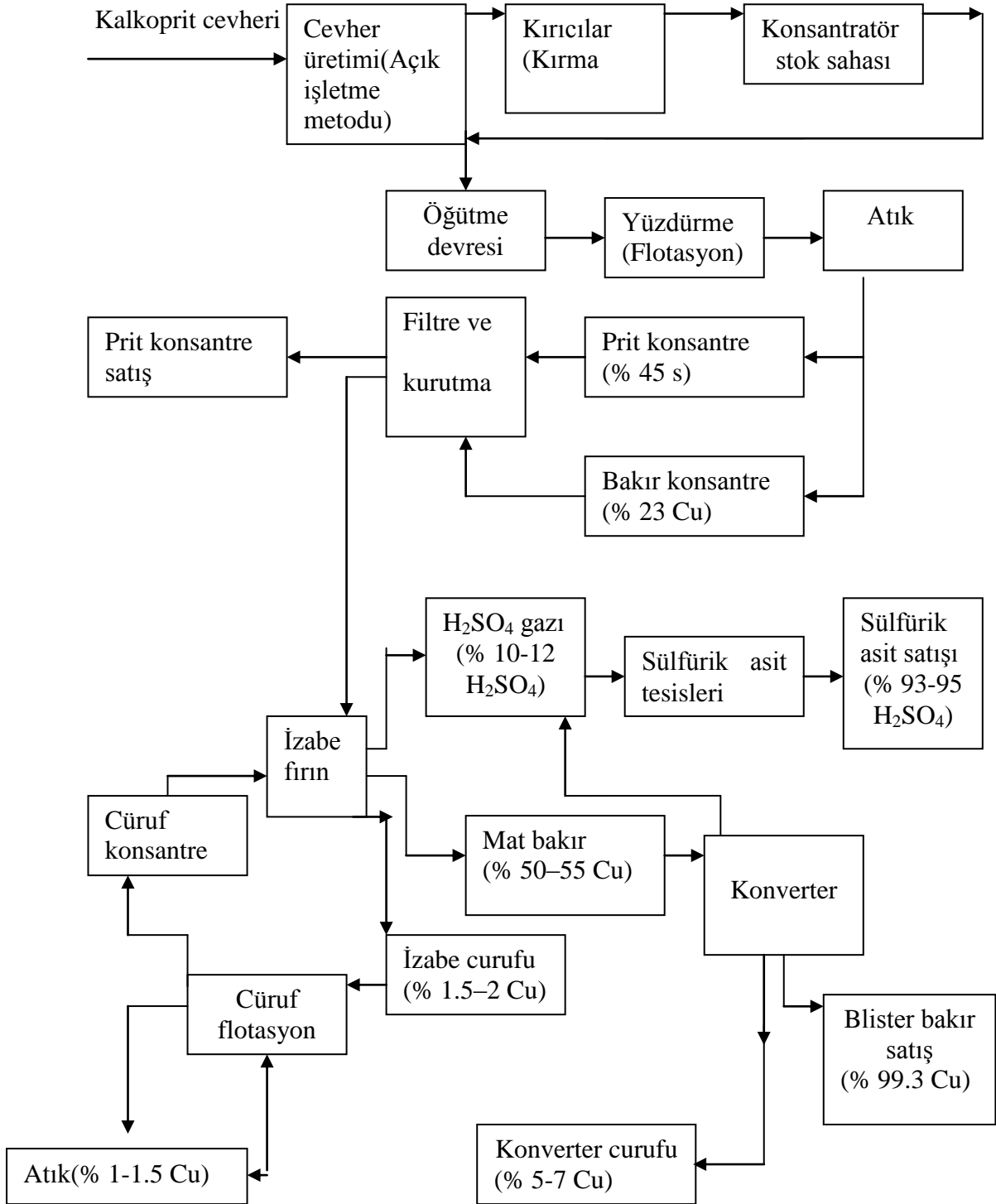
Bakır sektörü, bakır cevherlerinin maden yataklarından çıkartıldıktan sonra metalik bakır veya alaşımları halinde insan yaşamında kullanılan son ürüne dönüştürülmesine kadar tüm endüstriyel faaliyetleri gerçekleştiren kuruluşların yer aldığı geniş bir sektördür.

Bakır sektörü, başta enerji ve iletişim sektörleri olmak üzere inşaat, beyaz eşya ve otomotiv gibi ana sektörler yanında çok sayıda alt sektöre girdi üreten bir sektör olup dünya ekonomik konjektöründeki dalgalanmalara bağlı olarak zaman zaman belli oranlarda yavaşlayan fakat genel olarak sürekli gelişme gösteren bir sektördür. Bakır madenciliği açık ve kapalı işletme yöntemleri ile yapılmaktadır. % 1-2 Cu içeren sülfürlü cevherler, flotasyon yöntemi ile zenginleştirilmektedir (Şekil 2.2). Bu işlemlerde, cevherdeki bakır genelde % 80'in üzerinde metal randımanları ile zenginleştirilerek % 15-25 Cu içeren bakır konsantreleri elde edilmektedir. Daha sonra bu konsantrelerden konvansiyonel izabe yöntemleri ile % 99 Cu içeren blister bakır üretilmekte ve daha sonra blister bakır, rafinasyon işlemlerine tabi tutularak elektrolitik bakır üretimi gerçekleştirilmektedir. Dünya bakır üretiminin yaklaşık % 15'i hidrometallurjik uygulamalarla gerçekleştirilmekte olup, genellikle oksitli bakır cevherleri yerinde veya yığın özütleme işlemleri ile değerlendirilmektedir. Özütleme işlemleri ile çözeltiye alınan bakır daha sonra çözeltide "çözücü ekstraksiyonu+elektrokazanma" ile metal bakır olarak kazanılmaktadır. Son yıllarda bakır fiyatlarının düşük seyretmesi sonucunda flotasyon maliyetlerinin mümkün olduğunca düşürülmesi amacıyla yapılan araştırmalar ölçeği büyütüp maliyetleri düşürmeye yöneliktir. Flotasyon tesislerinde uygulamaya giren büyük hacimli selüller, kolon flotasyonu ve HG selülleri bugün için en çok kullanılanlardır.

Bunların genel olarak avantajları aşağıda belirtilmiştir;

- 1-Yüksek tenörlü konsantrelerde elde edilmesi,
- 2- Enerji maliyetlerinin düşürülmesi,
- 3- Akım şemasının sadeleştirilerek iş denetimini kolaylaştırması,
- 4- Yatırım tutarlarını (inşaat, çelik konstrüksiyon vb.) azaltması

Dünyada pirit, ya doğrudan pirit yataklarından ya da bakır, kurşun, çinko cevherlerinin flotasyonla zenginleştirilmesi sırasında yan ürün olarak elde edilmektedir. Sülfürik asit üretimi için kullanılan pirit cevher veya konsantrelerinde, en az % 46 S tenörü istenmektedir (Hamit, 2006).



Şekil 2.2. Flotasyon ile bakır üretim şeması (Hamit, 2006).

Konverter; Uzun eksenine üzerine asılı, iç yüzü refrakter malzeme ile kaplı, oval veya silindirik şekilde olan ve yatay bir eksen etrafında dönerek boşaltma pozisyonuna getirilebilen özel pota. Potada metaller veya diğer malzemenin bir şekilde veya durumdan başka bir duruma dönüştürülmesi sağlanır. Kavurma konverteri ve eritme konverteri olmak üzere iki tipte yapılır. Kavurma konverterinde hava üflenerek, sülfürlü cevherin kükürt oranı düşürülür. Eritme, yani tasfiye konverterinde cihaz ısıtılmaz. Cihazın içinde bulunan erimiş maddeye hava üflenerek oksitlenme sağlanır ve bu suretle teşekkül eden ısı, maddeyi erimiş halde tutar. Konverter içinde pik demir Bessemer prosesi ile çeliğe, bakır matı bilister bakıra dönüştürülür (Hamit, 2006).

Blister bakır, İçindeki oksitlenebilen empüriteler (yabancı maddeler) cüruf ve gaz haline getirilmek suretiyle ayrılmış olan, yüksek tenörlü metalik bakır. Blister bakırın içindeki bakır oranı % 77-99 arasında değişir. Kükürt oranı ise % 0.25-0.75 arasında olabilir (Hamit, 2006).

Bakır özütlemesi, Klasik bakır hidrometalurjisi. Hidrometalurjik bakır üretimi, düşük tenörlü cevher ve madencilik işlem artıklarındaki bakır minerallerinin uygun sıvılarla çözündürülmesine, yani özütlenmesine dayanır. Metal yüklü özütleme solüsyonlarından bakır hurda veya sünger demirle çöktürülerek veya elektroliz yoluyla kazanılır (Şekil 2.3).

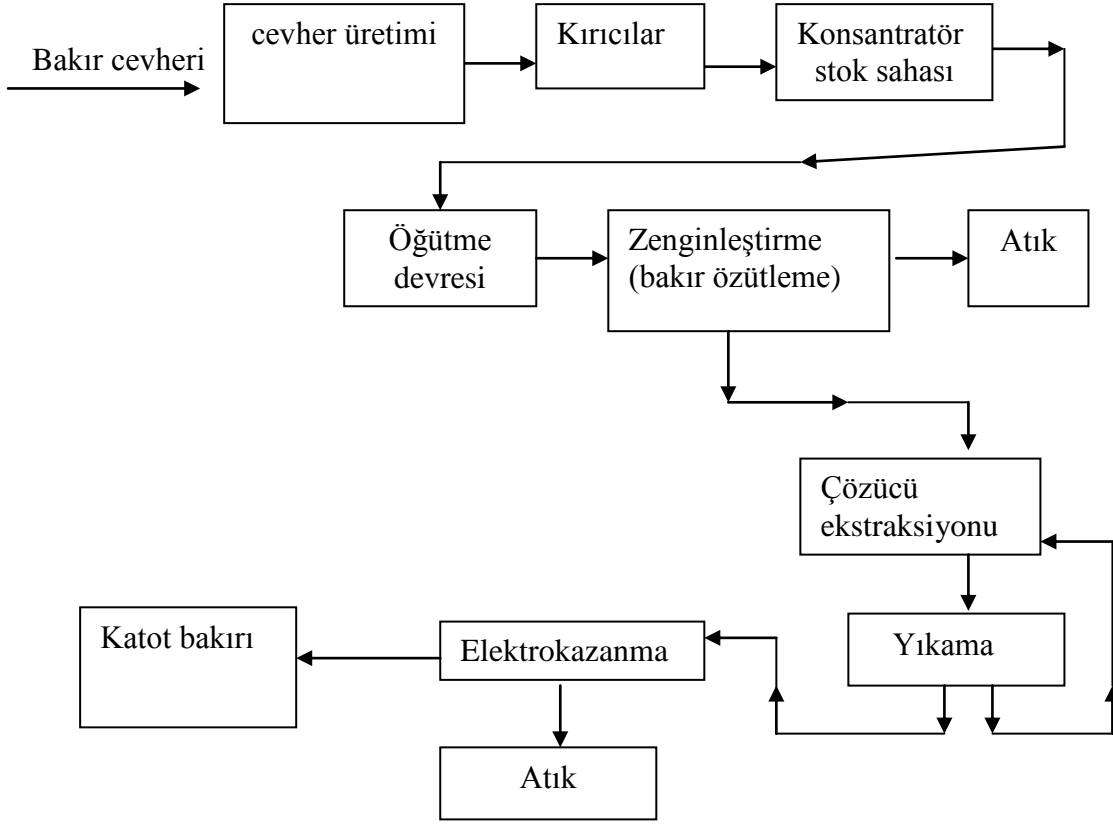
Bakır cevherlerinde özütleme yöntemi, Bakır cevherlerinde özütleme yöntemi, pasada, planlanmış cevher yığınlarında ve yerinde olmak üzere üç şekilde uygulanır. Pasa ve yığınlarda uygulanan özütleme işlemi birbirlerine benzer. Zayıf asidik çözeltiler yığına yavaşça beslenerek bakır çözeltiliye geçirilir. Ortamda sülfürlü mineraller varsa, zayıf asit, havanın yığının içinden yukarı doğru hareketi sırasında doğal olarak elde edilir; aksi takdirde çözeltiliye sülfirik asit ilave edilir.

Planlı yığınların optimum yüksekliği malzeme özellikleri, topoğrafya ve hava akışı ihtiyaçlarına bağlı olarak değişir. Genelde 40-60 m'lik yükseklik uygulanır. Yığının kapladığı alan, topoğrafyaya ve çözeltili akışına bağlıdır. Ortamda kil varsa veya özütleme yapılacak malzeme kırılmışsa, aşırı sıkışmayı ve dolayısıyla geçirgenlik azalmasını önlemek için daha az yükseklikte yığılma (5-15 m) yapılır. Özütleme çözeltilerinin yığın ve pasa üzerinde dağıtılmasında muhtelif yöntemler kullanılırsa da en yaygın yöntem dağıtıcı fiskiye kullanımudur. Özütleme çözeltilerinin akış hızları, 1,0- 3,0 g/L bakır konsantrasyonu elde edilinceye kadar değiştirilir.

Killi ortamda çok yüksek akış oranları, yığın içinde kanalların gelişmesine yani kısa devreye yol açarak, istenmeyen çözeltili dağılımına sebep olabilir. Özütleme sisteminde bakır kazanımını belirleyen en önemli faktör cevherin minerolojik özellikleridir. Mevcut pasa yığınları genelde düşük tenörlü sülfürlü cevherlerdir. Böyle bir çevrede, eğer ortama hava verilirse, doğal bakteri büyümesi meydana gelecek ve oluşan bakteriler Özütleme işlemine yardımcı olacaktır. Sülfürlü özütleme için asit ilavesine ihtiyaç çok az veya hiç olmayabilir. Ancak kazanım, oksit mineralleri içeren pasalara oranla çok uzun sürede gerçekleşir. % 50'den fazla kazanım oranına ulaşmak için 3-5 yıl gerekebilir. Pasa boyutu, özütleme işleminde bakır kazanımını belirleyen bir sonraki en önemli faktördür. % 0,25'den fazla tenörlü bakır cevherleri için 1.3 cm altına kırılmış olan cevherlerde kazanım bir yıldan daha az bir sürede % 70'den daha fazla olabilir (Hamit, 2006).

Bakır Çözeltilerinin Çözücü Ekstraksiyonu, Bu prosesinde bakır, demir ve diğer kanyonları içeren zayıf asitli özütleme çözeltisi bakırı seçimli olarak çözeltilen alan bir organik “çözücü” ile karıştırılır. Bu organik madde bakırı bünyesine alır. Daha sonra kuvvetli asitle yıkandığında bakır çözeltiliye konsantre biçiminde geçer. Özütleme çözeltisindeki bakır konsantrasyon genelde 1-3 g/L arasındadır. Herhangi bir çözücü ekstraksiyon işleminde karşılaşılan büyük güçlükler genelde çözeltili içindeki düzensizliklerden meydana gelir. Yüksek seviyede klor içeren özütleme çözeltilerinde, organik çözeltilinin ilave olarak yıkanması gerekir. Organiklerin, asit almayı müteakip çözeltiliye verilmesi ise diğer bir sorundur (Hamit, 2006).

Elektrokazanma, Bakır yüklü elektrolit, katılan organikleri ayırma işlemine sokulur. Organik maddeden arınmış elektrolit ısı değiştiricisinden geçirilerek çözeltili ısı artırılıp su, harcanmış elektrolit ve reaktiflerin ilave edildiği sirkülasyon tanklarına gelerek buradan elektroliz hücrelerine pompalanır. Elektroliz esnasında kurşun anotun aşınmasını engellemek için bu safhada genelde kobaltlı sülfat ilave edilir. Bakır, bakırdan yapılmış katod üzerinde veya paslanmaz çelik katod üzerinde toplanır (Hamit, 2006).



Şekil 2.3. Özütleme yöntemi ile bakır üretim şeması (Hamit, 2006).

3. AĞIR METAL İÇEREN ATIKSULARIN ARITIM VE GERİ KAZANIM YÖNTEMLERİ

Endüstrilerden kaynaklanan inorganik atıksuların içerdiği Cd, Cu, Ni, Zn gibi toksik metaller besin zincirinde birikme eğilimi gösterirler. Ağır metallerin, sucul çevrede yüksek çözünürlüğü nedeniyle canlı organizmalar tarafından absorbe edilebilirliği yüksektir. Besin zincirine bir kere girmeleriyle birlikte insan vücudunda geniş konsantrasyonlarda ağır metal birikebilir. Bu nedenle metal içerikli atıksuların alıcı ortama desarjından önce arıtılması gerekmektedir. Son yıllarda hem atıksu üretim miktarını azaltmak hem de arıtılan suyun kalitesini artırmak için ağır metal içeren atıksularda farklı arıtım teknolojileri geliştirilmiştir (Kurniawan ve diğ., 2006).

Kimyasal çöktürme, koagülasyon-flokülasyon, flotasyon, iyon değiştirme ve membran filtrasyon gibi teknikler üzerinde çalışılmıştır. Atıksu arıtımında temel amaç, suyun kirlilik derecesinin kullanım amacına göre istenilen düzeye getirilmesidir. 1980–2006 yılları arasında ağır metal arıtımı üzerine 120 civarında çalışma yapılmıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde; ağır metal içeren atıksuların arıtımında en çok iyon değiştirme ve membran filtrasyonu yönteminin çalışılmış olduğu görülmektedir (Sözbir, 2002).

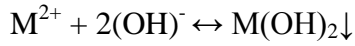
Tayland ve Türkiye’de elektrokaplama atıksularının arıtımı için kimyasal çöktürme yaygın olarak kullanılmaktadır. Tayland ve Çin’de inorganik atıksulardan ağır metal gideriminde koagülasyon ve flokülasyon da kullanılmaktadır. Yunanistan ve ABD’de flotasyon cazip olan bir yöntemdir. Son yıllarda İtalya ve İspanya’da ağır metal içeren atıksuların arıtımında iyon değiştirme önde gelmektedir. Son zamanlarda inorganik atıksu arıtımı için membran ayırma hızlı bir şekilde elverişli olarak kullanılmaya başlanmıştır. Membran filtrasyonunun; ultrafiltrasyon, nanofiltrasyon ve ters osmoz gibi farklı tipleri mevcuttur (Kurniawan ve diğ., 2006).

Elektrodiyaliz, membran elektroliz ve elektrokimyasal çöktürme gibi elektro arıtmalar da son dönemde popüler olmaya başlamıştır. Ağır metal içeren atıksular için çeşitli fizikokimyasal arıtmaların tanımları ve teknik anlamda uygulanabilirlikleri aşağıda açıklanmıştır.

3.1 Kimyasal Çöktürme

Endüstride çalıştırılması ekonomik ve daha basit olduğundan bugüne kadar en yaygın kullanılan proses kimyasal çöktürmedir. Çözünmüş metal iyonları, çöktürücülerle birlikte kimyasal reaksiyona girerek çözünmeyen katı faza dönüştürülürler. Çözeltilerde metal çöktürme tipik olarak hidroksit formunda gerçekleşir.

Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderim mekanizması:



Burada M^{+2} ve $(OH)^{-}$ sırasıyla çözünmüş metal iyonlarını ve çöktürücüyü ifade ederken $M(OH)_2$ çözünmeyen metal hidroksiti tanımlar. Kimyasal çöktürmenin dezavantajları da vardır bunlardan biri genellikle arıtılmış atıksuyun toplam çözünmüş katı miktarının net bir artış göstermesidir. Diğer dezavantajı ise arıtılması gerekli fazla miktarda çamur oluşmasıdır (Kurniawan ve diğ., 2006).

Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderimi hidroksit çöktürme ve sülfür çöktürme ile gerçekleştirilmektedir. Kimyasal çöktürme ile ağır metal gideriminde aynı çöktürücü ve aynı pH'da başlangıç metal konsantrasyonu ve optimum çöktürücü doz giderim verimini etkilemektedir. Optimum çöktürücü doz ve başlangıç metal konsantrasyonu artırdıkça giderim verimi artmaktadır (Çizelge 3.1).

Çizelge 3.1. Kimyasal çöktürme ile ağır metal giderimi (Kurniawan ve diğ., 2006).

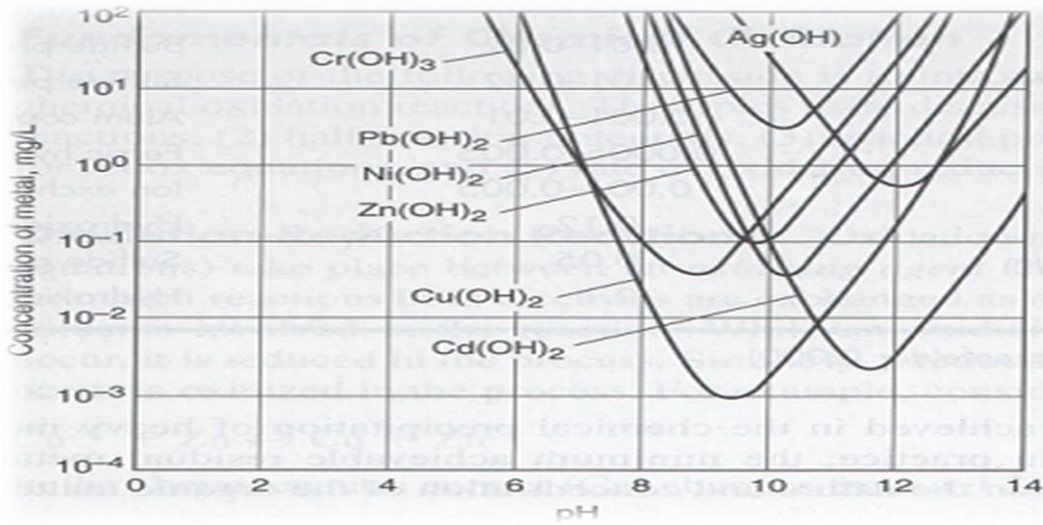
Metaller	Çöktürücü	Optimum Çöktürücü Doz	Başlangıç Metal Kons.	Optimum pH	Giderim Verimi
Zn(II)	Ca(OH) ₂	10	450	11,0	99,77
Cd(II)	Ca(OH) ₂	10	150	11,0	99,67
Mn(II)	Ca(OH) ₂	10	108.5	11,0	99,30
Zn(II)	Ca(OH) ₂	100	450	11,0	99,91
Cd(II)	Ca(OH) ₂	100	150	11,0	99,73
Mn(II)	Ca(OH) ₂	100	108.5	11,0	99,95

3.1.1 Hidroksit çöktürme

Hidroksit çöktürme, uygulama kolaylığı, düşük maliyetli ve pH kontrol kolaylığı nedeniyle yaygın olarak kullanılan kimyasal çöktürme tekniğidir. Yaygın olarak kullanılmasına rağmen, hidroksit çöktürmesinin bazı dezavantajları vardır:

- Hidroksit çöktürmesi büyük hacimlerde düşük yoğunluklu çamur üretir ve bu susuzlaştırma ve arıtma sorunları çıkarabilir.
- Bazı metal hidroksitleri amfoterdir ve karışık metallerin hidroksit çöktürmesi sorun oluşturabilir, bir metal için ideal pH çözelti içine başka bir metal ilavesi olabilir (Fu ve Wang, 2010).

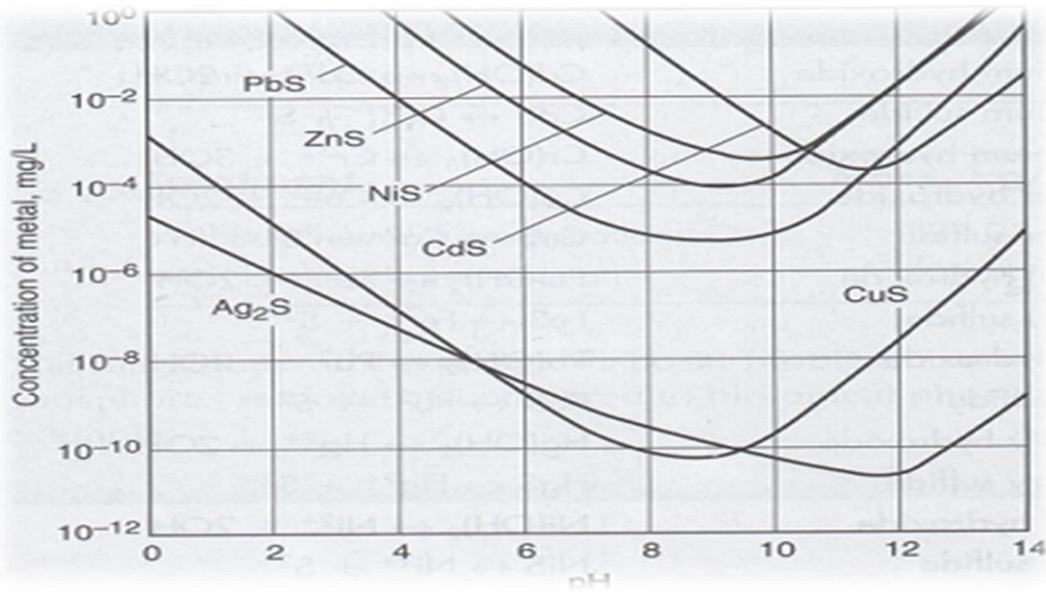
Bazı metal hidroksitlerin pH ile değişimleri şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Bazı metal hidroksitlerin pH ile değişimleri.

3.1.2 Sülfür çöktürme

Sülfür çöktürmede, toksik ağır metallerin iyonlarının arıtımı için etkili bir işlemdir. Temel avantajlarından biri sülfür kullanarak metal sülfür çökeltilerinin çözünürlüklerinin olmasıdır. Metal sülfür çamurları metal hidroksit çamurlarından daha iyi yoğunlaşma ve susuzlaştırma özellikleri gösterir. Sülfür çöktürme işleminin kullanımının tehlikeleri vardır. Asidik ortamlarda sülfür çöktürme ağır metal iyonlarının toksik H₂S gazı yaymasına neden olabilir. Bazı metal sülfürlerin pH ile değişimleri şekil 3.2’de verilmiştir (Fu, 2010).



Şekil 3.2. Bazı metal sülfürlerin pH ile değişimleri

3.2 Koagülasyon-Flokülasyon

Temel olarak koagülasyon prosesi eklenen koagülantlar tarafından koloidal partiküllerin destabilizasyonu ve sedimentasyonuna dayanır. Koagülantlar yardımıyla kararlılığı bozulan partiküllerin floklar oluşturmasıyla koagülasyon işlemini flokülasyon takip eder. Koagülasyon-flokülasyon prosesinde etkili ağır metal giderimi için pH aralığı kimyasal çöktürmede olduğu gibi 11–11,5 arasında tutulur (Çizelge 3.2). Koagülasyonun en temel avantajları; çamur dengesi (kararlılığı), bakteriyel etkisizlik kapasitesi sayılabilir. Bu işlem genel olarak pH ayarlamasını ve demir/alüminyum tuzlarının eklenmesini kapsamaktadır. Bu avantajlara rağmen kimyasal tüketiminden kaynaklanan yüksek işletme masrafı söz konusudur (Kurniawan ve diğ., 2006).

Çizelge 3.2. Koagülasyon-flokülasyon kullanarak ağır metal giderimi (Kurniawan ve diğ., 2006).

Metaller	Koagülant	Koagülant Dozu	Başlangıç Metal Kons.(mg/L)	Optimum pH	Giderme Verimi(%)
Zn(II)	Na ₂ S	100	450	11	99,91
Cd(II)	Na ₂ S	100	150	11	99,73
Mn(II)	Na ₂ S	100	108,5	11	99,95
Cu(II)	Poli ferrik sülfat	25	20	10–11,5	99,6
Cu(II)	Poli akrilamit	5	20	10–11,5	95
Cd(II)	Fe(OH) ₃	NA	37	11,0	96

3.3 İyon değiştirme

İyon değiştirme, ağır metal iyonlarının, elektrostatik kuvvet ile fonksiyonel grup halinde katı yüzeyinde tutularak, ortamdaki farklı türdeki iyonlarla değiştirilmesi ilkesine dayanır. Bu işlemde çözelti bir reçine yatağından geçirilirken, ya katyonlar ya da anyonlar seçici olarak ayrılırlar. İyon değiştirici reçineler ya sentetik reçinelerdir ya da doğal reçinelerdir. İyon değişimi proseslerinde kullanılan malzemeler arasından çözüldüğü ağır metalleri uzaklaştırmak için genellikle sentetik reçineler tercih edilir. İyon değişim reçineleri ile ağır metal iyonlarının tutulması pH, sıcaklık, başlangıç metal konsantrasyonu, temas süresi gibi değişkenlerden etkilenir (Çizelge 3.3). Su arıtımında yaygın olarak sertlik giderimi amacıyla kullanılır. İyon değiştirme yumuşatmanın yanı sıra, baryum, arsenik, krom, flor, nitrat ve uranyum gibi zehirli veya radyoaktif metallerin giderilmesinde de sıkça kullanılır. Atıksu bünyesindeki istenmeyen anyon veya katyonların uygun bir anyon veya katyon tipi iyon değiştirici kolonda tutulması sırasında kullanılan maddeler; alüminyum silikatlar, zeolit, sentetik reçineler ve sülfatlanmış hidrokarbonlardır. İyon değiştirici ortamının faydalı ömrü, değiştirilen iyon miktarına, geçen atıksu debisine ve bu ortamın rejenere etmek için gerekli çözeltinin konsantrasyonuna bağlıdır.

Dezavantajı; iyon değiştiricilerde tutulan ağır metallerden ve yağ, gres, kum, kil, kolloidal silika ve mikroorganizmalardan kaynaklanan kirliliğin yaşanabilmesidir. Bu durumda, uygun temizleme programı uygulanarak eski verim sağlanabilmektedir.

Çizelge 3.3. İyon değiştirme kullanılarak ağır metal giderimi (Kurniawan ve diğ., 2006).

Metaller	İyon Değiştirici	İyon Değiştirici Niteliği	Başlangıç Metal Kons.	Giderim Verimi (%)	Adsorpsiyon kapasitesi (mg/g)
Cu(II)	Klinoptilolit	Zayıf asidik iyon değişt.	100	90	4,10
	Sentetik zeolit	Zayıf asidik iyon değişt.	100	100	43,8
Zn(II)	Klinoptilolit	Zayıf asidik iyon değişt.	100	90	3,47
	Sentetik zeolit	Zayıf asidik iyon değişt.	100	100	32,63
Cd(II)	Klinoptilolit	Zayıf asidik iyon değişt.	100	90	5,91
	Sentetik zeolit	Zayıf asidik iyon değişt.	100	100	50,48

3.4 Adsorpsiyon

Bir maddenin diğer bir madde yüzeyinde veya iki faz arasındaki ara yüzeyde konsantrasyonunun artması ya da bir başka ifadeyle moleküllerin, temas ettikleri yüzeydeki çekme kuvvetlerine bağlı olarak o yüzeyle birleşmesidir.. Adsorpsiyon prosesi tasarımı ve işletimi birçoğ durumda yüksek kalitede arıtılmış atık su üretir. Ek olarak adsorpsiyon bazen tersinir olduğu için, adsorbentler uygun desorpsiyon işlemi ile rejenere edilebilmektedir.

Geniş yüzey alanı, yüksek adsorplama kapasitesi ve yüzey reaksiyonları gibi özelliklerinden dolayı Cu^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{6+} gibi metallerin gideriminde adsorban olarak aktif karbon kullanılmaktadır. Kullanılan diğer adsorbanlar karbon nanotüp adsorbentler, düşük maliyetli adosrbentlerdir.

Adsorpsiyonu etkileyen bazı faktörler şunlardır:

i. pH: Hidronyum ve hidroksil iyonları kuvvetle adsorbe olduklarından, diğer iyonların adsorpsiyonu çözelti pH'ından etkilenir. Ayrıca asidik veya bazik bileşiklerin iyonizasyon derecesi de adsorpsiyonu etkiler.

ii. Sıcaklık: Adsorpsiyon işlemi genellikle ısı veren bir tepkime biçiminde gerçekleşir. Bu nedenle azalan sıcaklık ile adsorpsiyon büyüklüğü artar.

Açığa çıkan ısının genellikle fiziksel adsorpsiyonda yoğunlaşma veya kristalizasyon ısıları mertebesinde, kimyasal adsorpsiyonda ise kimyasal reaksiyon ısıları mertebesinde olduğu bilinmektedir.

iii. Yüzey alanı: Adsorpsiyon bir yüzey işlemi olduğundan, adsorpsiyon büyüklüğü spesifik yüzey alanı ile orantılıdır. Adsorplayıcının partikül boyutunun küçük, yüzey alanının geniş ve gözenekli yapıda olması adsorpsiyonu artırır.

Adsorplayan madde yüzeyi ile adsorplanan kimyasal arasındaki çekim kuvvetlerine bağlı olarak gerçekleşen üç tür adsorpsiyon işlemi tanımlanmaktadır.

a-) Fiziksel Adsorbsiyon (Van der Waals Adsorbsiyonu): Van der Waals kuvvetlerinin bir sonucu olarak görülen adsorbsiyon fiziksel adsorbsiyon olarak adlandırılır. Fiziksel adsorbsiyona neden olan kuvvetler bir gazın yoğunlaşmasına neden olan kuvvetler ile aynı tiptedir. Fiziksel adsorbsiyon genellikle düşük sıcaklıkta gözlenir ve bağıl olarak düşük enerjili bir adsorbsiyonla karakterize edilir. Fiziksel adsorbsiyon işleminde verilen ısı, gaz yoğunlaşması işleminde verilen ısının miktarı kadardır. Adsorbsiyon miktarı sıcaklığın artması veya adsorbe edilen bileşiğin kritik sıcaklığının biraz üzerine çıktığı takdirde hızlı bir şekilde azalır. Fiziksel adsorbsiyonu, gaz-katı sisteminde gaz basıncını, benzer şekilde sıvı-katı sisteminde de çözünenin konsantrasyonunu değiştirerek etkilemek mümkündür (Yalçuk, 1999; Büyükgüngör, 2003).

b-) Kimyasal Adsorbsiyon: Eğer, çözünen ve adsorbent kimyasal bağ yapıyorsa, olay kimyasal adsorbsiyon olarak adlandırılır. Kimyasal olarak adsorbe edilmiş moleküllerin ara yüzey içinde serbest olarak hareket edemeyeceği düşünülür. Kimyasal adsorbsiyon işlemleri, yüksek enerjili adsorbsiyon işlemleridir. Çünkü çözünen, adsorbent üzerindeki aktif merkezlerle kuvvetli bağlar oluşturur. Adsorbent ve çözünen arasındaki bağ kimyasal tepkimelerde olduğu gibi, sıcaklık artışı ile daha da kuvvetlenir. Kimyasal adsorbsiyon genelde tersinmez bir olaydır.

Kimyasal adsorbsiyona, fiziksel adsorbsiyonda olduğu gibi kolayca etki yapılamaz ve tek tabakadan fazla adsorbsiyon sağlanamaz. Çünkü kimyasal adsorbsiyonda ortaya çıkan ısı, fiziksel adsorbsiyonda ortaya çıkan ısıdan daha yüksektir ve bir yüzey bileşigi oluşumu söz konusudur (Yalçuk, 1999; Büyükgüngör, 2003).

c-) İyonik Adsorbsiyonu: Yer değiştirme adsorbsiyonu olarak da adlandırılan bu adsorbsiyon, yüzeyde yüklü bölgelere elektrostatik kuvvetler ile çözeltideki iyonik karakterdeki çözünmüş maddelerin çekilmesi olayıdır.

Eşit yüklü iyonlar için, moleküler büyüklük adsorbsiyonun tercih şeklini belirler, genellikle daha küçük iyon tercih edilir. Adsorbsiyon olaylarının çoğu, bu üç adsorbsiyon türünün bileşimidir. Bu nedenle bir adsorbsiyon olayında fiziksel ve kimyasal adsorbsiyonu ayırt etmek genel olarak kolay değildir (Yalçuk, 1999).

3.5 Membran Filtrasyon

Membran filtrasyon, sıvıyı yarı geçirgen bir membran kullanılarak iki akışkana ayıran basit bir teknolojidir. Membranlar seçici-geçirgen özellikte olup bir karışımında bazı bileşenlerin geçişine izin verirken diğer bileşenleri tutar. Membranların farklı tipleri ile ağır metal giderimi vardır. Kullanım kolaylığından ve az yer kapladığından tercih edilir. Atık sulardan metalleri gidermek için kullanılan membran prosesleri ultrafiltrasyon, ters osmoz ve nanofiltrasyondur (Fu, 2010).

3.5.1 Ultrafiltrasyon (UF)

Ultrafiltrasyonda ağır metalleri ayırmak için geçirgen membranlar kullanılır. Membran gözenek boyutundan daha büyük olan makro moleküller filtrede kalırken, düşük molekül ağırlıklı çözünenlerin ve suyun geçişine izin verilir (Kurniawan v.d., 2006).

UF, yarı geçirgen membranların kullanıldığı ters osmoz prensibine benzeyen basınçlı membran filtrasyon metodudur. Ters osmoz prosesine göre daha düşük basınç uygulanır (Büyükgüngör, 1999).

3.5.2 Ters osmoz (RO)

Ters osmoz sudan makro moleküllerin ve çözünebilir iyonların ayrılmasını amaçlayan bir prosestir. Basınç odaklı bir membran işlemidir.

Ağır metal tutulurken su membrandan geçirilir. Besleme solüsyonunun ozmotik basıncından daha büyük hidrostatik basınç uygulayarak katyonik bileşikler sudan ayrılır. UF ve NF ile karşılaştırıldığında RO inorganik çözümlerden ağır metal gidermede daha etkilidir.

3.5.3 Nanofiltrasyon (NF)

NF, UF ile RO arasında bir prosestir. Nanofiltrasyon atık sudan nikel, krom, bakır ve arsenik gibi ağır metal iyonlarının giderimi için gelecek vaat eden bir teknolojidir. Nanofiltredeki yüklü anyonlar ve geri çevrilen deşarjdaki metal iyonları arasında bir potansiyel oluşur. UF, NF ve RO kullanılarak ağır metal giderimi çizelge 3.4'te verilmiştir.

Bu durum sisteme elektriksel bir özellik verir. Nanofiltrelerde daha düşük basınç gerektiğinden bu filtreler arıtmanın işletme maliyetinin düşmesine neden olur (Kurniawan ve diğ., 2006).

Çizelge 3.4. UF, NF veya RO kullanılarak ağır metallerin giderimi (Kurniawan ve diğ., 2006).

İşlem Türü	Membran Türü	Metaller	Başlangıç Metal Kons.	Optimum pH	Giderim Verimi(%)
UF	YM10	Cu(II)	78,74	8.5–9.5	100
UF	UPM–20	Ni(II)	10,00	NA	100
UF	HL	Ni(II) Co(II)	25,00 25,00	NA NA	99,9 95,0
NF	HL	Ni(II)	NA	4–8	96,49
RO	Poliamid	Cu(II)	200	4–11	98
RO	Polisülfon	Cu(II)	NA	3–5	98
RO	ULPROM	Cu(II) Ni(II)	50,00 50,00	7-9 7-9	100 100

3.6 Flotasyon

Flotasyon sıvı fazda bulunan katıların ya da dispers formdaki sıvıların gaz kabarcıklarına tutunarak ayrılması şeklinde gerçekleştirilen bir arıtma yöntemidir. Kabarcıklara tutunan ağır metal içerikli partiküller gaz kabarcıklarının yükselmesiyle çözeltiden ayrılmaktadır.

Flotasyon yöntemi çöktürme ile ayırımdan daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Ancak bazı durumlarda partiküllerin tamamı sistemden uzaklaştırılamamaktadır (Kurniawan ve diğ., 2006).

Flotasyon aşağıdaki şekilde sınıflandırılabilir;

- Çözünmüş hava flotasyonu (DAF)
- Hava flotasyonu
- Vakum flotasyonu
- Elektroflotasyon

Metal içeren atıksular için yaygın olarak çözünmüş hava flotasyonu kullanılmaktadır (Kurniawan ve diğ., 2006).

3.7 Elektrokimyasal Arıtım Teknikleri

3.7.1 Elektrodializ (ED)

ED elektriksel potansiyelin sağlanmasıyla çözeltideki yüklü parçacıkların iyon değiştirici membrandan geçtiği bir prosestir. İyonik yapıdaki bir çözelti ile membrana besleme yapıldığında anyonlar anyon değiştiriciden geçerek anoda, katyonlar da katyon değiştiriciden geçerek katoda taşınmaktadır. Literatürde, ED yöntemi ile metal konsantrasyonu 1000 mg/L'den fazla atıksuların etkili biçimde arıtılmadığı belirtilmektedir. Ancak metal konsantrasyonu 20 mg/L'den az olması durumunda etkin bir arıtma yöntemi olarak kullanılabilir (Kurniawan ve diğ., 2006).

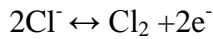
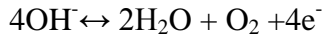
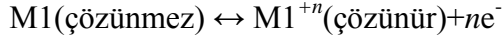
3.7.2 Membran elektroliz (ME)

ME, bir elektrolitik potansiyelle yürütülen kimyasal prosestir. Metal son işlemleri endüstrisi atıksularında, ağır metal gideriminde kullanılmaktadır.

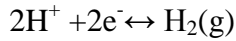
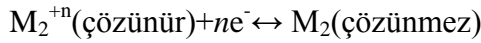
Bu amaç doğrultusunda;

- Elektro kazanım,
- Yüksek yüzey alanı katot, olmak üzere iki tip katot kullanılmaktadır.

Membrana elektriksel potansiyel uygulandığında anotta, oksidasyon reaksiyonları aşağıdaki gibi gerçekleşir:



Katot, aşağıdaki indirgenme reaksiyonları gerçekleşir:



Bu yöntemin yüksek enerji ihtiyacı, işletme maliyetinin artması açısından bir dezavantajdır. Elektrodializ aksine, membran elektroliz 10 mg/L'den daha az veya 2.000 mg/L'den daha fazla bir konsantrasyonda metal kaplama ile atık su arıtımı için kullanılabilir (Kurniawan ve diğ., 2006).

3.7.3 Elektrokimyasal çöktürme (EP)

Kontamine atık sulardan ağır metallerin giderilmesini maksimize etmek için, elektrik potansiyeli konvansiyonel kimyasal çöktürmeyi değiştirmek için kullanılmıştır.

Genel olarak, EP 2000 mg/L'den daha yüksek bir metal konsantrasyonuna sahip inorganik atık arıtılabilir. Elektrotların özelliklerine bağlı olarak, elektrokimyasal işlem ya asidik veya bazik koşullarda çalışır.

Ağır metal giderim redoks kimyasalların sürekli besleme olmadan bir elektrokimyasal hücredeki elektrokimyasal oksidasyon/redüksiyon süreçlerle yapılabilir olduğunu gösterir (Kurniawan ve diğ., 2006).

3.7.4 Elektrokimyasal depolama

Asit baz ve tuzların sudaki çözeltilerine elektrolit denir. Elektrolitler elektriği ileten ortamlardır. Elektrolit içerisinde meydana gelen olaylara elektrot reaksiyonları adı verilir.

Faraday'ın iki kanunu şöyle özetlenebilir.

- Elektroliz ile elektrotta şekillendirilen temel ürünün kütlesi, direkt olarak geçen elektriğin miktarına bağlıdır.

Sabit akım şartları altında;

$$m \propto I.t \text{ veya } m = zIt \quad (1.1)$$

Burada;

m: Temel ürünün kütlesi (g)

I: Akım (A)

t: zaman (s)

z: orantı sabitini (elektrokimyasal eşdeğer) temsil etmektedir.

z; 1 amper saniyede elektroliz sırasında serbest kalan madde miktarı olarak tanımlanır (1 Coulomb olarak isimlendirilir). Uygunluk için daha pratik bir birim, 1 amper-saat veya 3600 Coulomb'tur.

- Aynı elektrik yükünün çeşitli elektrolitlerden geçirilmesi durumunda, katotta toplanan madde miktarları, çözeltilerin elektrokimyasal eşdeğer gramları ile doğru orantılıdır.

$$\frac{m_1}{M_1 n_1 z_1} = \frac{m_2}{M_2 n_2 z_2} \quad (1.2)$$

Burada m_1 ve m_2 ana ürünün kütlesi (g),

M_1, M_2 =Molar kütle (g. Mol⁻¹)

n_1, n_2 =reaksiyondaki elektronların sayısı

z_1, z_2 =elektrokimyasal eşdeğerleri gösterir.

Denklem 1.1 ve 1.2'deki kanunlar birleştirilerek bir tek bağıntı çıkarılabilir.

(1.1) den $m = z I t$

(1.2) deki z yi çekip (1.1) de yerine koyarsak

$$m = k M / n.I.t \text{ burada } k \text{ bir sabittir veya } m = 1 / F.M/ n.I.t \quad (1.3)$$

F, Faraday sabitidir. Faraday kanunu tüm dünya tarafından kabul edilen evrensel bir sabittir. Faraday kanununun en önemli kullanımı elektrodepolama parametreleri ile film kalınlığının önceden hesaplanabilmelidir.

Sabit akımda (1.1) eşitliğinde;

$$m=ItM / nF$$

Şimdi $m=V\rho$, burada V =hacimdir.

$$V\rho =It M/nF \text{ veya } V =It M/nF.1/\rho$$

Fakat burada $V=Ax$ (A =kaplama alanı), x depolamanın derinliği

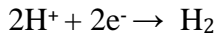
$$A.x=It M/mF.1/\rho$$

$$X=It/A M/mF.1/\rho \text{ veya } x=jt M/nF. 1/\rho$$

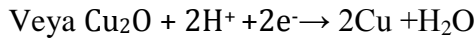
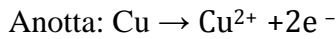
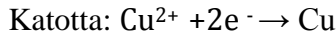
Bu % 100'lük bir akım verimi için geçerlidir. Verim düştükçe depolanan miktarda düşer. Elektrodepolama işlemi için katodik reaksiyon büyük bir öneme sahiptir. Metal depolamanın genel eşitliği;



Buna hidrojen açığa çıkması da eşlik eder.



Katotta oluşan diğer reaksiyonlarda olabilir. Örneğin;



Elektrot reaksiyonlarının metallerin yüzey işlemlerinde önemli bir rolü vardır.

Bu reaksiyonların kullanıldıkları alanlar;

- Bir metalin yüzeyinin doğasını kontrol etmede
- Metallerin yeniden kullanıma hazırlanması için tamiri veya temizlenmesinde,
- Uygun ve kontrollü bir kaynak sağlayarak elektrodepolama banyosundaki çözülmemiş metal seviyesinin korunmasına yardım eder.
- Seçici bir şekilde iş parçalarından metali açık devre çözeltisi veya anodik yolla kaldırarak bakır kaplı yolların oluşturulmasında kullanılır.
- Aşınan veya oksitlenen parçaların yeniden üretilmesinde kullanılır.
- Çevrecidir.

Elektrokimyasal depolama hücresinin temel parçaları bir elektrolitle kontak kurabilen bir anot ve bir katottur. Katotta, elektron kazanımı ile reaksiyona giren maddenin indirgenmesi gerçekleşir.

Diğer bir deyişle elektronlar katottan maddeye elektrolit içinde transfer olurlar. Anotta, elektron kaybıyla reaksiyona giren maddenin oksidasyonu söz konusudur. Elektronlar elektrolit içinde anoda doğru transfer olurlar. Elektrodepolama işlemlerinde genelde dikkat edilen hususlar şunlardır:

- Akım akışı elektron akışıyla aynı yönlüdür.
- Ara yüzey bölgelerinde yük transferi çok küçüktür (Özdemir, 2010).

3.7.5 Elektrotlar ve özellikleri

Çoğu elektrokimyasal sürecin karmaşıklığı teorik olarak en uygun elektrot malzemesini seçmeyi imkansız kılar. Daha çok deneysel bir yaklaşımla başlangıç seçimi yapılır. Yine de kullanılan materyalin kullanım ömrünü tahmin etmek zordur. Elektrot malzemesinin seçimi çalışılan sürece özeldir. Bununla beraber kullanılacak elektrodun seçimi yapılırken aşağıdaki özelliklere dikkat edilmesi önemlidir (Walsh, 1993)

- 1.Yüksek fiziksel dayanıklılık,
- 2.Yüksek kimyasal kararlılık,
- 3.Yüksek elektriksel iletkenlik,
- 4.Uygun bir fiziksel biçime getirmek için işlem kolaylığı,
- 5.Uygun elektrokatalitik özellikler,
- 6.Uzun kullanım ömrü,
- 7.Kirlilik yaratmaması,
- 8.Düşük maliyet,
- 9.Güvenlik,
- 10.Kolayca elde edilebilir ve onarılabilmek olması.

Bir hücre içindeki her iki elektrot yeterli mekanik dayanıklılığa, erozyona karşı dirence ve elektrolit, tepkimeye girenler ve ürünler tarafından oluşabilecek fiziksel etkilerine dayanabilme özelliklerine sahip olmalıdır. İnert elektrotlar durumunda kimyasal etkilere karşı direnç önemlidir ve korozyon, istenilmeyen oksit, hidrür veya istenilmeyen organik filmlerden hem işlem koşulları altında hem de pasif durumlarda kaçınılmalıdır. Elektrotların fiziksel şekli çoğunlukla çok önemlidir. Önceden tasarımı yapılmış bir hücrenin denetimi, bakımı sırasında uygun elektiriksel bağlantıları gerçekleştirebilmek için bu elektrotların hücreyle kolaylıkla uyum sağlayabilmesi istenir. Bir elektrotun yüzey koşulları ve şekli, gaz veya katılar gibi ürün ayrımındaki gereksinime göre dikkate alınmalıdır.

Sonuç olarak elektrot maliyeti düşük olmalıdır ve mümkün olduğu kadar uzun süre verimli şekilde kullanılabilirdir (Walsh, 1993). Yaygın olarak kullanılan elektrot malzemeleri çizelge 3.5'te gösterilmiştir.

Çizelge 3.5. En çok kullanılan elektrot malzemeleri (Walsh, 1993).

KATOTLAR	ANOTLAR
Hg, Pb, Ni	Pt, Pt/Ti, Ir/Ti, Pt-Ir/Ti(Pt/Nb, Pt/Ta)
Grafitler ve çoğu zaman organiklerle ve polimerlerle, porozite, korozyon direnci, nemliliği iyileştirmek için belli sıcaklıklarda işlem görmüş karbonun diğer şekilleri	Grafit veya karbonun diğer şekilleri
Çelikler	Alkali ortamda nikel
Çelik üzerinde düşük H ₂ aşırı gerilim materyalleri kaplaması	Boyutsal olarak kararlı anotlar Örnek: Ti üzerine Cl ₂ için Ru-Ti karışımı

Metal elektrotların genel bir üstünlüğü sahip oldukları yüksek iletkenlikleridir. Elektrotların yüzeyleri, elektrokimyasal birikim veya karbon elektrotlarda uygulandığı gibi kimyasal işlemlerle iyileştirilebilir. Metal elektrot kullanımının diğer bir yararı ise elektrot malzemesinin yapımının ve yüzeyinin temizlenmesinin kolay olmasıdır. Elektrot olarak karbonun çeşitli tipleri kullanılır. Bunlar camsı karbon, karbon lifleri, siyah karbon, grafitin çeşitli türleri ve karbon macunudur. Bunlardan en çok kullanılanı izotropik olan camsı karbondur. Bununla beraber sertlik ve kırılabilirliğinden dolayı elektrot yapımı oldukça zordur. Karbon lifleri saç teli kalınlığına benzer bir çapa sahiptir. Metal elektrotlar yapımında kullanılan kullanılan çelik, benzer malzemelere nazaran çok ucuz olduğundan önemli bir elektrot malzemesidir. Esas itibarıyla bir demir-karbon alaşımı olup, işlenebilir bir hale dökülebilir. Muhtelif cinsten çelikler, 25 veya daha fazla sayıda elementin birleşimi olabilirler ki fiziksel özellikleri buna bağlı olarak değişir (Brett ve Brett, 1993).

3.7.6 Elektrokimyasal depolamayı etkileyen parametreler

Elektrokimyasal biriktirme tekniğinde oluşan ince filmin kalitesini etkileyen bazı parametreler vardır. Bu parametreleri değiştirerek aranan özelliklere göre ince film üretmek mümkündür.

Aşağıdaki parametreler elektrodepolama etkilemektedir.

- 1) Depolama potansiyeli
- 2) Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı
- 3) Çözelti pH'ı
- 4) Akım yoğunluğu
- 5) Elektrolit sıcaklığı
- 6) Çözelti içine katılan kimyasal katkı maddeleri

Depolama potansiyeli: İnce film üretiminde depolama potansiyeli önemli rol oynamaktadır. Uygulanacak olan potansiyel aralığı dönüşümlü voltametri ile belirlenebilir. Uygulanan potansiyelin değeri filmin oluşturulabilmesi ve kalitesi için önemlidir. Elektrolite katılan maddelerin cinsi ve miktarı: Oluşan filmin içeriği ve hangi özelliklere sahip olacağı elektrolite katılan maddelerin neler oldukları ve konsantrasyonu ile doğrudan ilişkilidir (Özdemir, 2010).

Çözelti pH'ı: Depolamayı etkileyen faktörlerden biri olan elektrolit pH'ı çözelti içindeki hidrojen iyonlarının bir ölçüsüdür ve $pH = -\log_{10} aH^+$ ifadesi ile verilir.

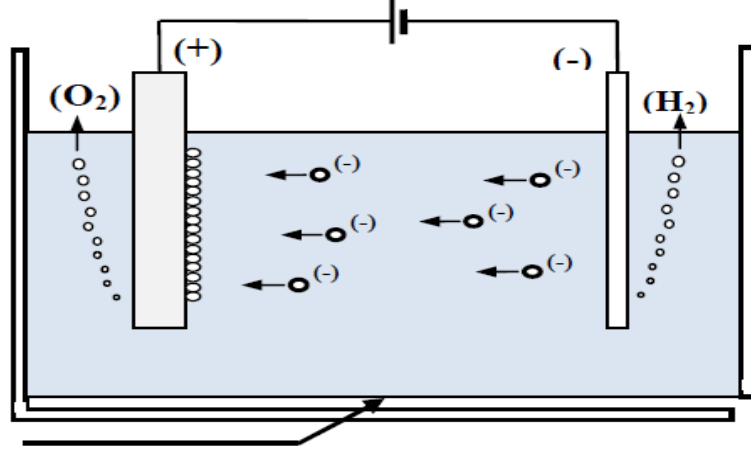
Çözeltideki pH değerinin değişmesi çözelti içindeki H iyonlarının konsantrasyonunun artması veya azalması anlamına gelmektedir. H iyonlarının çıkması sonucunda da film kalitesi etkilenir ve akım verimliliği değişir.

Akım yoğunluğu: Akım yoğunluğu elektrot yüzeyinin birim alanı başına geçen akım olarak tanımlanır. Bu özellik yüzey morfolojisini ve filmin kristal yapısını etkileyebilir. Genellikle kaliteli ince film üretmek için düşük akım yoğunlukları tercih edilir (Özdemir, 2010).

Kimyasal katkı maddeleri: Biriktirme işleminde kullanılan çözelti içine bazen katkı maddeleri katmak gerekmektedir (glisin, jelatin ve bazı organik maddeler). Katkı maddeleri ince film kalitesini arttırmak, tane büyüklüklerini düzenlemek ve bazen de depolama potansiyelini ayarlamak için kullanılır (Özdemir, 2010).

3.7.7 Elektrokimyasal depolama sistemi

Basit bir elektrokimyasal depolama sistemi Şekil 3.3'te verilmiştir. Sistem bir potansiyostat, voltmetre, çalışma elektrodu, karşıt elektrottan oluşmaktadır.



Şekil 3.3. Elektrodepolama düzeneği (Karahan, 2002).

Çalışma elektrotu; yüzeyinde çözültideki maddelerin indirgendiği veya yükseltgendiği elektrottur. Yardımcı (karşıt) elektrot; hücre içerisinde akımın iletilmesini sağlar. Çalışma elektrotu ile çift oluşturur. Soy bir maddeden yapılır.

Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte elektrodepolama sistemi bilgisayar kontrollü olarak yapılmaktadır. Bu sistemde deney tamamen bilgisayar kontrolü ile yapılmakta ve her 3,3 mikrosaniye içerisinde veri okunabilmektedir. Bilgisayarda bulunan çeşitli paket programlar yardımıyla birçok parametreler ölçülebilmekte ve aynı anda birçok farklı deney gerçekleştirilebilmektedir.

4. MATERYAL VE METOD

Bu çalışmada bakır sanayi elektroliz işleminde oluşan atık kullanılmıştır. Çalışma iki bölüm halinde yürütülmüştür. İlk bölümde bakırın sıvıya geçişinin en fazla olduğu şartlar araştırılmıştır. Deneysel çalışmalarda farklı asit türleri (sülfürik asit, nitrik asit ve hidroklorik asit), farklı asit konsantrasyonları (0.2M, 0.4M, 1.2M, 1.6M, 2M), farklı sıcaklıklar (60 °C, 75 °C, 90 °C), farklı katı/sıvı oranları (100, 200, 300) ve farklı sürelerde (10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) bakırın sıvıya geçişi incelenmiş ve özütlemenin en iyi olduğu koşullar belirlenmiştir. İkinci bölümde en iyi özütlemenin elde edildiği asit çözeltisi kullanılarak, elektrodepolama yöntemi ile anotta grafit katotta paslanmaz çelik ve anotta grafit katotta bakır elektrot kullanılarak elektrodepolama yöntemi ile farklı zaman periyotlarında (30 dk, 60 dk, 90 dk, 120 dk) bakır geri kazanımı incelenmiştir.

4.1 Elektroliz Atığının özellikleri

Çalışmada kullanılan atık bir bakır üretim tesisinden alınmıştır. Atığın alındığı tesiste mutfak eşyaları için gerekli bakır levhaları, ekstrüzyon pres ile elektrolitik lama imalatı yapılmaktadır. Tesis kendi ürettiği katod bakırdan; bakır lama, bakır boru, bakır çubuk, bakır levha, bakır şerit, bakır yassı tel ve örgülü bakır tel imalatı yapmaktadır. Kullanılan atık elektroliz işlemi sonrasında oluşan atıktır. İçerik olarak yoğun miktarda bakır metali ve bazı diğer ağır metalleri içermektedir. Atığın içeriği Çizelge 4.1’de verilmistir.

Çizelge 4.1. Elektroliz atığının içeriği

Analiz edilen metal	mg/L	mg/g
As	12,64	1,58
Ba	4,74	0,59
Be	2,37	0,3
Cr	7,11	0,89
Cu	2849,53	356,13
Cd	-	-
Co	-	-
Mn	13,43	1,68
Mo	86,9	10,86
Ni	90,06	11,26
Pb	2038,2	254,78
Sb	75,05	9,38
Zn	95,59	11,95

4.2 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Madde, Alet ve Malzemeler

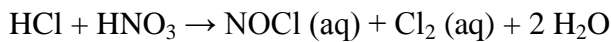
Yapılan deneyler esnasında kullanılan kimyasal maddeler Ek-A'da, alet ve malzemeler Ek-B'de verilmektedir.

4.3 Analiz Yöntemleri

Samsun Organize Sanayi Bölgesi'nde faaliyet gösteren bir bakır endüstrisinden alınan atığın içeriğini belirlemek amacıyla çeşitli analizler yapılmıştır. Bu amaçla kral suyu (aqua regia) ve EPA yöntemleri kullanılarak atık sindirim işlemine tabi tutulmuştur. Bakır konsantrasyonlarını belirlemek amacıyla Alevli Atomik Absorpsiyon Spektrometresi (AAS) kullanılmıştır.

4.3.1 Kral suyu yöntemi (Aqua regia)

Kral suyu (aqua regia) asitlerin az etki ettiği ya da etki etmediği altın ve platin gibi metallere tepkimeye girebilen kuvvetli bir asit çözeltisidir. Hidroklorik asit ve Nitrik asitin 3:1 oranında göre karıştırılmasıyla oluşur.



Atığın içerdiği Cu^{+2} konsantrasyonunu belirlemek için 2 numune ve 1 şahit numune olmak üzere üç numune kullanılmıştır. Numuneler 0,4 gr atık üzerine 2 ml HNO_3 ve 6 ml HCl konularak hazırlanmıştır.

Şahit numune 2 ml HNO₃ ve 6 ml HCl alınarak elde edilmiştir. Hazırlanan numuneler ve şahit sindirim cihazına yerleştirilmiştir. Sıcaklık 200 °C'ye ayarlanmış ve 6 saat sindirim işlemi uygulanmıştır. Numuneler ve şahit 6 saat sonunda alınarak süzölmüş ve 50 ml'ye tamamlanmıştır. Numuneler cam şişelerde ölçöme kadar saklanmıştır. Sindirim işlemi uygulanan numunelerde Cu²⁺ konsantrasyonu AAS ile ölçölmüştür.

4.3.2 EPA yöntemi

EPA yöntemine göre atığın sindiriminde 2 numune ve 1 şahit numune olmak üzere üç numune kullanılmıştır. Numuneler için 0,5 gr atık tartılarak üzerine 7,5 ml HNO₃ ve 2 ml H₂O₂ ilave edilmiştir. Şahit numune 7,5 ml HNO₃ ve 2 ml H₂O₂ ile elde hazırlanmıştır. Numuneler ve şahit sindirim cihazına yerleştirilmiş ve sıcaklık 200 °C'ye getirilerek ve 6 saat süreyle sindirim işlemi uygulanmıştır. Numuneler ve şahit 6 saat sonunda alınarak süzölmüş ve 50 ml'ye tamamlanmıştır. Numuneler cam şişelerde ölçöme kadar saklanmıştır. Daha sonra numunelerde Cu⁺² konsantrasyonu AAS ile ölçölmüştür.

4.4 Atomik Absorpsiyon Spektrometre

Bir elementin Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile analizini yapmak için o elementin önce nötral hale sonra buhar haline gelmesi, daha sonra da bir kaynaktan gelen elektromagnetik ışın demetinin yoluna dağılması gerekir. Bu işlem ya elementi bileşik halinde ihtiva eden bir çözeltinin, sis halinde yüksek sıcaklıktaki bir alev içine püskürtölmesi veya elementi bileşik halinde içeren numunenin karbon numune kabına konarak kabın elektrik arkıyla akkor haline getirilmesi suretiyle gerçekleştirilir. Tez çalışmasında kullanılan ağır metallerin AAS için ölçüm koşulları Çizelge 4.2'de görölmektedir.

Çizelge 4.2. Ağır metallerin AAS için ölçüm şartları (APHA, AWWA, WEF., 1995).

Element	Dalga Boyu (nm)	Alev Gazları	Tanımlama Limiti (mg/L)	Duyarlılık (mg/L)	Optimum Konsantrasyon Aralığı (mg/L)
Cu	324.7	A-Ac	0,01	0,1	0,2-10
Zn	213.9	A-Ac	0,005	0,02	0,05-2

A-Ac: Hava-Asetilen

AAS cihazıyla ortamdaki metal binde birkaç hata ile litrede miligram cinsinden ölçülür. Analizi yapılan bakırın farklı konsantrasyonlarda standartları hazırlanarak AAS'de ölçülmüş ve kalibrasyon eğrisi çizilmiştir. Kalibrasyon grafiği Ek C'de verilmiştir.

4.5 Deney Düzenegi

Bu çalışmada elektroliz atığının asit çözeltileri ile özütlenmesi, asit çözeltilerinin membran filtrasyon yöntemi ile süzülmesi ve süzüntüden metallerin elektrodepolama yöntemi ile geri kazanımı gerçekleştirilmiştir. Elektroliz atığının özütlenmesi sonrasındaki görünümü Şekil 4.1'de gösterilmiştir.

Özütleme işleminde atıktan 1 gr tartılarak 100 ml erlene konulmuştur ve üzerine 100 ml asit çözeltisi eklenmiş ve Julobo SW22 su banyosunda belirli sürelerde ve belirli sıcaklıklarda karıştırılmıştır. Karıştırıcıdan alınan numuneler membran filtrasyon işleminden geçirilmiştir. Membran filtrasyon işlemi için Şekil 4.2'de gösterilen deney düzenegi kullanılmıştır. Süzme işlemimde 0,45 µm gözenekli membran filtreler kullanılmıştır. Elde edilen numunelere şekil 4.3'de gösterilen deney düzenegi kullanılarak elektrodepolama işlemi uygulanmıştır. Elektrot materyali olarak grafit ve paslanmaz çelik plakalar kullanılmıştır. Elektrotlar 1cm aralıklarla yerleştirilmiştir ve elektrotlar tamamen elektrolite batmış durumdadır.

Akım ve voltaj kontrolü GW GPC-3060D marka güç kaynağı ile sağlanmıştır. Akım 0,5 A, voltaj ise 0,8 V'a ayarlanmıştır. Elektrodepolamadan önce (yoğun şekilde Cu²⁺ içerdiği için gerekli seyreltmeler yapıldıktan sonra) ve sonra Cu²⁺ konsantrasyonları AAS ile ölçülmüştür.

Özütleme ve elektrodepolama veriminin hesaplanmasında kullanılan eşitlikler Ek D'de verilmektedir.



(a)



(b)

Şekil 4.1. Elektroliz sonrası atığının sıvıya özütleme resimleri; **a)** Su banyosunda karıştırma işlemi, **b)** Özütleme işlemi gerçekleşmiş erlenler



Şekil 4.2. Membran filtrasyon düzeneği



Şekil 4.3. Elektrodepolama düzeneği

5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 Atığın İçeriğinin Belirlenmesi

Atığın içerisindeki ağır metallerin konsantrasyonlarını belirlemek için Kral Suyu (Aqua regia) ve EPA yöntemleri kullanılarak atığa sindirim işlemi uygulanmıştır. Aqua regia ve EPA metodlarının uygulanması bölüm 4.3.1 ve bölüm 4.3.2'de anlatılmıştır. Her İki yöntemin uygulanmasından sonra Cu^{+2} konsantrasyonu AAS (Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi) ile ölçülmüştür (Çizelge 5.1).

Çizelge 5.1. Elektroliz atığının farklı sindirim yöntemleri ile tayin edilen Cu^{2+} konsantrasyonu (AAS)

	Cu^{+2} Konsantrasyonu (mg/g)
Kral suyu (aqua regia)	356,25
EPA 1	253,55
EPA 2	269,00

5.2 Farklı Asitlerle Optimum Özütleme Konsantrasyonunun Belirlenmesi

Özütleme maddesinin seçimi; özütlenecek olan maddenin fiziksel ve kimyasal karakterine, seçicilik ve reaktif maliyeti gibi faktörlere bağlıdır. Genel olarak, asit konsantrasyonunun metal ekstraksiyonuna etkisi belirgindir ve farklı sıcaklıklarda metal çözünmesini optimize etmek incelenmesi gereken en önemli faktörlerden biridir (Manis Kumar v.d., 2012).

Özütleme işleminde hangi asitin daha etkili olduğunu belirlemek için HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 asitleri kullanılmıştır. Bu amaçla 0.2M, 0.4M, 0.8M, 1.2M, 1.6M ve 2M olarak HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 çözeltileri hazırlanmıştır. Sıvı/katı oranı 200 olacak şekilde atık tartılmış ve 0.2M, 0.4M, 0.8M, 1.2M, 1.6M ve 2M HNO_3 , HCl ve H_2SO_4 ile karıştırılıp her bir asit için ayrı ayrı 6 numune elde edilmiştir. Elde edilen numuneler 90°C 'de 60 dk süreyle Julobo SW22 su banyosunda çalkalanmıştır.

Çalkalama işlemi sonrasında alınan numuneler ayrı ayrı membran filtreden geçirilerek süzülmüştür. Süzülen numuneler seyreltilmiş ve AAS ile numunelerin Cu^{+2} konsantrasyonları ölçülmüştür. Sonuçlar çizelge 5.2’de verilmiştir.

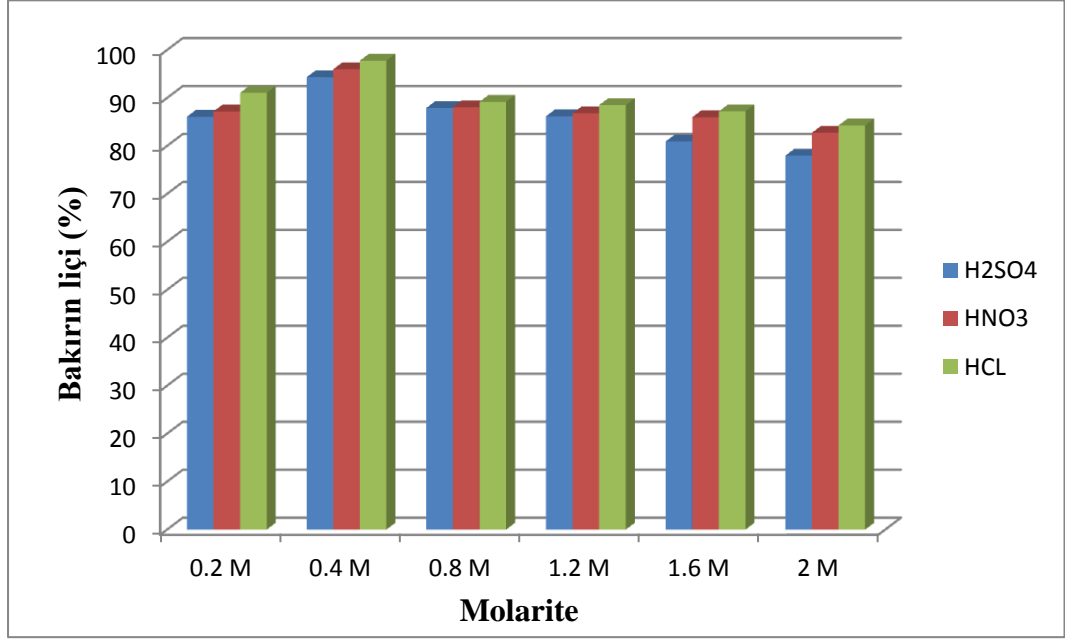
Deneysel sonuçlar incelendiğinde en yüksek bakır geri kazanımının 0,4M asit konsantrasyonunda sağlandığı belirlenmiştir. Bakır geri kazanım verimleri 0,4M H_2SO_4 için 1680,25 mg/L, 0,4M HNO_3 için 1709,75 mg/L, 0,4M HCL için ise 1741,75 mg/L olarak tespit edilmiştir. Değerlerin birbirine çok yakın olması sonucunda 3 farklı asit ile özütlenen numuneler kullanılarak elektrodepolama işlemi gerçekleştirilmiştir. Özütleme işlemi 0,4M’da, 90 °C’de 90 dk şartlarında HNO_3 , HCL ve H_2SO_4 ile gerçekleştirilmiştir.

Manis Kumar v.d., (2012) lehim malzemesinden kurşun iyonlarını özütlemek için yapmış oldukları çalışmada sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit gibi farklı asit çözeltilerini, farklı zaman aralıkları kullanarak kurşunun etkili konsantrasyonunu ve çözünmesi için özütleme maddelerinin performansı araştırılmışlar ve nitrik asitin, kurşunun çözünmesi açısından, güçlü bir oksitleyici olduğunu gözlemlemişlerdir. Asit konsantrasyonu 0,1M’den 0,2M’e yükseldiğinde kurşun özütleme yüzdesinde artış olduğunu ancak 0,3M ve 0,4M konsantrasyonunda kurşun özütleme yüzdesinin azaldığını rapor etmişlerdir. Kurşun iyonlarının özütlemesi için optimize edilmiş koşullar altında kalay iyonları da incelenmiş ama HNO_3 ile fazla reaksiyon vermediğini belirtmişlerdir.

Çizelge 5.2: Asit türü ve konsantrasyonunun Cu^{+2} özütlenmeye etkisi

Asit türü Konsantrasyon	Cu^{+2} özütlenmesi					
	HNO_3 (mg/g)	HNO_3 (%)	H_2SO_4 (mg/g)	H_2SO_4 (%)	HCL	HCL (%)
0.2 Molar	310,66	87,20	306,76	86,12	324,46	91,08
0.4 Molar	341,96	95,99	336,06	94,33	348,36	97,78
0.8 Molar	313,80	88,08	313,20	87,92	317,8	89,21
1.2 Molar	309,26	86,81	307,06	87,19	315,4	88,53
1.6 Molar	306,36	85,99	288,36	80,94	310,70	87,21
2 Molar	294,80	82,75	277,86	77,98	300,30	84,29

Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile ölçüm sonucu elde edilen veriler değerlendirilerek 3 farklı asit için 0.2M, 0.4M, 0.8M, 1.2M, 1.6M ve 2M’da atıktan özütlenen bakırın yüzdeleri hesaplanmıştır (Şekil 5.1). 0,4 M HNO_3 için % 95,99, 0,4M HCL için % 97,78 ve 0,4M H_2SO_4 için % 94,33 bakır geri kazanımı elde edilmiştir.

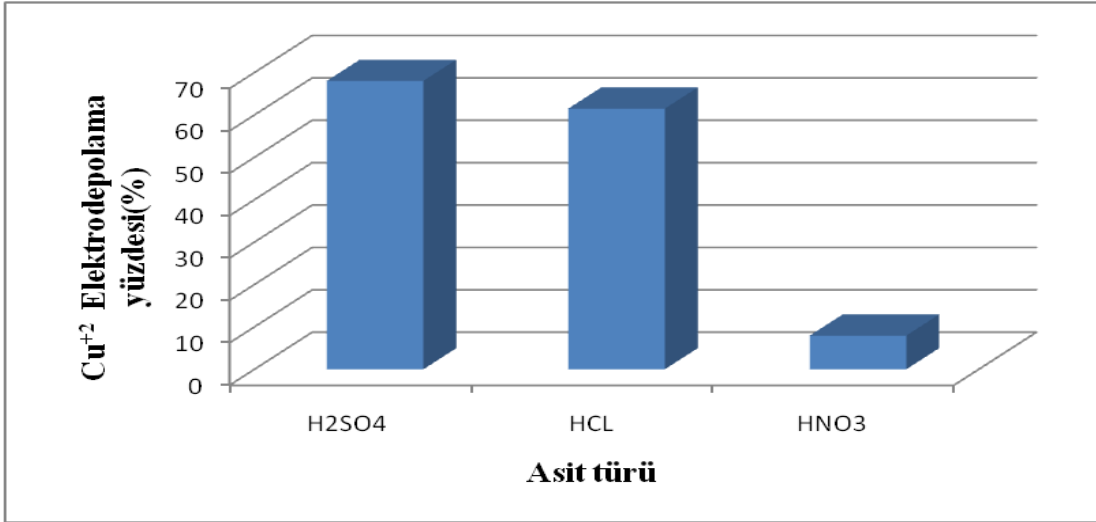


Şekil 5.1. Farklı asit türleri ve konsantrasyonları için bakırın özütlenme yüzdesi

Her biri 0.4M konsantrasyonda 3 farklı asit türü için elektrodepolama ön denemesi yapılmıştır ve bu ön deneme sonucunda HCl için % 61,5, H₂SO₄ için % 68,05 HNO₃ için % 7,95'lik elektrodepolama sağlandığı görülmüştür (Çizelge 5.3). HNO₃ için elde edilen elektrodepolama yüzdesi düşük olduğu için deneye HCl ve H₂SO₄ ile devam edilmiştir (Şekil 5.2).

Çizelge 5.3. 3 farklı asit için 90 dk elektrodepolama sonrası ön deneme sonuçları

	HCl 90 dk Elektrodepolama sonrası	H ₂ SO ₄ 90 dk Elektrodepolama sonrası	HNO ₃ 90 dk Elektrodepolama sonrası
Cu ⁺² Elektrodepolama (mg/g)	130,35	104,27	299,3
Cu ⁺² Elektrodepolama (%)	61,5	68,05	7,95



Şekil 5.2. 3 farklı asit için 90 dk elektrodepolama sonrasında elde edilen verimler

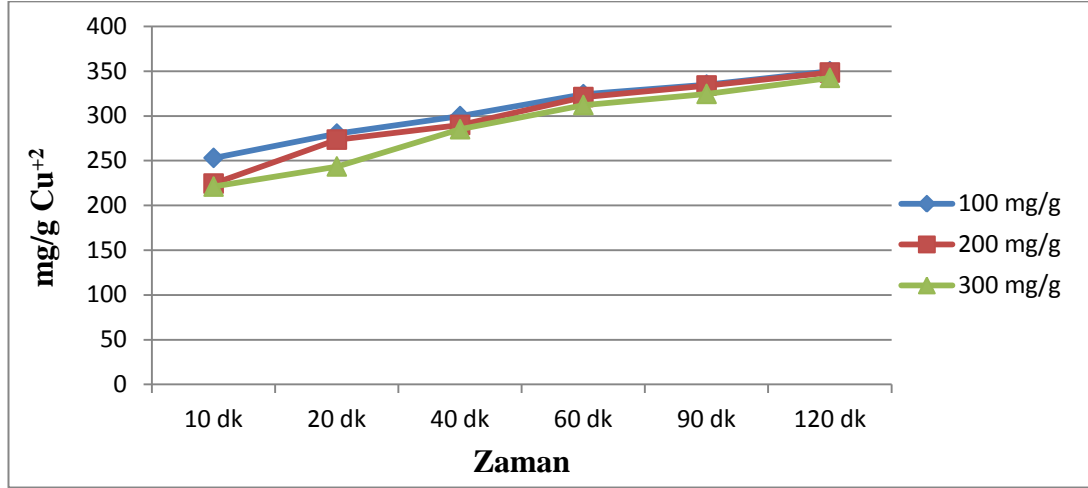
5.3 HCl ve H₂SO₄ İçin Optimum Sıvı/Katı Oranının Belirlenmesi

Sıvı/katı oranının Cu²⁺ geri kazanımı üzerine olan etkisini belirlemek amacıyla 1/100, 1/200 ve 1/300 sıvı/katı oranlarında 0,4M HCl ve 0,4M H₂SO₄ kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. 1:100 sıvı/katı oranı için atıktan 1 g tartılarak 250 ml'lik erlene konulmuş ve üzerine 250 ml 0,4M HCl eklenmiştir. 1:200 sıvı/katı oranı için atıktan 0,5 g tartılmış ve üzerine 250 ml 0,4M HCL eklenmiştir. 1:300 sıvı/katı oranı için atıktan 0,3333 g alınarak tartılmış ve üzerine 250 ml 0,4M HCl eklenmiştir. Aynı numunelerden farklı süreler için (10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) 6 seri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler membran filtreden süzölmüş ve gerekli seyreltmeler yapılarak AAS ile Cu²⁺ konsantrasyonları ölçülmüştür (Çizelge 5.4). 0,4M HCl kullanıldığında 1:100 sıvı/katı oranında, Cu²⁺ geri kazanımı 10 dk'da 253,03 mg/g, 20 dk'da 280,20 mg/g, 40 dk'da 299,75 mg/g, 60 dk'da 324,20 mg/g, 90 dk'da 334,90 mg/g, 120 dk'da 349,8 mg/g olarak bulunmuştur. Süre arttıkça geri kazanım veriminin arttığı görülmüştür (Şekil 5.4).

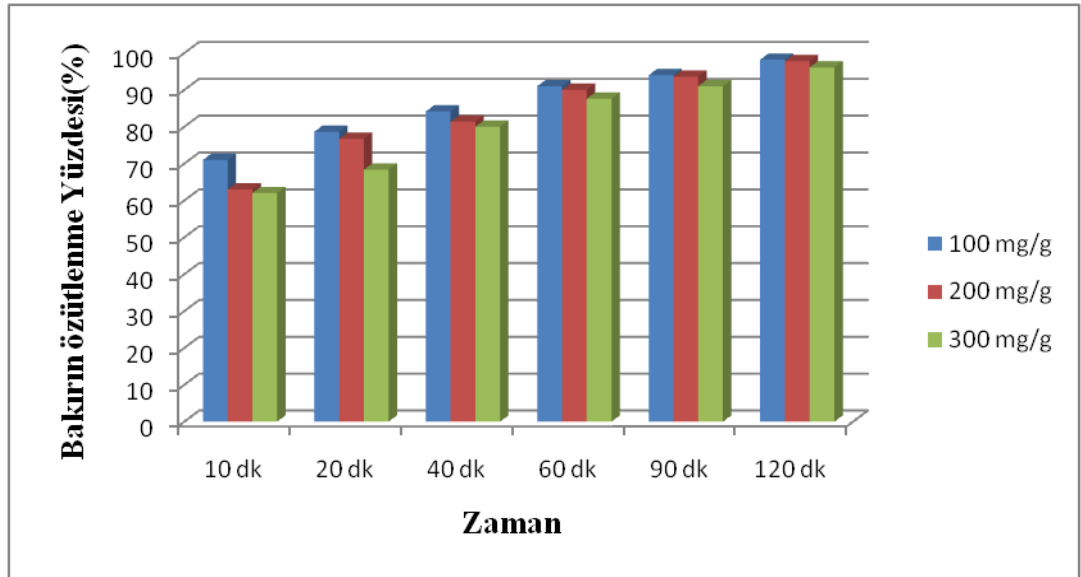
1:100, 1:200 ve 1:300 için sıvı/katı oranlarında Cu²⁺'ın sıvıya geçişinin süreyle beraber arttığı görülmüştür. 1:100 sıvı/katı oranında 120 dk'da 349,8 mg/g Cu²⁺, 1:200 sıvı/katı oranında 348,4 mg/g Cu²⁺ ve 1:300 sıvı/katı oranında 342,5 mg/g Cu²⁺ sıvıya geçirilmiştir. Sıvı/katı oranı sıvıya geçen Cu²⁺ miktarında azaldığı görülmektedir (Şekil 5.3).

Çizelge 5.4. 0.4M HCl asit için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} 'nin özütlenmesi

L/S Zaman	100 (mg/g)	100 (%)	200 (mg/g)	200 (%)	300 (mg/g)	300 (%)
10 dk	253,03	71	224,3	63	221	62
20 dk	280,2	78,65	273,45	76,75	243,48	68,35
40 dk	299,75	84,14	289,8	81,35	285,08	80
60 dk	324,2	91	320,95	90	312,12	87,6
90 dk	334,9	94	333,9	93,60	324,55	91
120 dk	349,8	98,19	348,4	97,80	342,5	96,1



Şekil 5.3. 0,4M HCl için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} 'nin özütlenmesi



Şekil 5.4. 0,4M HCl için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu^{2+} özütlenme yüzdesi

Sıvı/katı oranının Cu^{2+} geri kazanımı üzerine olan etkisi 0,4M H_2SO_4 kullanılarak da incelenmiştir. 1:100 sıvı/katı oranı için atıktan 1 g tartılmış ve üzerine 250 mL 0,4M H_2SO_4 asit eklenmiştir.

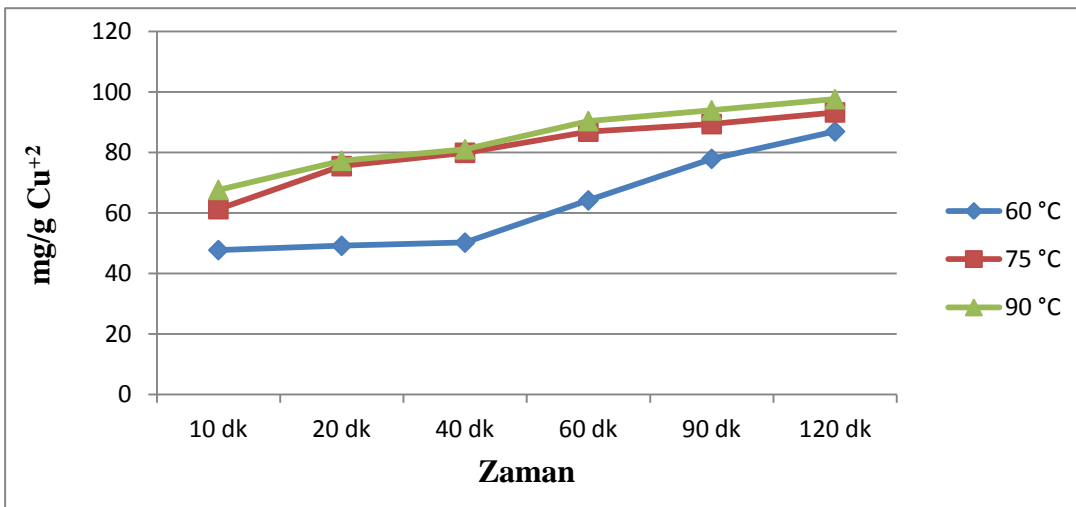
1:200 sıvı/katı oranı için atıktan 0,5 g tartılmış ve üzerine 0,4M 250 ml H₂SO₄ asit eklenmiştir. 1:300 sıvı/katı oranı için 0,3333 atıktan g tartılmış ve 250 ml'e tamlandı. Aynı numunelerden farklı süreler için (10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk) 6 seri hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler membran filtreden süzölmüş ve gerekli seyreltmeler yapılarak AAS ile Cu²⁺ konsantrasyonları ölçölmüştür (Çizelge 5.5).

0,4M H₂SO₄ için Cu²⁺ geri kazanımında 1:100 sıvı/katı oranı için Cu²⁺'nin sıvıya geçiş 10 dk'da 219,30 mg/g, 20 dk'da 246,13 mg/g, 40 dk'da 277,28 mg/g, 60 dk'da 305 mg/g, 90 dk'da 325,5 mg/g, 120 dk'da 346,75 mg/g olarak bulunmuştur. Süre arttıkça verim arttığı görölmüştür. 1:100, 1:200 ve 1:300 sıvı/katı oranında Cu²⁺'nin sıvıya geçişinin süreyle beraber arttığı görölmektedir (Şekil 5.5-Şekil 5.6).

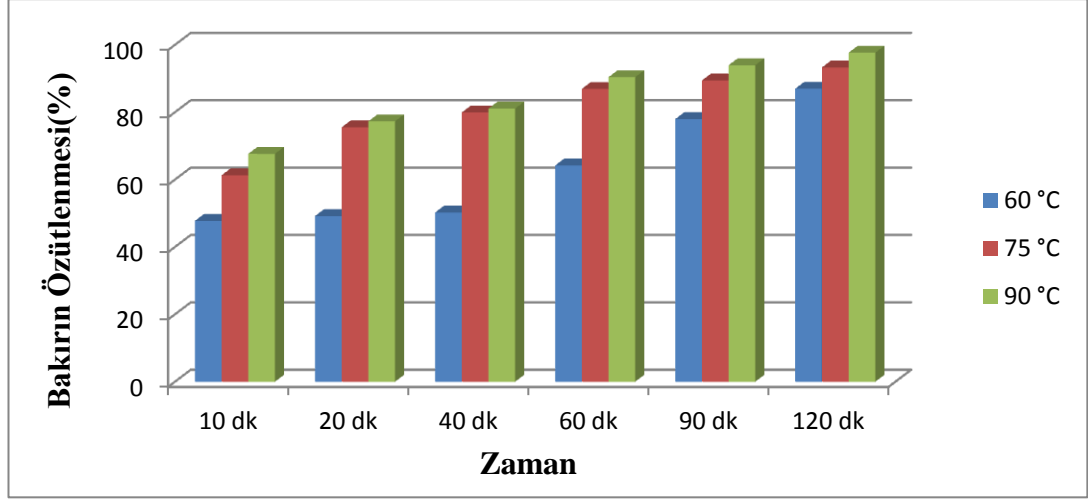
1:100 sıvı/katı oranında 120 dk'da 346,75 mg/g Cu²⁺, 1:200 sıvı/katı oranında 336,20 mg/g Cu²⁺ ve 1:300 sıvı/katı oranında 335,9 mg/g Cu²⁺ gerikazanım verimi elde edilmiştir. Sıvı/katı oranı arttıkça sıvıya geçen Cu²⁺ miktarının azaldığı görölmüştür.

Çizelge 5.5:0.4M H₂SO₄ için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu²⁺'nin özütlenmesi

L/S Zaman	100 (mg/g)	100 (%)	200 (mg/g)	200 (%)	300 (mg/g)	300 (%)
10 dk	219,3	61,56	209,05	58,68	198,56	55,74
20 dk	246,13	69,09	227,4	63,83	221,12	62,09
40 dk	277,28	77,83	243,95	68,48	240,23	67,43
60 dk	305	85,61	266,5	74,81	249,39	70,00
90 dk	325,5	91,00	289,6	81,29	274,32	77,00
120 dk	346,75	97,33	336,20	94,28	335,9	89,46



Şekil 5.5. 0,4M H₂SO₄ için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu²⁺'nin özütlenmesi



Şekil 5.6. 0,4M H₂SO₄ için farklı Sıvı/katı oranlarında Cu²⁺'nin özütlenme yüzdesi

5.4 HCl ve H₂SO₄ için Optimum Sıcaklığın ve Optimum Sürenin Belirlenmesi

Reaksiyon sıcaklığı metal ekstraksiyonu üzerinde gözle görülür bir etki gösterir. Çözeltinin sıcaklık artışı metal iyonlarının ekstraksiyon oranını artırır (Manis Kumar v.d., 2012).

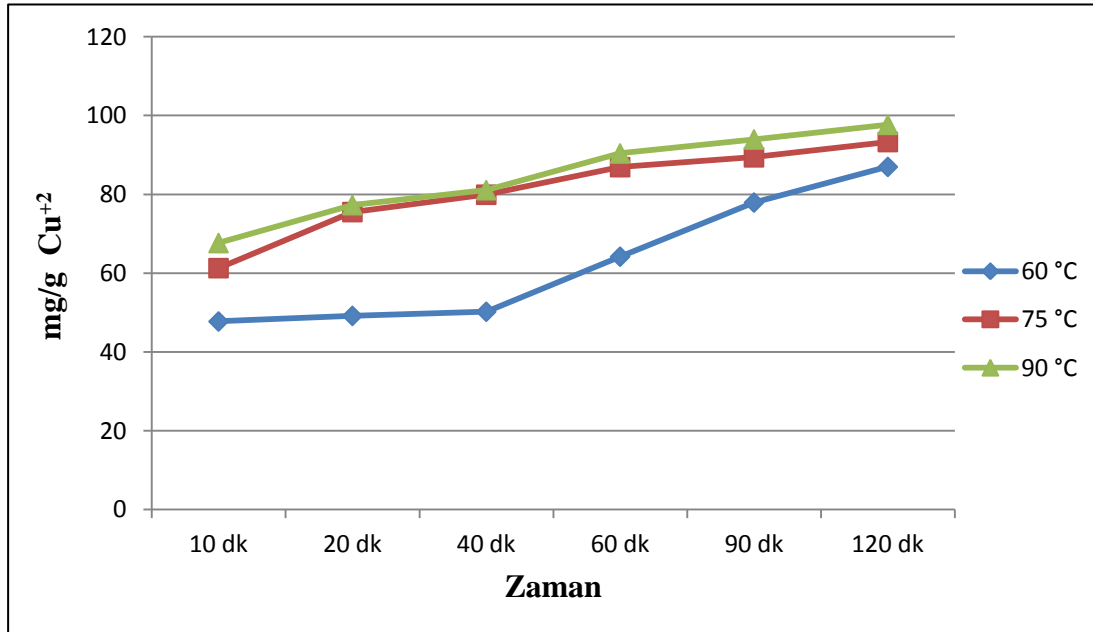
Bu bölümde 0,4M HCl çözeltisi kullanılarak 1:200 sıvı/katı oranında, 60 °C, 75 °C, 90 °C'ta karıştırma süresinin Cu²⁺ geri kazanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her sıcaklık için 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk için ayrı ayrı numuneler hazırlanmıştır. Hazırlanan numuneler julobo SW22 su banyosuna yerleştirilerek çalkalanmıştır. 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk çalkalama süresi sonunda su banyosundan alınan numuneler membran filtreden süzölmüştür. Süzölen numunelerde gerekli seyreltmeler yapılmış ve AAS ile numunelerin Cu²⁺ konsantrasyonları ölçölmüştür. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.6'da verilmiştir.

0.4 M HCl ile 1:200 sıvı/katı oranında Cu²⁺'nin çözünme oranı 60 °C'de 10 dk'da 170,15 mg/g, 20 dk'da 175,20 mg/g, 40 dk'da 178,65 mg/g, 60 dk'da 228,70 mg/g, 90 dk'da 277,70 mg/g ve 120 dk'da 309,90 mg/g olarak bulunmuştur. 75 °C'de Cu²⁺'nin çözünme oranı 10 dk'da 218,4 mg/g, 20 dk'da 261,95 mg/g, 40 dk'da 284,75 mg/g, 60 dk'da 309,7 mg/g, 90 dk'da 318,16 mg/g ve 120 dk'da 332,55 mg/g ve 90 °C'de Cu²⁺'nin çözünme oranı 10 dk'da 240,95 mg/g, 20 dk'da 275,40 mg/g, 40 dk'da 288,9 mg/g, 60 dk'da 322,1 mg/g, 90 dk'da 334,75 mg/g ve 120 dk'da 348 mg/g olarak bulunmuştur. Böylece zaman ve sıcaklık arttıkça Cu²⁺'nin sıvıya geçişinin arttığı görölmüştür (Şekil 5.7-Şekil 5.8).

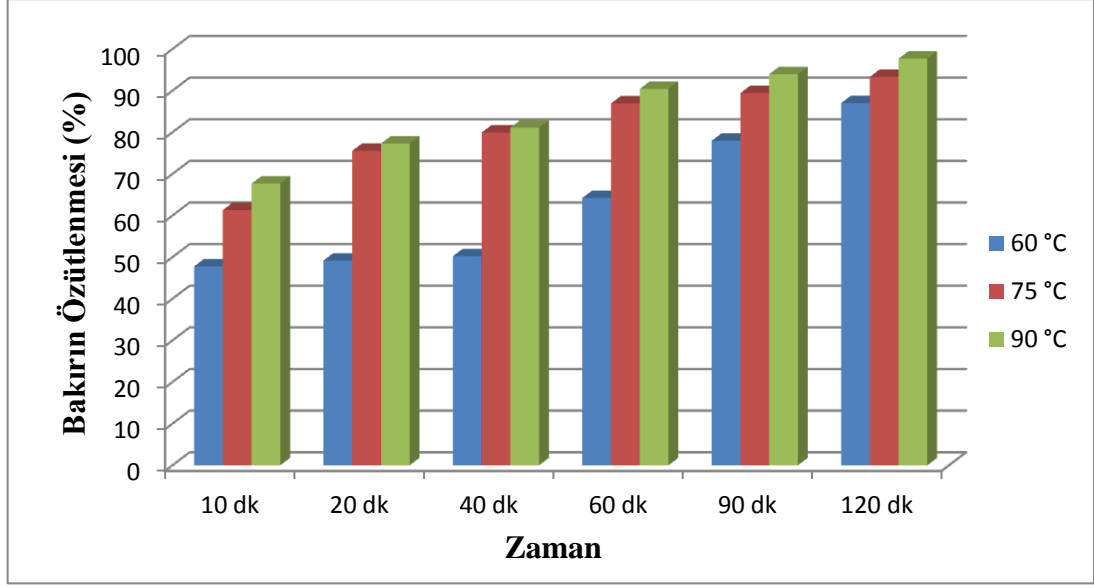
Manis Kumar v.d., (2012) lehim malzemesinden kurşunun özütlenmesinin 0,2 M HNO₃ konsantrasyonunda sıcaklığın 60 °C'den 90 °C'ye yükselmesiyle 120 dakikada % 42.23'den % 99.99'a yükseldiğini gözlemlemişlerdir ve sonraki tüm deneylerde kurşun için optimum sıcaklığı 90 °C seçmişlerdir. Ayrıca 10 ile 120 dk arasında değişen zaman etkisinin verimlilikte artış sağladığını ancak, denge durumuna ulaşıldığında, kurşun çözünmesinde önemli bir değişiklik olmadığını rapor etmişlerdir.

Çizelge 5.6. 0.4M HCl için Cu²⁺'nin özütlenmesi

Sıcaklık Zaman	60°C (mg/g)	60°C (%)	75°C (mg/g)	75°C (%)	90°C (mg/g)	90°C (%)
10 dk	170,15	47,76	218,4	61,30	240,95	67,66
20 dk	175,20	49,18	261,95	75,53	275,40	77,30
40 dk	178,95	50,23	284,75	79,93	288,9	81,09
60 dk	228,7	64,20	309,7	86,93	322,1	90,41
90 dk	277,7	77,95	318,6	89,43	334,75	93,96
120 dk	309,9	86,99	332,55	93,30	348	97,68



Şekil 5.7. 0,4M HCl için Cu²⁺'nin özütlenmesi



Şekil 5.8. 0,4M HCl için farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda Cu^{2+} 'nin özütleme yüzdesi

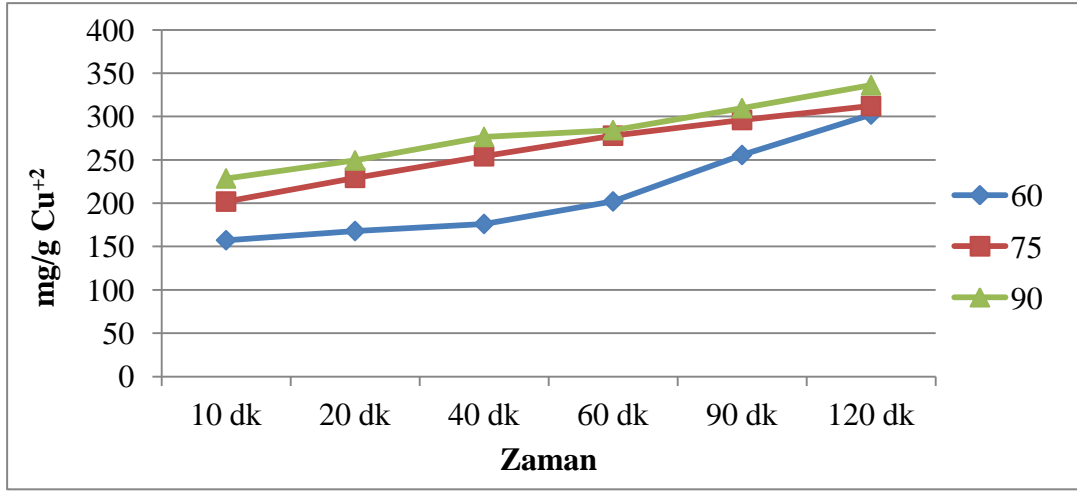
0,4M H_2SO_4 çözeltisi kullanılarak 1:200 sıvı/katı oranında, 60 °C, 75 °C, 90 °C'ta karıştırma süresinin Cu^{2+} geri kazanımı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Her sıcaklık için 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk için ayrı ayrı numuneler azırlanmıştır.

Hazırlanan numuneler julobo SW22 su banyosuna yerleştirilerek çalkalanmıştır. 10 dk, 20 dk, 40 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk çalkalama süresi sonunda su banyosundan alınan numuneler membran filtreden süzölmüştür. Süzölen numunelerde gerekli seyreltmeler yapılmış ve Atomik Absorpsiyon Spektrometre (AAS) ile numunelerin Cu^{2+} konsantrasyonları ölçölmüştür. Elde edilen sonuçlar çizelge 5.7'de verilmiştir.

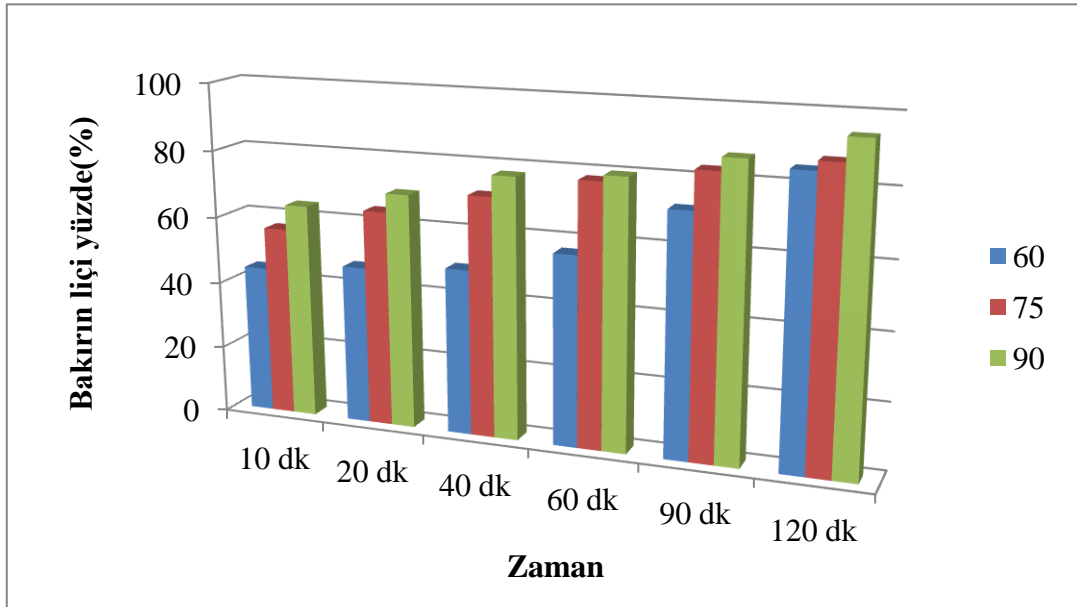
0.4 M HCl ile 1:200 sıvı/katı oranında Cu^{+2} 'nin çözünme oranı 60 °C'de 10 dk'da 157,35 mg/g, 20 dk'da 168 mg/g, 40 dk'da 176,1 mg/g, 60 dk'da 202,1 mg/g, 90 dk'da 255,7 mg/g ve 120 dk'da 302,35 mg/g olarak bulunmuştur. 75 °C'de Cu^{+2} 'nin çözünme oranı 10 dk'da 201,9 mg/g, 20 dk'da 229,35 mg/g, 40 dk'da 254,21 mg/g, 60 dk'da 277,95 mg/g, 90 dk'da 296,05 mg/g ve 120 dk'da 312,15 mg/g ve 90 °C'de Cu^{+2} 'nin çözünme oranı 10 dk'da 228,6 mg/g, 20 dk'da 249,4 mg/g, 40 dk'da 276,5 mg/g, 60 dk'da 284,4 mg/g, 90 dk'da 309,75 mg/g ve 120 dk'da 336,2 mg/g olarak bulunmuştur. Böylece zaman ve sıcaklık arttıkça Cu^{2+} 'nin sıvıya geçişinin arttığı görölmüştür (Şekil 5.9- Şekil 5.10).

Çizelge 5.7. 0.4M H₂SO₄ için Cu²⁺'nin özütlenmesi

Sıcaklık Zaman	60° (mg/g)	60° (%)	75° (mg/g)	75° (%)	90° (mg/g)	90° (%)
10 dk	157,35	44,17	201,9	56,67	228,6	64,17
20 dk	168	47,16	229,35	64,38	249,4	70,00
40 dk	176,1	49,43	254,21	71,38	276,5	77,61
60 dk	202,1	56,73	277,95	78,02	284,4	79,83
90 dk	255,7	71,78	296,05	83,10	309,75	86,95
120 dk	302,35	84,87	312,15	87,60	336,2	94,37



Şekil 5.9. 0,4M H₂SO₄ için Cu²⁺'nin özütlenmesi

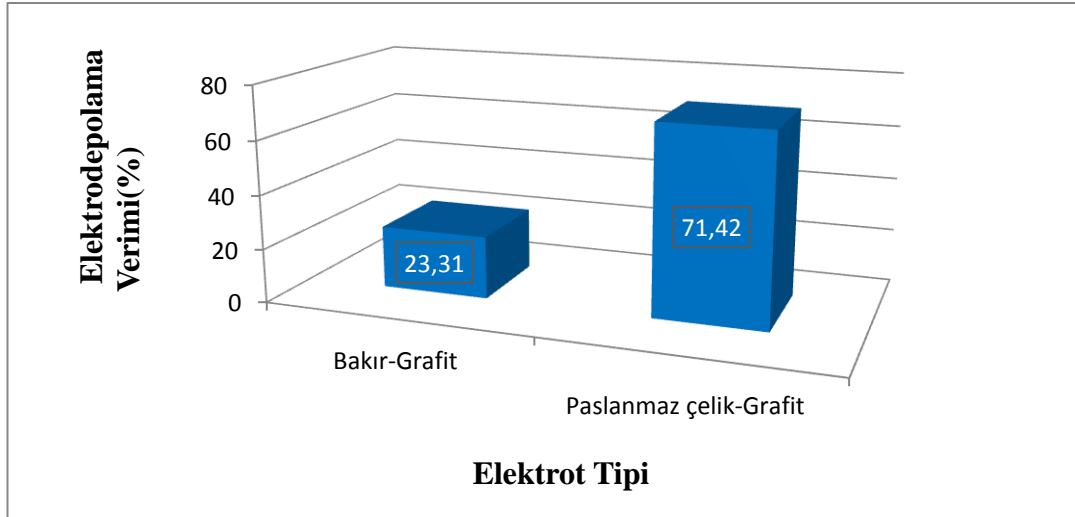


Şekil 5.10. 0,4M HCl için farklı zamanlarda ve farklı sıcaklıklarda Cu²⁺'nin özütlenme yüzdesi

5.5 Özütlenen Elektroliz Atığının Elektrodopolanmasında Kullanılan Elektrot Çiftlerinin Karşılaştırılması

Bakır kaplama tesisinden elde edilen atıksuyun H_2SO_4 ile özütlenmesi sonrasında elektrodopolama yöntemi ile arıtılmasında grafit anot- bakır katot, grafit anot-paslanmaz çelik katot, elektrot çiftleri kullanılmıştır. Grafit anot- bakır katot ile akım 0,5 A'de, voltaj ise 0,8 V'da 90 dk süreyle elektroliz uygulandığında Cu^{2+} elektrodopolama verimi % 23,31 olarak, grafit anot-paslanmaz çelik katot ile tekrar akım 0,5 A'de, voltaj ise 0,8 V'da 90 dk süreyle elektroliz uygulandığında Cu^{2+} elektrodopolama verimi % 70,32 olarak bulunmuştur.

Bulunan sonuçlar incelendiğinde (Şekil 5.11) grafit anot-paslanmaz çelik katot ile akım 0,5 A'de, voltaj ise 0,8 V'da 90 dk elektroliz süresi sonunda Cu^{2+} elektrodopolama verimi daha yüksek olduğu için grafit anot-paslanmaz çelik katotun daha uygun olduğu görülmüştür.



Şekil 5.11. Elektrot tiplerinin elektrodopolama verimine göre karşılaştırılması

5.6 0,4 M HCl ve 0,4M H_2SO_4 için Elektrodopolama

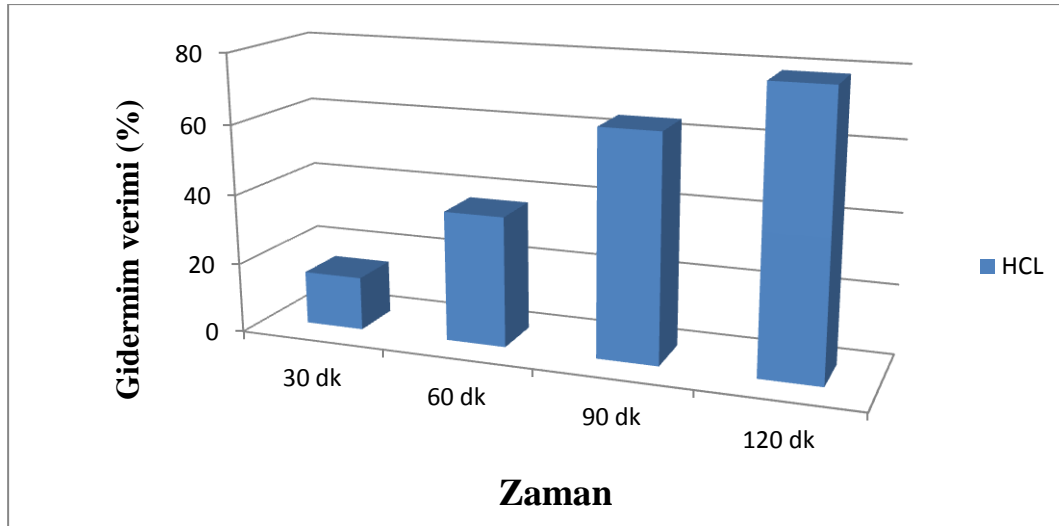
5.6.1 0,4M HCl için elektrodopolama

Bu bölümde 0,4M HCl kullanılarak 90 °C'de 120 dk özütlenme sonrasında elde edilen çözelti elektrodopolama haznesine konulmuştur. Elektrotlar (grafit anot-paslanmaz çelik katot) 1cm aralıklarla elektrolite tamamen batmış durumda yerleştirilmiştir. Elektrodopolama işlemi akım 0,5 A, voltaj ise 0,8 V'da gerçekleştirilmiştir.

Elektrodepolama işlemi sırasında 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk numuneler alınmıştır. Elektrodepolama işleminden sonra gerekli seyreltmeler yapılarak Cu^{2+} konsantrasyonu ölçülmüştür. Elektrodepolama öncesi 0.4M HCl ile 90 °C'de 120 dk özütlenen asit çözeltisinde Cu^{2+} konsantrasyonu 1747 mg/L olarak ölçülmüştür. 30 dk, 60 dk, 90dk ve 120 dk elektrodepolama sonrasında Cu^{2+} konsantrasyonları ise 1479,75 mg/L, 1097 mg/L, 628 mg/L ve 372,25 mg/L olarak ölçülmüştür(çizelge 5.8). 0,4M HCl için 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk elektrodepolama sonrasında Cu^{2+} geri kazanım verimleri sırasıyla % 15,30, % 37,21, % 64,05 ve % 78,69 olarak bulunmuştur. Elektrodepolama süresi artırıldıkça elektrodepolama veriminin de süreyle orantılı olarak arttığı görülmüştür (Şekil 5.12).

Çizelge 5.8. 0.4M HCl için elektrodepolama

	Cu^{2+} Konsantrasyonu (mg/L)	Cu^{2+} Elektrodepolama Yüzdesi (%)
Elektrodepolama öncesi	1747	0
30 dk Elektrodepolama sonrası	1479,75	15,30
60 dk Elektrodepolama sonrası	1097	37,21
90 dk Elektrodepolama sonrası	628	64,05
120 dk Elektrodepolama sonrası	372,25	78,69



Şekil 5.12. 0,4M HCl için elektrodepolama verim

5.6.2 0,4M H₂SO₄ için elektrodepolama

Bu bölümde 0,4M H₂SO₄ kullanılarak 90 °C'de 120 dk özütleme sonrasında elde edilen çözelti elektrodepolama haznesine konulmuştur.

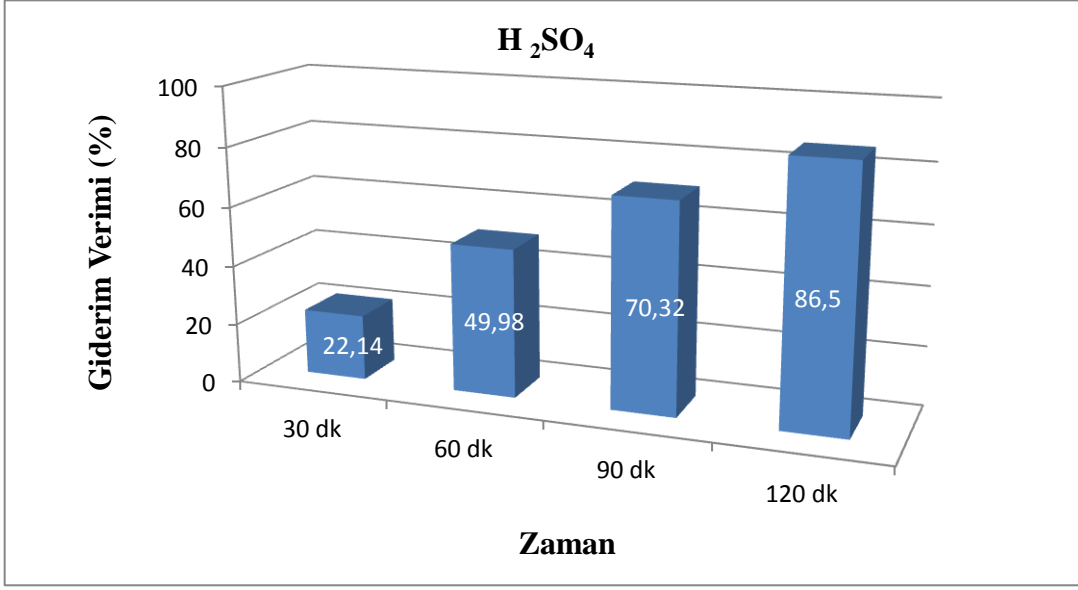
Elektrotlar (grafit anot-paslanmaz çelik katot) 1 cm aralıklarla yerleştirilmiştir ve tamamen elektrolite batmış durumdadır. Elektrodepolama işlemi akım 0,5 A, voltaj ise 0.8 V'ta gerçekleştirilmiştir. Elektrodepolama işlemi sırasında 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk numuneler alınmıştır. Elektrodepolama işleminden sonra gerekli seyreltmeler yapılarak Cu⁺² konsantrasyonu ölçülmüştür. Elektrodepolama öncesi 0,4M H₂SO₄ ile 90 °C'de 120 dk özütlenen asit çözeltisinde Cu²⁺ konsantrasyonu 1646,5 mg/L olarak ölçülmüştür.

30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk elektrodepolama sonrasında Cu²⁺ konsantrasyonları ise 1282 mg/L, 823,5 mg/L, 488,75 mg/L ve 222 mg/L olarak ölçülmüştür (Çizelge 5.9).

0,4M H₂SO₄ için 30 dk, 60 dk, 90 dk ve 120 dk elektrodepolama sonrasında Cu⁺² geri kazanım verimleri sırasıyla % 22,14, % 49,98, % 70,32 ve % 86,5 olarak bulunmuştur. Elektrodepolama süresi artırıldıkça elektrodepolama veriminde süreyle orantılı olarak arttığı görülmüştür (Şekil 5.13).

Çizelge 5.9. 0.4M H₂SO₄ için elektrodepolama verimi

	Cu ⁺² Konsantrasyonu (mg/L)	Cu ⁺² Elektrodepolama Yüzdesi (%)
Elektrodepolama öncesi	1646,5	0
30 dk Elektrodepolama sonrası	1282	22,14
60 dk Elektrodepolama sonrası	823,5	49,98
90 dk Elektrodepolama sonrası	488,75	70,32
120 dk Elektrodepolama sonrası	222	86,5



Şekil 5.13. 0,4M H₂SO₄ için elektrodepolama verimi

5.7 Atığın Toplam Metal İçeriğinin Asit Türlerine Göre Özütlenmesinin ve Elektrodepolanmasının İncelenmesi

Bu bölümde 0,4M HCl ve 0,4M H₂SO₄ için belirlenen optimum koşullarda özütleme sonrasında elde edilen numuneler ve kral suyu (aqua regia) ve EPA yöntemine göre sindirimleri yapılan atık numuneleri ICP-OES ile analiz ettirilmiştir.

Cu²⁺ miktarları kral suyu yöntemine göre 357,90 mg/g, EPA yöntemine göre 263,79 mg/g ve 241,1 mg/g olarak bulunmuştur (Çizelge 5.11). Kral suyu yöntemi ile çözeltiye daha fazla Cu²⁺ geçişi sağlanmıştır (Şekil 5.14). Hesaplamalar bu nedenle kral suyu yönteminde elde edilen sonuçlar üzerinden yapılmıştır (Çizelge 5.10).

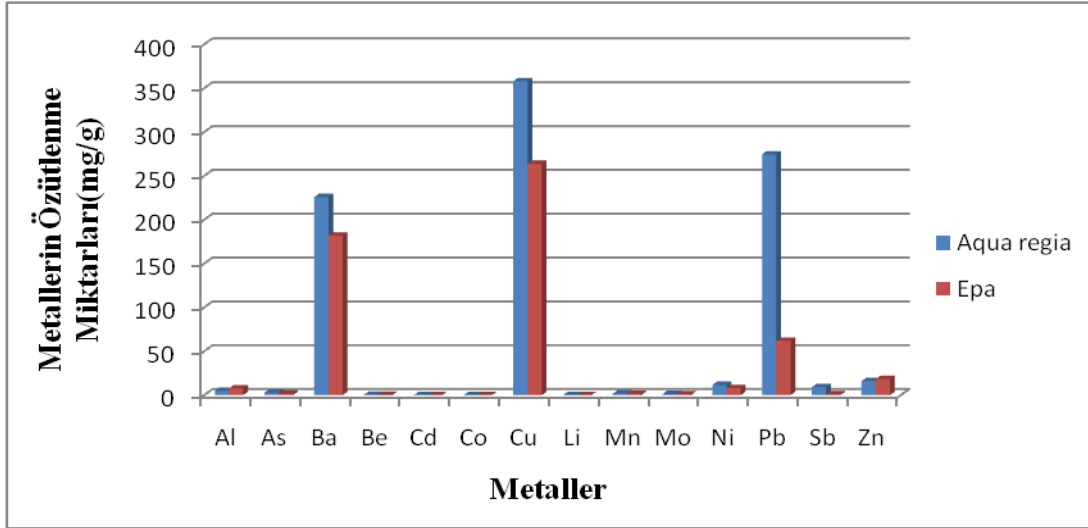
Çizelge 5.10'de daha verimli sonuçların elde edildiği kral suyu (aqua regia) yöntemine göre atığın içerisindeki metaller ve miktarları verilmiştir. Yöntemle Al 4,88 mg/g, Cu 357,9 mg/g, Ni 11,62 mg/g ve Zn 16,03 mg/g olarak bulunmuştur. Metallerden bor, bakır ve kurşunun geçişinin en fazla olduğu görülmüştür (Çizelge 5.15).

Çizelge 5.10: Kral suyu (aqua regia) yöntemine göre atığın içerisindeki metaller ve miktarları

Metaller	mg/g
Al	4,88
As	2,86
Ba	225,86
Be	0,42
Cd	-
Co	-
Cu	357,9
Li	-
Mn	1,76
Mo	1,24
Ni	11,62
Pb	274,5
Sb	9,13
Zn	16,03

Çizelge 5.11. EPA yöntemine göre atığın içerisindeki metaller ve miktarları

Metaller	mg/g
Al	7,74
As	1,53
Ba	181,89
Be	0,27
Cd	-
Co	-
Cu	263,79
Li	-
Mn	1,44
Mo	0,99
Ni	8,1
Pb	61,92
Sb	0,9
Zn	18,27



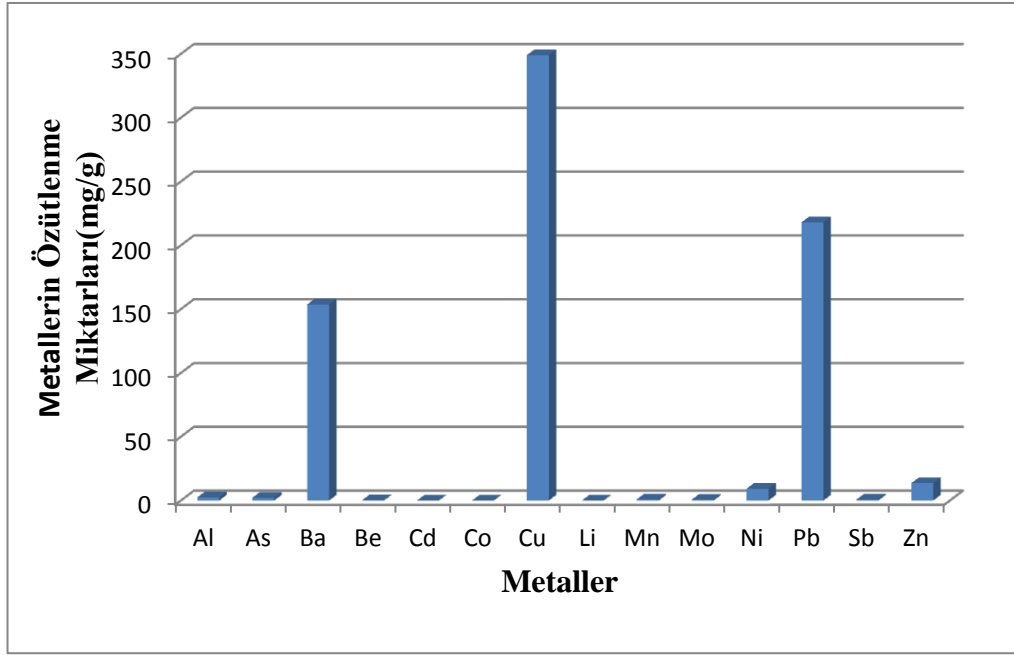
Şekil 5.14. Kral suyu (aqua regia) ve EPA yöntemine göre atığın içerisindeki metallerin özütlenmeleri

5.7.1 0,4M HCl ile elektroliz atığının özütlenmesi ve elektrodepolanması

Bu bölümde optimum koşulların sağlandığı 0,4M HCl ile 1:200 sıvı/katı oranında, 90 °C sıcaklıkta, 120 dk karıştırma süresinde elde edilen numune ve grafit anot-paslanmaz çelik katot kullanılarak, 0,5 A, 0.8 V'da 120 dk elektrodepolama sonrasında elde edilen numuneler ICP-OES ile analiz ettirilmiştir. Böylece atıktaki metallerin sıvıya geçişleri ve elektrodepolama yüzdeleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.12, Şekil 5.15, Çizelge 5.13). 0,4M HCl ile Cu^{2+} 'nin sıvıya geçiş oranı 349,10 mg/g olarak bulunmuştur (Çizelge 5.12). Elektrodepolama sonrasında Cu^{2+} 'nin elektrodepolama verimi % 74,94 olarak bulunmuştur (Şekil 5.16).

Çizelge 5.12. 0,4M HCL ile metallerin özütlenmeleri

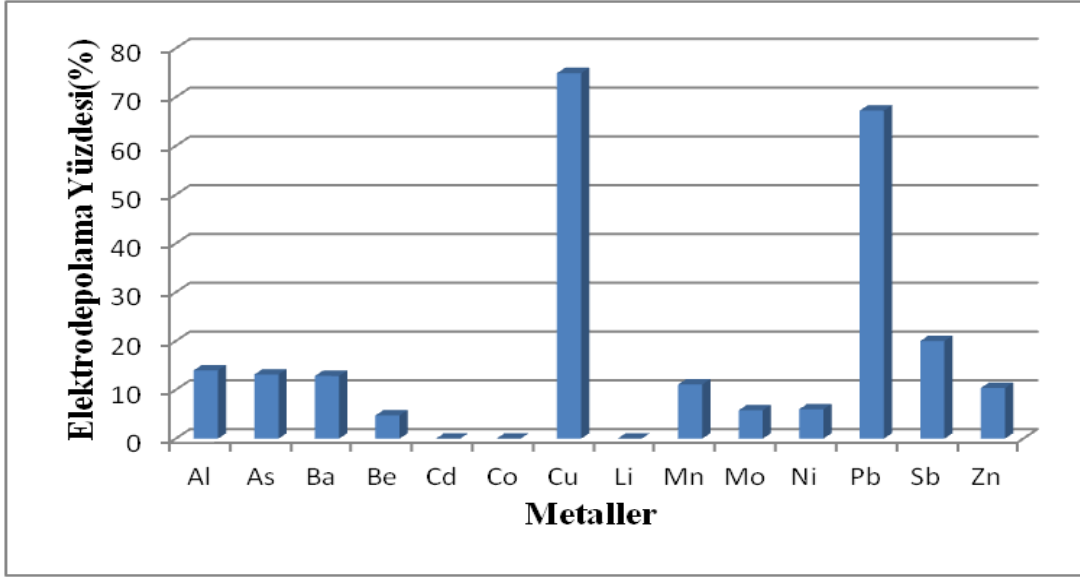
Metaller	mg/g
Al	2,5
As	2,13
Ba	153,70
Be	0,21
Cd	-
Co	-
Cu	349,10
Li	-
Mn	0,90
Mo	0,69
Ni	9,31
Pb	218,07
Sb	0,75
Zn	13,67



Şekil 5.15. 0,4 Molar HCl ile metallerin özütlenme miktarları (mg/g)

Çizelge 5.13. 0,4M HCl ile metallerin elektrodepolanması

Metaller	Elektrodepolama öncesi (mg/L)	Elektrodepolama sonrası (mg/L)	Elektrodepolama yüzdesi (%)
Al	12,5	10,75	14
As	10,65	9,25	13,15
Ba	768,5	669,75	12,85
Be	1,05	1	4,76
Cd	-	-	-
Co	-	-	-
Cu	1745,5	437,5	74,94
Li	-	-	-
Mn	4,5	4	11,11
Mo	34,5	3,25	5,80
Ni	46,55	43,75	6,02
Pb	1090,35	357	67,26
Sb	3,75	3	20
Zn	68,35	61,25	10,39



Şekil 5.16. 0,4M HCl ile metallerin elektrodepolama yüzdeleri

5.7.2 0,4M H₂SO₄ ile elektroliz atığının özütlenmesi ve elektrodepolanması

Bu bölümde optimum koşulların sağlandığı 0,4M H₂SO₄ ile 1:200 sıvı/katı oranında, 90 °C sıcaklıkta, 120 dk karıştırma süresinde elde edilen numune ve grafit anot-paslanmaz çelik katot kullanılarak, 0,5 A, 0,8 V'da 120 dk elektrodepolama sonrasında elde edilen numuneler ICP-OES ile analiz ettirilmiştir. Böylece atıktaki metallerin özütlenme miktarları ve elektrodepolama yüzdeleri hesaplanmıştır. 0,4M H₂SO₄ ile Cu²⁺'nin özütlenme miktarı 338,56 mg/g olarak bulunmuştur (Şekil 5.17-Çizelge 5.14).

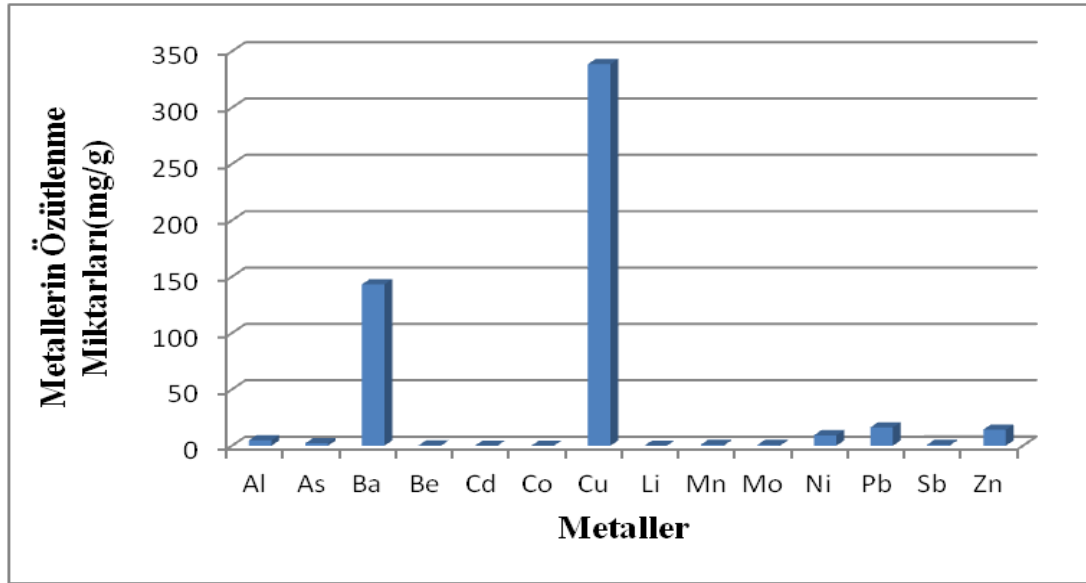
Elektrodepolama sonrasında Cu²⁺'nin elektrodepolama veriminin % 87,28 olduğu görülmüştür. Cu²⁺'nin özütlenmeleri 0,4M HCl ile 349.10 mg/g, 0,4M H₂SO₄ ile 338,56 mg/g olarak bulunmuştur. Ayrıca 0,4M H₂SO₄ kullanıldığında diğer metallerin özütlenme miktarlarının oldukça düşük seviyede olduğu görülmüştür.

Elektrodepolama işlemi uygulandığında 0,4M HCl ile 1:200 sıvı/katı oranında, 90 °C sıcaklıkta ve 120 dk karıştırma süresinde elde edilen numune ve grafit anot-paslanmaz çelik katot kullanılarak 0,5 A, 0,8 V'da elektrodepolama yüzdesi %74,94 olarak bulunurken, 0,4M H₂SO₄ ile aynı koşullarda elektrodepolama yüzdesi % 87,28 olarak bulunmuştur (Çizelge 5.13-Çizelge 5.15).

Görüldüğü üzere 0,4M HCl ile Cu²⁺'nin özütlenmesi daha verimli olmasına rağmen, elektrodepolama işlemi gerçekleştirildiğinde 0,4M H₂SO₄ ile daha yüksek elektrodepolama verimi sağlanmaktadır (Şekil 5.18).

Çizelge 5.14. 0,4M H₂SO₄ ile metallerin özütlenmeleri

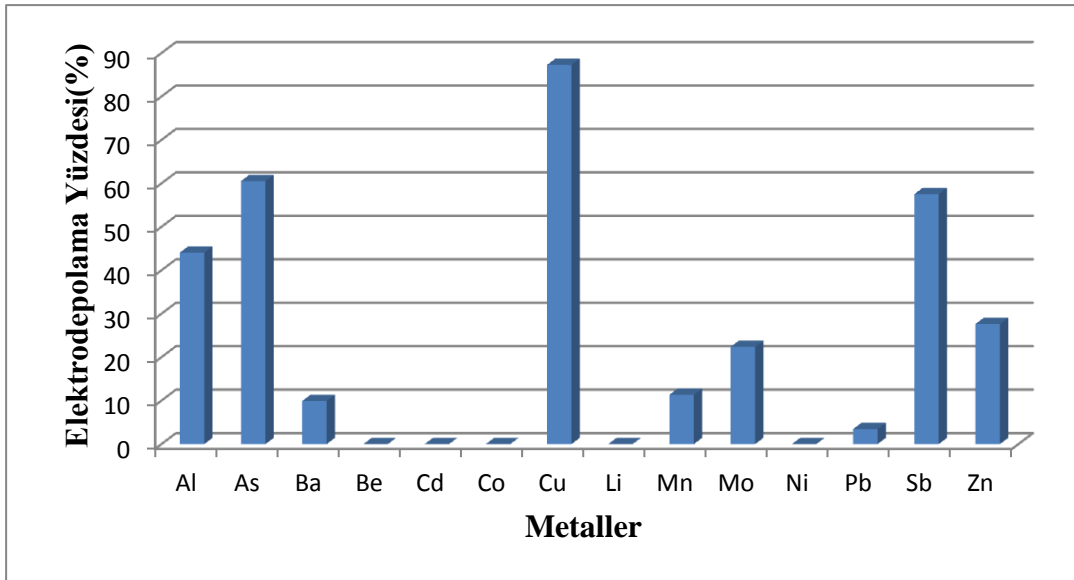
Metal	(mg/g)
Al	4,81
As	2,23
Ba	143,18
Be	0,16
Cd	-
Co	-
Cu	338,56
Li	-
Mn	0,88
Mo	0,67
Ni	9,22
Pb	16,21
Sb	0,73
Zn	14,25



Şekil 5.17. 0,4 Molar H₂SO₄ ile metallerin özütlenme miktarları (mg/g)

Çizelge 5.15. 0.4M H₂SO₄ ile metallerin elektrodepolanması

Metal	Elektrodepolma öncesi (mg/L)	Elektrodepolama sonrası (mg/L)	Elektrodepolama Yüzdesi (%)
Al	24,05	13,45	44,07
As	11,15	4,4	60,54
Ba	715,9	644,9	9,92
Be	0,8	0,8	0
Cd	-	-	0
Co	-	-	0
Cu	1692,8	215,25	87,28
Li	-	-	0
Mn	4,4	3,9	11,36
Mo	3,35	2,6	22,39
Ni	46,1	46,1	0
Pb	81,05	78,25	3,45
Sb	3,65	1,55	57,53
Zn	71,25	51,55	27,65



Şekil 5.18. 0,4M H₂SO₄ ile metallerin elektrodepolama yüzdeleri

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Ağır metal iyonları taşıdıkları teknolojik önem nedeniyle endüstrilerde yaygın olarak kullanılmakta ve bu endüstrilerden gelen atıksular genellikle birden fazla çeşit ağır metal iyonlarını bol miktarda içermektedir. Ağır metal kirliliği içeren atıksular BOİ değeri düşük, asidik, sudaya yaşayan ve bu suyu kullanan canlılar için oldukça zehirli etkiye sahip, inorganik karakterli sulardır. Bu tür kirleticileri içeren atıksuların kullanım amacı ve su standartlarına göre kontrolünün yapılması ve bu iyonların atıksudaki miktarlarının mutlaka istenen seviyelere düşürülmesi gerekmektedir. Ağır metal iyonlarının çevreyi olumsuz etkiledikleri bilinmektedir.

Bu çalışmada bakır sanayi elektroliz işleminde oluşan atık optimum koşullarda özütlenmiştir ve özütlenen sıvıdan grafit anot-paslanmaz çelik katot ve grafit anot-bakır elektrot çiftleri kullanılarak Cu^{2+} iyonlarının elektrodepolama yöntemi ile geri kazanımı incelenmiştir. Özütleme işleminin 0,4M HCl ile 1:200 sıvı/katı oranında, 90 °C sıcaklıkta, 120 dk karıştırma süresinde daha verimli olduğu bulunmuştur. Cu^{2+} iyonlarının elektrodepolama veriminin ise 0,4M H_2SO_4 ile, 1:200 sıvı/katı oranında, 90 °C sıcaklıkta, 120 dk karıştırma süresinde gerçekleştirilen özütleme çözeltilinde daha fazla olduğu bulunmuştur.

Sonuç olarak ağır metal gideriminde elektrodepolama yönteminin ucuz, etkili ve kolay bir alternatif olduğu görülmüştür.

KAYNAKLAR

- APPHA, AWWA, WEF, 1995. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 19th Edition, Washington.
- Brett, C.M.A, Brett., A.M.O., 1993. Electrochemistry principles, Methods and Applications, Oxford University press, Oxford.
- Büyükgüngör, H., 2003. Atık Su Arıtma Yöntemleri, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Büyükgüngör, H., 1999. Temel İşlemler Ders Kitabı , Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Samsun.
- Can, T., 2002. Alüminyum Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknolojisi Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Çevre Mühendisliği Anabilim Dalı, Kocaeli.
- Çubukçu, H. E., 1998. Krom(VI), Bakır(II), Demir(II) İyonlarının Tek ve Çok Bileşenli Metal Sistemlerinde *R. arrhizus*'la Biyosorpsiyonunun Sürekli Karıştırmalı Kaplarda İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Filiz, E., 2007. Doğal Kaynaklardan Elde Edilen Adsorbanlarla Sulardan Ağır Metal Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Freedman, B., 1995. Environmental Ecology, The Ecological Effects of Pollution, Disturbance and Other Stresses, Academic Press.
- Fu, F., Wang, Q., 2010. Removal of Heavy Metal İons From Wastewaters, Faculty of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, PR China, 407-408-409-410-417.
- Hamit, H., 2006. Bakır Endüstrisi, Yüksek Lisans Tezi, Mersin Üniversitesi, Kimyasal Teknolojiler, Mersin.
- Jha, M., Kumari, A., Choubey, P., Lee J., Kumar, V., Jeong, J., 2012. Leaching of Lead From Solder Material of Waste Printed Circuit Boards, 29-33.
- Kahvecioğlu, Ö., Kartal, G., Güven, A., Timur, S., 2004. Metallerin Çevresel Etkileri, TMMOB Metalurji Mühendisleri Odası Dergisi, No. 138, s. 64-71.
- Karabacakoğlu, B., 2001. Seyreltik Çözeltilerden Gümüş İyonlarının Uzaklaştırılmasında elektrodializinin Uygulanması, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.

- Karahan, İ.H., 2002. Elektrokimyasal depolama yoluyla elde edilen CuCo ve Cu-Co-Ni alaşım filmlerinin yapısal ve magnetorezistans özellikleri. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Kurniawan, T., Chan, G., Babel, S., 2006. Physico-Chemical Treatment Techniques For Wastewater Laden With Heavy Metals Department of Applied Biology and Chemical Technology and State Key Laboratory of Chinese Medicine and Molecular Pharmacology, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, PR China 83-93.
- Mutluay, H., 1996. Su Kimyası, Beta Basım, Yayın, Dağıtım A.Ş., İstanbul
- Novotny, V., 2003. Water Quality, Diffuse Pollution and Watershed Management, John Wiley&Sons, Inc.
- Özdemir, R., 2010. Elektrodepolama Yöntemi ile Elde Edilen ZnFe İnce Filmlerinin Elektriksel Özdirenç Özelliklerinin Sezgisel Yöntemler Yardımıyla İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kilis 7 Aralık Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kilis.
- Özer, A., Ekiz, H.İ., Özer, D., Kutsal, T. ve Çağlar, A., 1996. Kurşun (II) İyonlarının Kesikli Reaktörde *Rhizopus arrhizus*'a Adsorpsiyonu, Ekoloji ve Çevre Dergisi, 21- 27-31.
- Saltabaş, Ö., 1998. Ağır Metallerin Cansız Biyokütle ile Uzaklaştırılmasına Etki Eden Faktörler, Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Siegel, F. R., 2002. Environmental Geochemistry of Potential Toxic Metals, Verlag Berlin Heidelberg, New York.
- Sözbir, M., 2002. Demir Elektrotlar Kullanılarak Tekstil Atıksu ve Boyalarının Elektrokoagülasyon ile Arıtımı, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Gebze İleri Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Şengül, F., 1989. Endüstriyel Atıksuların Özellikleri ve Arıtılması, İzmir.
- Tölegenova, G., (2004). Ağır Metal İçerikli Atıksuların Elektrokoagülasyon ve Elektrodializ Yöntemleri ile Giderilmesi. Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze.
- Ucun, H., 2001. Sarı Çam (*Pinus sylvestris*) Kozalağı Biyoması Kullanılarak Atıksulardaki Ağır Metallerin Biyosorpsiyonu, Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Yalçuk, A., 1999. Sürekli Karıştırmalı Reaktörlerde *Rhizopus arrhizus* ile Çoklu Metal Karışımlarında Yarışmalı Biyosorpsiyonun İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Walsh F.C., 1993. A. First Course In Electrochemical Engineering, The Eletrosyntesis co. Inc., Newyork, 341 p.

EKLER

EK A: Kullanılan Kimyasal Maddeler

EK B: Kullanılan Malzemeler ve Cihazlar

EK C: Kalibrasyon grafiği

EK D: Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler

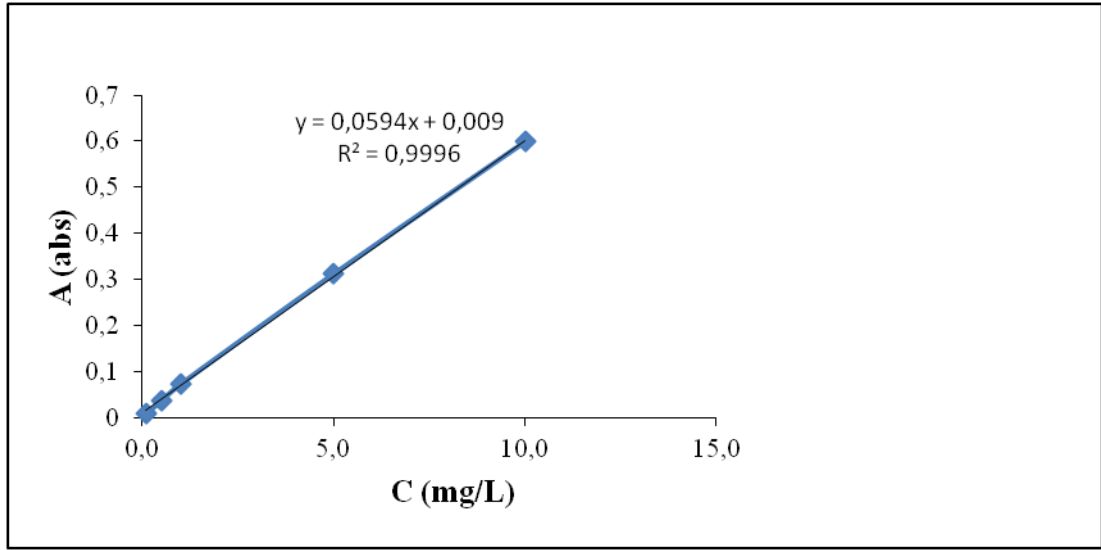
EK A**Çizelge A.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Markaları**

Kullanılan Kimyasal Maddeler	MARKA
Sülfürik Asit	Carlo Erba
Hidroklorik Asit	Carlo Erba
Nitrik Asit	Carlo Erba
Bakır sülfat pentahidrat	Merck
Hidrojen Peroksit	Merck

EK B**Çizelge B.1. Kullanılan Cihazlar ve Markaları**

Kullanılan Cihazlar	MARKA
Atomik Absorpsiyon Spektrofotometresi	UNICAM 929
pH Metre	InoLab WTW
Hassas Terazî	Precisa XB 220A
Güç Kaynağı	GW GPC-3060D
Buzdolabı	Arçelik
Fotoğraf Makinesi	Nokia
Çalkalayıcı	Nüve ST 402
Elek	Fritsch
Etüv	INC 95
Agua Regia Isıtıcı	Berghof Bhl-800

EK C



Şekil C.1: Bakır (Cu) analizi için kullanılan kalibrasyon grafiği

EK D

Hesaplamalar ve Kullanılan Eşitlikler

Molar derişimi

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

Burada;

M_1, M_2 = Çözelti molaritesi

V_1, V_2 = Çözelti hacmi

Asit Hacmi

$$V = \frac{N \cdot E}{\% \cdot d}$$

Burada;

V= Asit hacmi

N= Normalite

E= Eşdeğer gram sayısı

d= Yoğunluk

%=Asit yüzdesi

Asit Eşdeğer Gram Sayısı

$$E = \frac{M_A}{T_D}$$

Burada;

E= Eşdeğer gram sayısı

M_A =Molekül ağırlığı

T_D =Tesir değeri

Asit Normalitesi

$$N=M \cdot T_D$$

N=Normalite

M=Molarite

T_D =Tesir değeri

Özütleme yüzdesi

$$R = \frac{C}{C_0} * 100$$

Burada;

R=Özütleme yüzdesi

C_0 =Başlangıç konsantrasyonu

C=Denge konsantrasyonu

Elektrodepolama yüzdesi

$$R = \frac{C_0 - C}{C_0} * 100$$

Burada;

R=Elektrodepolama yüzdesi

C_0 =Başlangıç konsantrasyonu

C=Denge konsantrasyonu

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: Neşe GÜLTEN

Doğum Yeri ve Tarihi: Samsun 03/07/1986

Adres: Fevzi Çakmak Mah. Pirireis Caddesi Yunus Emre Apt. No:72 SAMSUN

E-Posta: nese_55_86@hotmail.com

Lisans: Atatürk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Çevre Mühendisliği

YüksekLisans: Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Çevre Ana Bilim Dalı